



Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri

Hakan ATES^{1,*}, Ersin BAHCECI²

¹*Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara*

²*Mustafa Kemal Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Hatay*

Başvuru: 04/05/2015 Kabul:25/05/2015

ÖZET

Bu makale nano malzeme üretimi için var olan genel yaklaşımları açıklanmanın yanı sıra özellikle nano parçacık ve nano tellerin üretiminde kullanılan yöntemler hakkında bir incelemeyi sunmaktadır. Çalışma, nano teknoloji ve nano malzemeleri tanımlamakta ve üretim teknikleri hakkında bilgi vermektedir.

Anahtar Kelimeler: Nano teknoloji, nano parçacık, nano tel, üretim yöntemleri

ABSTRACT

This paper presents the review of manufacturing processes for nanoparticle and nanowires as well as general manufacturing approaches for nanomaterials. It defines nanotechnology and nanomaterials, and gives information about manufacturing techniques.

Keywords: Nanotechnology, nanoparticles, nanowires, manufacturing process

1. GİRİŞ

Nano teknoloji, milyarda bir birimde atomlar ve moleküller seviyesinde (1 ila 100 nm aralığında) çalışarak, geliştirilmiş ve/veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapıların ortaya çıkarılmasıdır. Genelde malzeme özellikleri ve cihazların çalışma prensipleri geleneksel modelleme ve teorilere (100 nm'den büyük boyutlar temelindeki varsayımlar) dayanmaktadır. Ancak boyutlar 100 nm'nin altına indirildiğinde ise geleneksel teori ve modeller, ortaya çıkan özellikleri açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Nano malzemeler aynı malzemelerin büyük parçacıkları ile karşılaştırıldığında boyuta bağlı olarak üstün ve yeni özellikler sergilemektedir. Yeryüzünde fotokimyasal ürünler, volkanik ürünler ve egzoz dumanları gibi doğal olarak çok geniş bir yelpazede nano malzemeler veya parçacıklar bulunabilmektedir [1-5]. Nano teknoloji daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü, daha ucuz, daha hafif

ve daha küçük cihazlar geliştirmektedir. Minyatürleşme olarak tanımlanabilecek bu eğilim, birçok mühendislik çalışmasının temelini oluşturmaktadır. Minyatürleşme üretimde daha az malzeme, daha az enerji, daha ucuz ve kolay nakliye, daha çok fonksiyon ve kullanımda kolaylık olarak uygulamada kendini göstermektedir [3-7].

Öte yandan nano bilimin ve nano teknolojinin gelişmesine nano ölçekte ölçme ve inceleme yapabilen mikroskoplar ve bu boyutlarda işlemler yapabilmek için oluşturulan yöntemler önemli etki yapmıştır. Bunlar; Saçılma Yöntemleri, Taramalı Elektron Mikroskobu, Geçirimli Elektron Mikroskobu, Taramalı Sonda Mikroskobu, Taramalı Tünel Mikroskobu, Atomik Kuvvet Mikroskobu, Yakın Alan Taramalı Optik Mikroskop gibi yöntemlerdir [8].

Boyutları 1-100 nm aralığında olan tozlar veya parçacıklar olarak belirtilen nano parçacıklar nano

boyutlu malzemelerin ve nano teknolojinin temelini oluşturmaktadır [7]. Nano parçacıklar, sistemlerin fonksiyoneliğinde büyük bir gelişim sağlayan yeni nesil nano teknoloji ürünü malzemelerdir. Nano parçacıkların boyutları çok küçük olduğundan dolayı malzemelerin hacimsel yapılarına kıyasla dikkate değer ve bazı koşulların sağlanmasıyla üstün özellikler göstermektedirler. Örneğin nano yapının iletkenliği, o yapıya tek bir atom eklense bile değişebilmektedir. Benzer şekilde, nano ölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmekte; mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir. Yine yarıiletken olarak bilinen ve çağımızın en önemli malzemelerinden olan silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometreye yaklaşırken tel iletken bir karakter sergilemeye başlamaktadır [5,6, 8, 9].

Nano parçacıkların özelliklerinin bu denli üstün olmasında onların boyutlarının yanı sıra kontrol edilebilen şekillerinin ve morfolojilerinin de etkisi vardır. Kimyasal ajanlar olarak bilinen yüzey aktif maddelerin kullanılmasıyla yüzey ve ara yüzey özellikleri geliştirilebilir. Bu katkı ilaveleri ile parçacıkların yüzeyi şarj edilir ve parçacıklar arasında topaklaşma ve bir araya toplanmaya karşı bir denge sağlanır. Bir nano parçacığın oluşum evresi ve ömrü dikkate alınarak çok karmaşık kompozisyonlar bile kolaylıkla elde edilebilir [5, 10].

Nano teller ise çapları 1-100 nm ancak boyları mikronlar boyutunda da olabilen tellerdir. Birçok değişik malzemeden nano tel üretilebilir. Bunlara örnek olarak metal Ni, Pt, Au, yarı iletken Si, InP, GaN ve yalıtkanlara ise SiO₂, TiO₂ verilebilir. Nano teller elektronikte, opto-elektronikte (ışıkla etkileşen elektronik aletler), nano elektromekanik cihazlarda, ileri kompozitlerde ilave olarak, nano ölçekli nicelik cihazlarında metalik ara bağlantılar için, alan yayıcılar olarak ve biyo-moleküler nano sensörler için uç olarak oldukça önemli uygulamalarına sahiptir [7, 11,12].

2. ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Nano malzeme ve yapı üretilmesinde yukardan-aşağıya ve aşağıdan-yukarıya üretim olarak iki genel yaklaşım vardır [5,13-19]. Yukardan aşağıya olarak isimlendirilen ilk yaklaşımda bütün halindeki malzeme ile işleme başlanır ve malzeme küçük parçalara ayrılır. Bu ana yaklaşımda özel işleme ve kimyasal aşındırma teknikleriyle litografi, son derece kusursuz yüzey şekillendirmeye, mikroskobik elementlerin yapısal boyutları nanometre ölçeğine indirilir. Aşağıdan-yukarıya üretim yaklaşımında ise malzeme, atomların ve molekülerin kimyasal reaksiyonlarla boyutça büyümesi sonucu sentezlenerek elde edilir. Atomik ve moleküler elemanlar daha büyük sistemler, kümeler, organik örgüler, çok moleküllü yapılar ve sentezlenmiş makro-moleküller oluşturacak şekilde kontrollü olarak bir arada toplanması sağlanır [5, 13-15]. Şekil 3.1'de Nano parçacıkların üretim yöntemleri verilmiştir.



Şekil 3.1. Nano boyutta parçacık üretiminde kullanılan başlıca yöntemler.

Literatürde birçok malzemeden nano tel üretilmiştir. Tablo 3.1'de yüksek kalitede üretilen nano tel malzemeler ve yöntemleri gösterilmiştir [20].

Tablo 3.1. Literatürdeki bazı nano teller ve üretim yöntemleri [20].

Büyüyen malzeme türü	Büyütme tekniği	Referans	Büyüyen malzeme türü	Büyütme tekniği	Referans
ABO ₄ -type	Tabaka ^a	[21]	InAs	VLS ^d	[55]
Ag	DNA-tabaka, redox Tabaka, darbeli ECD ^b	[22] [23]	MgO	VLS ^d	[56]
Au	Tabaka, ECD ^b	[24, 25]	Mo	Adım dekorasyonu, ECD ^{b+} redox	[57]
Bi	Stres-kaynaklı Tabaka, buhar-faz Tabaka, ECD ^b Tabaka, basınçlı enjeksiyon	[26] [27] [28–30] [31–33]	Ni	Tabaka, ECD ^b	[30, 58, 59]
BiSb	Darbeli ECD ^b	[34]	Pb	Sıvı-faz ^f	[60]
Bi ₂ Te ₃	Tabaka, dc ECD ^b	[35]	PbSe	Sıvı-faz Nanokristallerin Kendinden Bağlanması ^g	[61] [62]
CdS	Sıvı-faz (Aktif yüzey), yeniden kristalleşme Tabaka, ac ECD ^b	[36] [37, 38]	Pd	Adım dekorasyonu, ECD ^b	[63]
CdSe	Sıvı-faz (Aktif yüzey), redoks Tabaka, ac ECD ^b	[39] [40, 41]	Se	Sıvı-faz yeniden kristalleşme Tabaka, basınçlı enjeksiyon	[64] [65]
Cu	Kimyasal depolama Tabaka, ECD ^b	[42] [43]	Si	VLS ^d Lazer-ablasyon VLS ^d Oksit-destekli Düşük-T VLS ^d	[66] [67] [68] [69]
Fe	Tabaka, ECD ^c Shadow Depolama	[44, 45] [46]	W	Buhar taşınımı	[70]
GaN	Tabaka, CVD ^c VLS ^d	[47, 48] [49, 50]	Zn	Tabaka, buhar-faz Tabaka, ECD ^b	[71] [72]
GaAs	Tabaka, sıvı/buhar OMCVD ^e	[51]	ZnO	VLS ^d Tabaka, ECD ^b	[73] [72, 74]
Ge	Yüksek-T, yüksek-P Sıvı-faz, redox VLS ^d Oksit-destekli	[52] [53] [54]	^a Tabaka sentezleme ^b Elektro Kimyasal Depolama (ECD) ^c Kimyasal Buhar Depolama (CVD) ^d Buhar-Sıvı-Kadı (VLS) büyüme ^e Organometalik Kimyasal Buhar Depolama (OMCVD) ^f Sıvı Faz Sentezleme ^g Nanokristallerin Kendinden Bağlanması (Sıvı faz içinde)		

2.1. Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımı

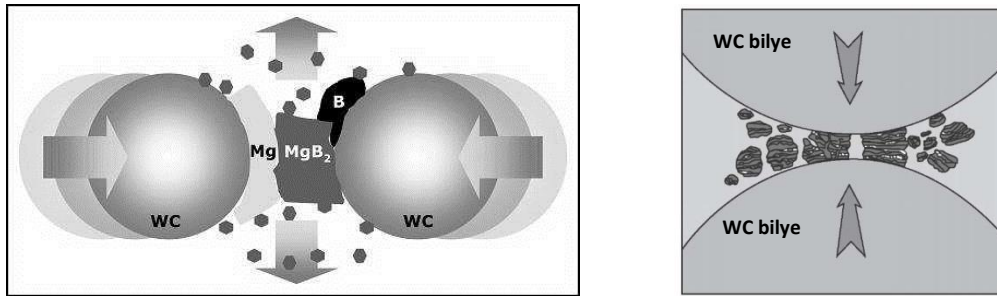
Yukarıdan-aşağıya yaklaşımı, makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano yapıların fabrikasyonu ve imal edilmesi yöntemlerini ifade eder. Hacimsel malzemelerden nano parçacık üretirken birçok yöntemden faydalanılır. Bu yaklaşımdaki yöntemler yüksek enerjili bilyeli öğütme, mekano-kimyasal işlemler, dağlama, elektro patlatma, sonikasyon, püskürtme ve lazer ablasyonu, litografi (baskı), kimyasal, ısı ve doğal yöntemleridir [8, 75]. Bu tekniklerde kütsel malzeme ele alınır, ardından şekillendirilerek, yapısı oluşturularak ve yeniden düzenlenerek istenilen ürüne dönüştürülür. Daha küçük yapılar üretilme talebi temel olarak, gelecek nesil bileşenlerde nano elektronik alanında cihazlar yapmak için çeşitli µm teknoloji işlemlerinin geliştirildiği mikro elektronik alanına uyabilmektir. Bir diğer önemli yukarıdan-aşağıya üretim yaklaşımı, özellikle de optik alanına yönelik, mekanik ya da plazma işlemiyle gerçekleştirilen son derece hassas bileşenlerin yüzey şekillendirilmesidir. Litografi, nano bileşenlerde çok küçük parça boyutları elde etmek için kullanılan anahtar teknolojidir. Farklı fiziksel ilkelere dayalı olan ve çözünürlük, hız, kalıptan çıkarma ve transfer adımlarıyla ilgili olarak, farklı özellikleri olan çeşitli litografi metotları bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak, ışın litografi teknikleri (optik, x-ray, iyon ışın ya da elektron) ya da yumuşak litografi teknikleri (baskı

yapma, damgalama, kalıp ve kabartma hazırlama) verilebilir [13, 14].

Günümüzde mikro elektronik alanında en fazla kullanılan teknoloji olan optik litografi tekniği, bir direncin maskelenerek fotokimyasal yolla kalıplanmasına ve ardından da maruz bırakılmış bölgelerin kimyasal yolla oyulmasına dayanmaktadır. Optik litografinin, ultraviyole dalga boyu olan gereçler kullanılarak, 100 nm'den de küçük olan boyutlara da uygulanabileceği tahmin edilmektedir. Parça boyutlarının 50 nm ve altına düşmesi için daha da gelişmiş litografi teknikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır [13,14]. Bu işlemler genelde soy atmosferde ya da vakum ortamında gerçekleştirilir. Nano parçacıklar işlemlerden hemen sonra reaksiyona girip yığılabılır. Eğer ortamda herhangi bir reaktif gaz bulunursa ek reaksiyonlar da oluşabilir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımına dayalı yöntemlerden bazıları aşağıda daha ayrıntılı olarak verilmektedir [5, 75].

Mekanik aşındırma

Mekanik öğütücülerle boyut küçültme işleminin temelinde numuneye, öğütücü ortam ve numune arasındaki çarpışmalar sonucu enerji uygulamasına dayanır. Şekil 3.2'de öğütücü ve içindeki işlemler verilmiştir [76].



Şekil 3.2. Mekanik aşındırma ile parçacıkların küçültülmesi [77, 78].

Şekil 3.2'deki model çarpışma modelini göstermektedir ve görüldüğü gibi parçacıklar iki çarpışan bilye arasında kalmaktadır. Öğütücü ortamda yoğun toz bulutu, bilyeler ve toz parçacıkları bulunmaktadır. Tozların bilyeler arasında sıkışmasında ilk aşama yeniden düzenlenme ve yığın oluşturmadır. Parçacıkların birinden diğerine doğru en az deformasyon ve kırılma ile kaymasıyla ince ve düzensiz parçacıklar oluşur. Sıkışmanın ikinci aşamasında ise parçacıkların elastik ve plastik deformasyona uğraması söz konusudur. Bu aşamada metalik sistemlerde soğuk kaynama görülür. Üçüncü aşamada ise parçacıkların daha fazla deformasyona uğraması ya da parçalara ayrılmasıyla kırılmalar gözlenir [5, 76]. Öğütme işlemi sonucunda meydana gelen tozlardan, çeşitli nano boyuttaki malzemeler oluşur. Üretilen tozların içinden nano

boyuttakileri ayırmak gerekir. Öğütme yöntemleri ile 20 nm'ye kadar parçacıklar elde edilmektedir [8].

Elektro patlama

Bu yöntemin temel prensibi, soy ya da reaktif gaz ortamında, çok yüksek sıcaklıkta ve çok kısa zamanda, ince metal tel içinde çok yüksek akım oluşturmaya dayanır. Bu şekilde tel plazma haline geçer ve çok yüksek alanların oluşumuyla sıkışır. Çok yüksek akımların oluşmasıyla tel 20.000–30.000 °C dereceye ısınır ve bu sıcaklıklarda telin direnci neredeyse sonsuz olur ve akımın akışı kesilir. Bu noktada elektromanyetik alan kaybolur ve aşırı ısınmış metal plazma, süpersonik hızla genişlerken, etrafındaki iyonize olmuş gaz ortamında şok dalgası oluşturur. 106–108 °C derece/saniye olan bu hızlı soğuma, farklı yarı kararlı

yapıların dengelenmesi için ideal koşulları sağlar. Bu yöntemle, metal tellerden 100 nm boyutunda metalik tozlar elde edilebilir. Elde edilen tozlara diğer yöntemlerle elde edilen tozlara kıyasla daha büyük kimyasal ve metalürjik reaktiviteye sahiptir. Bunlara ek olarak iç gerilmeleri ve yüzey enerjileri daha fazladır ve böylece mikron altı küresel yapılara dönüşebilirler. Tanecikli yapılara dönüştüklerinde ve geçiş sıcaklığına ısıtıldıklarında, ısı vererek kendi kendilerine sinterlenebilirler [5, 79, 80].

Dağlama

Bu yöntem özellikle mikro-elektromekanik sistemlerde kullanılan başlıca yöntemlerden biridir. Düz yüzeyler üzerinde dağlama yöntemiyle düzenli, nanometre boyutunda yapılar oluşturulabilir. Maske kullanılmadan elektrokimyasal ve foto elektrokimyasal dağlama yöntemiyle istenen nano boyutta yapılar elde edilebilir. Dağlamada kuvvetli asitlerden faydalanılır. Örnek olarak, hidroflorik asit gibi asitler elektrolit olarak kullanılarak, kristalin silikon levha üzerinde dağlama ile gözenekli yapıda silikon tabakalar oluşturulabilir [80-82]. Kütle silikon dağıtılması ve 1, 1.67, 2.15 ve 2.9 nm ebatlarına sentezlenmesi için prosedür Nayfeh tarafından geliştirilmiştir. Özellikle nano tıp, opto elektronik ve elektronik alanları başta olmak üzere bu yöntemle üretilen nano parçacıklar oldukça yaygın uygulama alanı bulmuştur [82-86].

Si esaslı nano tel üretiminde de elektrokimyasal dağlama da kullanılmaktadır. Nano teller doğal olarak oluşmazlar, bir Si tabaka üzerine Au nano parçacıklar yerleştirilirler ve buldukları odacığa SiH₄ gazı gönderilir. Nano parçacık eriyene veya yumuşayana kadar tabaka ısıtılır. Doyuma ulaşıldığında Si erir ve nano parçacıktan dışa doğru büyür. Tel boyu sialen gazı kapatılarak veya diğer tarafa başka bir Si tabaka konarak ayarlanır. Kimyasal dağlama işlemi Gümüş/HF banyosunda yapılır ve kalıntı gümüşler asit içinde bekletme ile kaldırılır. Çapları birkaç nm den 200 nm'ye, boyları onlarca µm'ye, birbirleri arasındaki ortalama boşluklar ~1µm ve yoğunlukları ~ 10⁸ / cm² olan nano teller elde edilmektedir [82].

Isıl yöntem

Yukarıdan-aşağıya imalat yöntemlerinde, ilaveten belirlenmiş sıcaklık değerleri uygulanırsa izlenen yöntemle ısı yöntem denir. Buradaki ısıtma, klasik ısı işlemler olup, lazerle ısıtma gibi yüksek enerji yöntemlerini bu yöntemden ayırmak gerekir [8].

Dönen soğuk yüzeyde katılaştırma yöntemi

Bu yöntemde ergitilen malzeme bir nozul vasıtasıyla dönen soğuk bir yüzeye püskürtülür. Bu işlemde yüksek hızlarda püskürtme ile malzeme küçük boyutlara inerken, dönen yüzeyde de ani soğuma ile katılma meydana gelmiş olur. Yüzey üzerinde yoğunlaşan bu malzeme nano boyuttadır [7].

Gaz atomizasyonu

Bu yöntemde yüksek hızlardaki asal gaz, metal ergiyük hüzmesine püskürtülür. Meydana gelen çarpışma sonucu nano boyutta metal parçacıkları oluşur. Katılma sonucu nano boyutta taneciklerden oluşan toz elde edilir [8, 87].

Yüksek enerji yöntemi

Yüksek akım arkı, lazer ve güneş enerjisi altında buharlaştırmada, sırasıyla yüksek elektrik akımı, monokromatik radyasyon ve güneş radyasyonu katı bir plakaya yönlendirilerek nano parçacıklar elde edilir. Deneysel olarak karbon nano tüpler bu yöntemle elde edilebilmektedir. Bu işlemlerde katalitik demir, molibden veya krom parçaları içeren plaka üzerindeki grafitten karbon nano tüpler meydana gelir. Yöntemde ayna sistemlerinden yararlanılarak güneş enerjisinden yaklaşık olarak 3000-4000°C civarında sıcaklık sağlanabilmektedir [8].

Litografi, aşırı ultraviyole litografi (EUV)

Yeni nesil mikro elektronik endüstrisi için bu yöntemin geliştirilmesi endüstriyel şirket birlikleri ve kamu fon programları tarafından yoğun olarak desteklenmektedir. 13 nm'de EUV litografisi, 45 nm ve altında parça boyutu elde edilmesini sağlamaktadır. Bu işleme ait tüm adımların genel durumunu kritik oranda geliştirmek için, akademik ve endüstriyel alanlarda daha yoğun araştırma çabalarının hızlanması şarttır [13-14].

Yumuşak litografi (desenleme), nano-damgalama

Nano damgalama gibi yumuşak litografi teknikleri, laboratuvarlarda uygulanabilen en ucuz ve en hızlı nano litografi tekniklerindedir. Elastomerdan oluşan damga, tabaka üzerine baskı yapıldığında, kendiliğinden düzlenebilen tek bir katman oluşturabilen bir mürekkeple kaplanır. Bu tek katman daha sonra, oyma ya da yüzey reaksiyonu gibi sonraki işlemlerde maske işlevi görmektedir. Damganın kendisi, bir kalıptan litografiyle şekillendirilerek dökülmektedir ve elektron-ışınlarıyla oyma gibi yüksek-çözünürlük teknikleri kullanılarak, 10 nm kadar küçük boyutlarda parçalara sahip olabilmektedir [13, 14].

2.2. Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımı

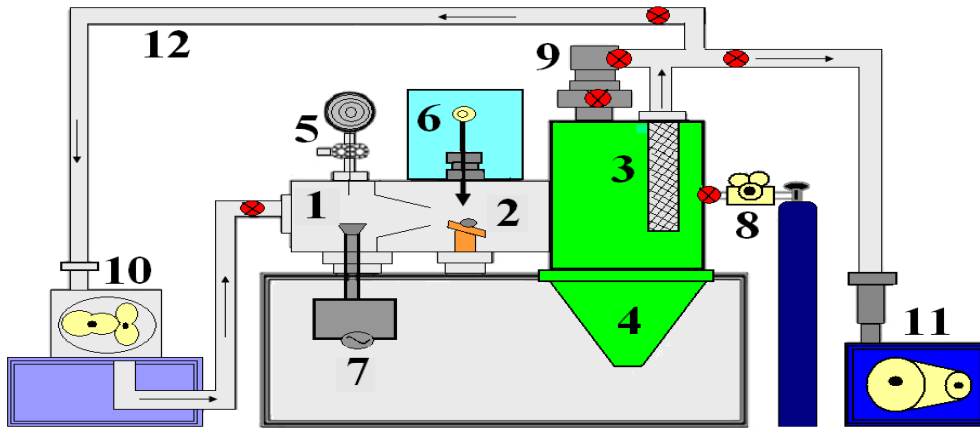
Nano teknoloji 'deki üretimlerde aşağıdan yukarıya imalat atomları ve molekülleri tek tek işleyip bir nano yapı meydana getirmektir. Kainattaki doğal nano boyutlardaki işleyişler de hep bu şekilde aşağıdan yukarıya imalat yöntemi ile meydana gelmiştir. Dolayısıyla aşağıdan-yukarıya üretim yöntemleri genellikle organik malzemelerde görülür. Kimya ve biyoloji dünyasına ait faaliyetlerdir. Doğal sistemlerdeki özelliklere bakıldığında kendi kendini yenileme, en iyi üretim ortamlarında meydana gelme gibi durumlar aşağıdan-yukarıya yöntemlerinde görülmektedir. İlk bakışta aşağıdan-yukarıya yöntemi daha çok biyonano'yu ilgilendiriyor gibi dursa da, genel olarak nano malzeme üretiminde de önemli bir yöntemdir. Bu üretim yönteminde maddenin içinde

bulduğu faz hali önem kazanmaktadır. Nano parçacıkların atomlardan oluşması kimyasal bir işlemdir ve başlangıç malzemesi olarak çözeltilerden faydalanılır [5, 8,79]. Büyük ölçüde nano kimyaya dayanır [87-89].

Nano yapıdaki katmanlar ya da kümeleri oluşturmak üzere gaz veya sıvı fazda ya da vakumda uygulanabilecek, kendiliğinden düzenlenmeye dayalı çok sayıda teknik geliştirilmiştir. Ana yöntemlerden bazıları Kendiliğinden-Düzenlenmiş Tekli-Katmanlar (KDTK), Yaş Kimyasal Sentez ve Gaz Fazda ya da Vakumda Biriktirme teknikleridir [13, 14, 20, 90]. Bu genel tekniklerin alt başlıkları ise sol-jel, kimyasal buhar depolama, plazma ya da alev sentezi, lazer piroлиз, atomik ya da moleküler yoğunlaşma olarak ifade edilmektedir [5, 11, 20, 79].

Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi

Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi esnekliği ve kontrollü bir şekilde malzeme üretimi sağlayabildiği için oldukça popüler bir nano parçacık üretim yöntemidir. Yöntemin çalışma prensibi, başlangıç malzemesinin temiz helyum atmosferinde buharlaştırılıp helyum atmosferinde oluşan buharın soğutulmasına dayanır. Bu işlemi atomların yoğunlaşarak nano parçacıklara dönüşmesi izler ve oluşan nano parçacıklar konveksiyonel taşınarak toplayıcıda birikir. Konveksiyon akımları (soy gaz ile ısınan, soğuk parmak ile soğuyan) yoğunlaşmış küçük parçacıkları toplama kabına taşır. Birikenler kazanarak sıkıştırma cihazına gönderilir. Üretilen parçacıkların boyutu 1–100 nm arasındadır ve gaz basıncı ayarlanarak bu büyüklükler kontrol altına alınabilir. Daha sonra toplanan parçacıklar istenirse sinterlenerek katı nano malzeme elde edilir [8]. Sistem şematik olarak Şekil 3.3'te verilmiştir. Sistemi ve ürünün karakteristik özelliklerini etkileyen başlıca parametreler gaz basıncı, asal gazın tipi, sıcaklık ve gaz akış hızıdır [5, 91].



Şekil 3.3. Asal gaz yönteminin şematik olarak gösterimi; (1) buharlaşma kayıkçığı, (2) lazer ablyasyon hedefi, (3) paslanmaz çelik filtre, (4) parçacıkların toplanması için huni, (5) tel besleme ünitesi, (6) lazer kaynağı, (7) güç kaynağı, (8) asal gaz silindiri, (9) turbo pompa, (10) havalandırma kaynağı, (11) mekanik pompa ve (12) gaz dolaşım hattı [5, 92].

Şekilde görülen sistemin çalışması şu şekildedir; öncelikle gereken buharlaşma sıcaklığı kaynaktan karşılanır, tel formundaki malzeme dirençle ısıtılan ısıtma kayıkçığına doğru beslenir. Kayıkçığa değen tel ergir ve buharlaşır. Buharlaşan metal havalandırma kaynağından sisteme gönderilen taşıyıcı gaz yardımıyla kaynaktan uzaklaştırılır. Genelde taşıyıcı gaz olarak diğer asal gazlara oranla daha yüksek termal iletkenliğe sahip olduğundan dolayı helyum tercih edilir. Bu teknikte tane büyüme süreci çekirdekleşme, koagülasyon ve aglomerasyon gibi üç aşamadan meydana gelir. Bu aşamalar kaynaktan filtrelere kadar olan sistemin farklı bölgelerinde görülür. Buharlaşmanın gerçekleşmesiyle birlikte sıcak buharlaştırıcı üzerinde çekirdekleşme ve büyüme başlar.

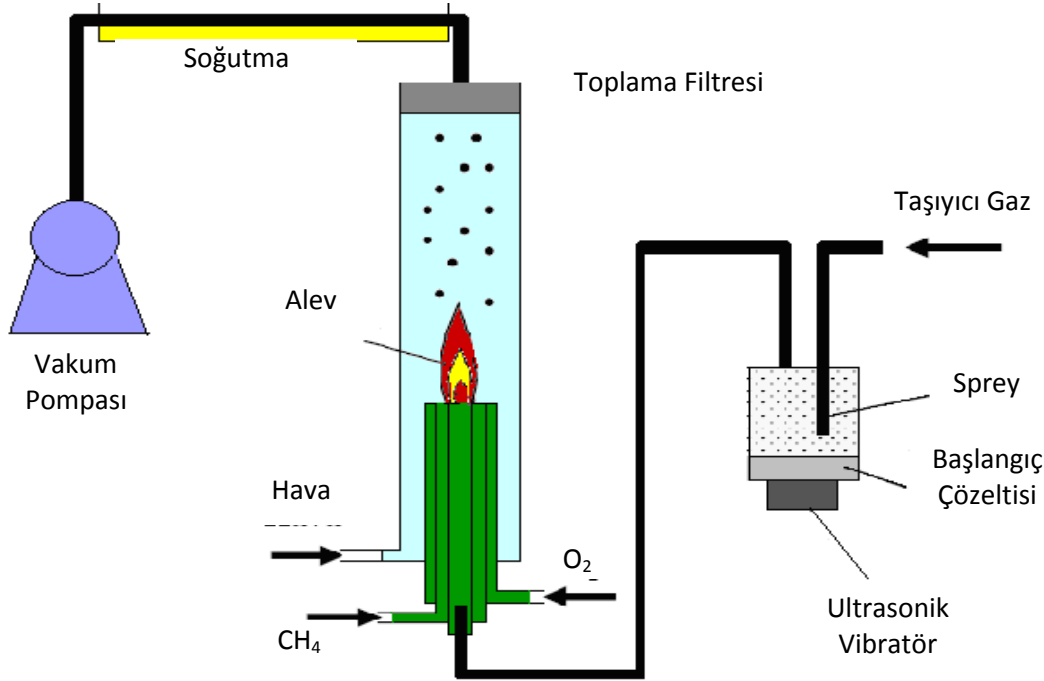
Daha sonra parçacıkların çarpışması ve birleşmeleri sonucunda da iri taneler oluşur [5, 91, 93].

Alev sentezi

Alev sentezi diğer nano parçacıkların üretim yöntemlerine kıyasla oldukça az enerjiye ihtiyaç duyar ve üretim maliyeti oldukça düşüktür. Kullanılan yakıtın bir kısmı ısıtıcı kaynağı olarak kullanılırken, artan kısmı reaktant olarak kullanılır. Aynı zamanda alev sentezinde kullanılan reaktör diğer reaktör ve fırınlara göre geometrik olarak çok yönlüdür. Sistem oldukça karışık bir kimyasal reaksiyon akışı göstermektedir ve birçok parametrenin kontrol edilmesi gerekir. Bunlar sıcaklık, kimyasal ortam ve zamandır [5, 94]. Bu parametrelerin kontrolünü sağlamak için yakıtın cinsi ve oksidanın akış

hızı değiştirilir. Parçacık boyutu ise büyük oranda öncü çözeltisinin konsantrasyonuna bağlıdır. Çoklu bileşen sistemleri üretilmek isteniyorsa çözeltiye farklı tuzlar eklenebilir [5, 95]. Alev sentezinde kullanılan sistem;

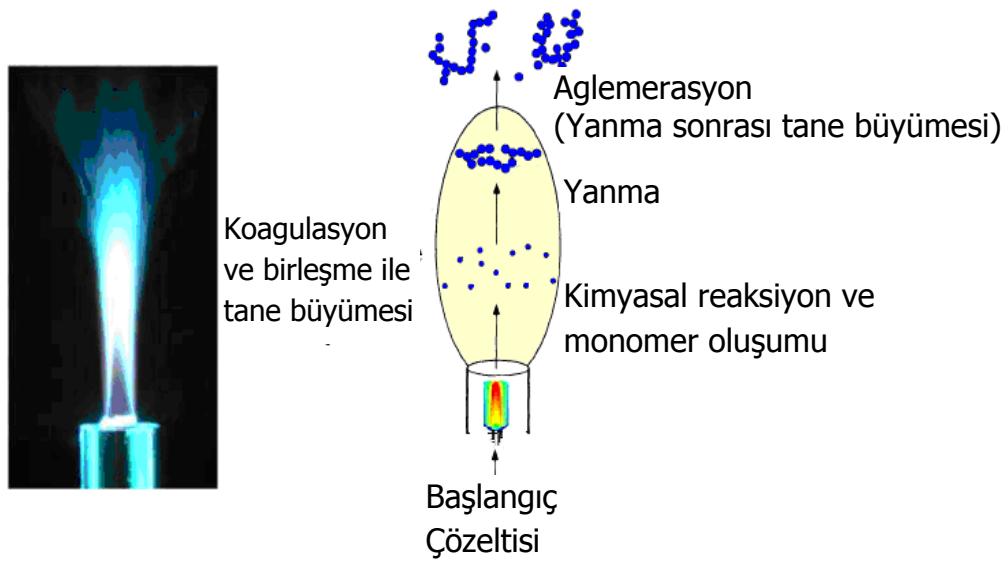
sprey üretici, brülör, kuvars reaktör, parçacık toplama filtreleri ve vakum pompasını içerir. Sistemin şematik gösterimi Şekil 3.4'te ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 3.4. Alev sentezinde kullanılan sistemin şematik gösterimi [5, 36].

Şekilde verilen alev sentezi yöntemi ile parçacık üretilirken sıvı başlangıç çözeltisi ile işleme başlanır. Bu sıvı çözelti pompa ile sisteme beslenir ve oksijen ile atomize olarak ince sprej yapıyı oluşturur. Sprejin nozulün merkezinde buharlaşması ve tutuşması küçük

alev halka ile sağlanır. Yanma işlemi ile sıvı buharlaşır ve peşine gaz fazı reaksiyonu oluşur. Buharın yoğunlaşması ile nano boyutlu parçacıklar odacık içinde toplanır [5, 96]. Bu yöntemle parçacık üretimi şematik olarak Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



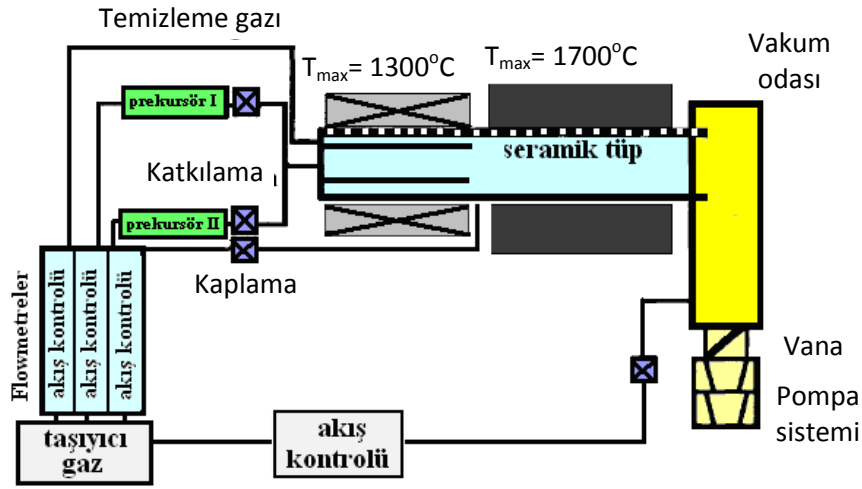
Şekil 3.5. Alev sentezi yöntemiyle nano parçacık üretiminin gösterimi [5, 97].

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

Nano parçacık üretilmesinde kimyasal sentezleme yöntemi giderek artan bir önem kazanmaktadır. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yönteminin en büyük avantajı hemen hemen her tür malzemeye uygulanabilir olmasıdır. Başlangıç malzemesi olarak pahalı olmayan ve kolay ulaşılabilir malzemeler kullanılabilen ve aglomera olmamış parçacıklar üretilmektedir. Elde edilen parçacıkların boyutu ve şekli gibi önemli karakteristik özellikleri taşıyıcı gazın akış hızı, başlangıç malzemesinin ayrışma sıcaklığı gibi

parametreler başta olmak üzere bazı parametrelerden etkilenir [5, 98]. CVD (Chemical Vapour Deposition) yöntemiyle nano parçacık üretimi haricinde, katkılanmış ve kaplanmış yüzeyler de üretilebilir [8].

Bu işlemden yüksek sıcaklık altında gaz fazında olan malzeme, bir plaka veya katalizör üzerinde nano malzemeye dönüşür. Bu sayede çok saf, yüksek performanslı katı nano malzemeler elde edilir [7]. CVD reaktörü Şekil 3.6'da şematik olarak görülmektedir [5, 99].



Şekil 3.6. CVD reaktörünün şematik gösterimi [5, 99].

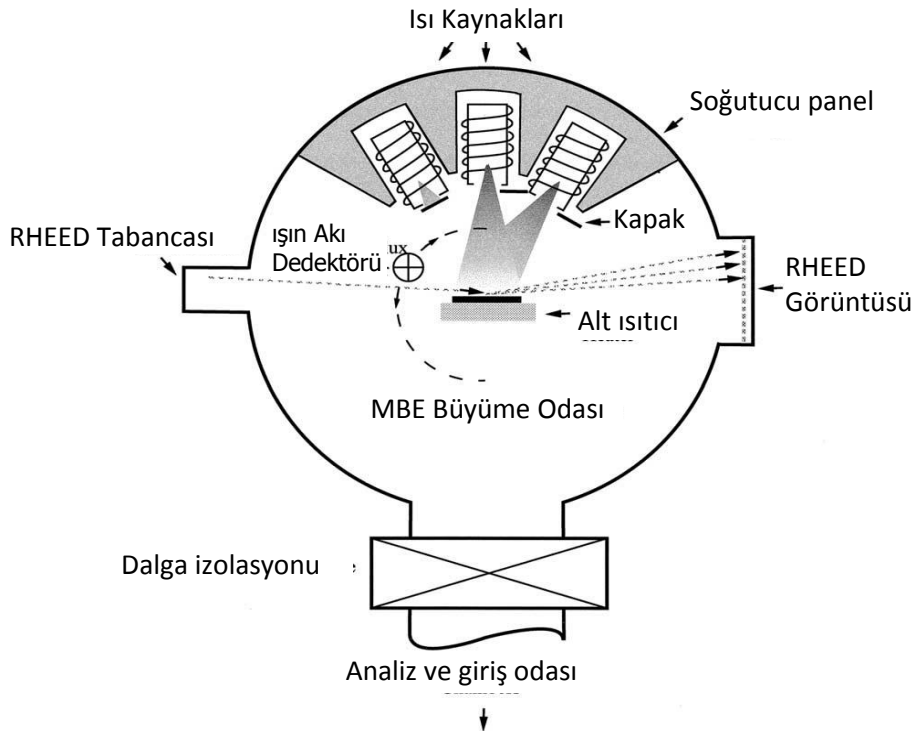
Sistemde parçacıkların taşınmasını sağlamak amacıyla sisteme taşıyıcı gaz verilir ve başlangıç malzemesinden ürün elde edilmesine kadar sürekli bir işlem söz konusudur [5, 100]. CVD yöntemiyle başlangıç malzemesinden nano parçacık elde edilmesi dört aşamadan meydana gelmektedir. Bu aşamalar buharlaşma, piroliz/homojen çekirdeklenme, kristalleşme ve toplama olarak tanımlanmaktadır [5, 99]. Diğer buhar metotlarından biri de Akış-halindeki Sıvılarda Vakum Buharlaştırma (ASVB) [13, 101].

Moleküler huzme (ışın) epitaksi

Moleküler ışın epitaksi metodu (MBE) oksitlerden yarı iletkenlere ve metaller kadar çok çeşitli aralıktaki ince epitaksiyel filmlerin büyüme sürecidir. İlk olarak bileşik yarı iletkenlerin büyümesinde uygulanmıştır. Bu malzemelerin elektronik endüstrisinde kullanımı gibi yüksek teknolojik değerinden dolayı hala yaygın bir kullanımı vardır. Bu yöntemde atomların veya

moleküllerin ışınları ultra yüksek vakum şartlarında neredeyse atomik olarak temiz yüzey üretmek için önceden işlenmiş ısınmış kristale uygulanırlar. Kurucu atomlar yüzeydeki bir kristal tabakasını bir epitaksiyel film gibi oluştururlar. Bu filmler, kompozisyon hızlı bir şekilde değiştiğinden fark edilebilir. Böylece geniş bir aralıkta benzersiz yapılar, kuantum kuyu cihazları, süper kafesler ve lazerler üretilebilir. Bunların hepsi büyüme esnasında hassas kompozisyon kontrolünün faydaları olarak değerlendirilmektedir. Büyüme çevresinin temizliği ve hassas kompozisyon kontrolünden dolayı MBE yapılar katı hal teorisinde vurgulanan ideal modellere oldukça yakındır [102].

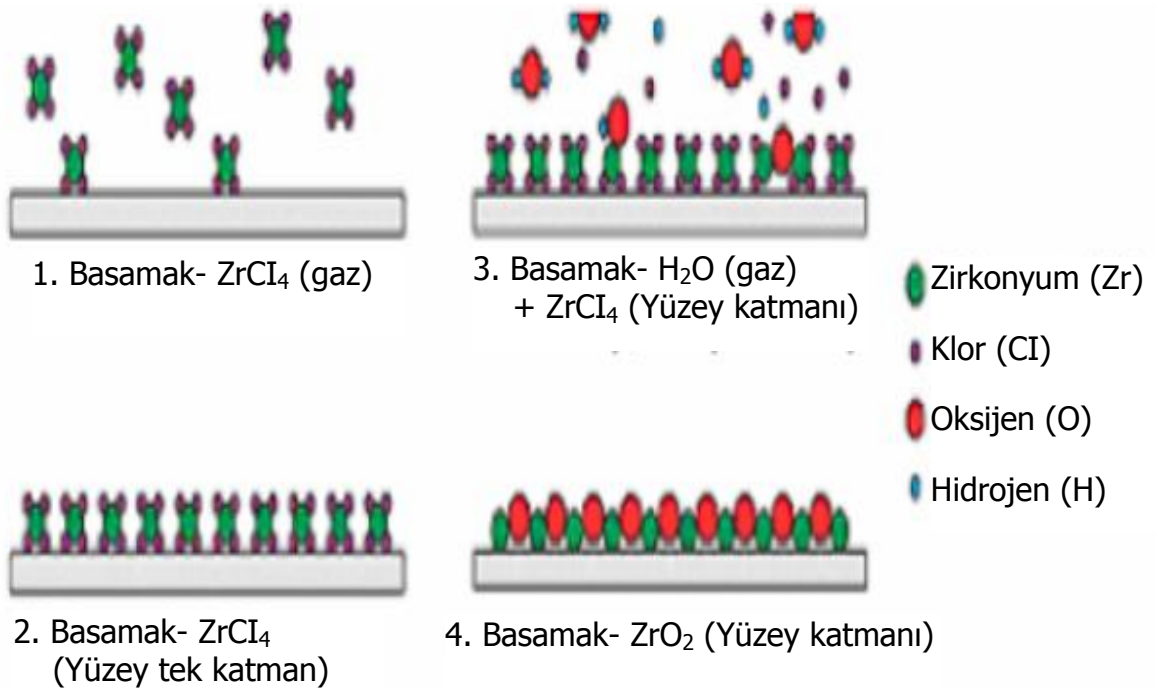
Kimyasal buhar çökeltme yöntemindeki gibi, çökeltilecek malzemelerin buharları, yüksek vakum altında, ısıtılan bir tabaka üzerine yönlendirilir. (Şekil 3.7) Tabaka üzerine çöken atom veya moleküller birbirleri ile bağ yaparak film oluşmasını sağlarlar. Bu film kalınlığı nano boyutlarda bir filmdir [8, 102, 103].



Şekil 3.7. Esas büyüme kaynakları, kapaklar, ışın akı detektörü ve yapının büyümesi boyunca görüntülenmesi için RHEED sistemini gösteren basit MBE odasının üstten görüntüsü [92].

Atom tabaka çökeltmesi

Kimyasal buhar çökeltmede olduğu gibi, bu yöntemde de hazırlanmış yüzey üzerine buharlaştırılmış malzemenin çökeltmesi durumu söz konusudur. Bu yöntemde plaka üzerinde her defasında bir molekül kalınlıkta film tabakası oluşturulur (Şekil 3.8). $ZrCl_4$ ve H_2O 'nun yüzey üzerinde katman oluşturması şekilde gösterilmiştir [8].



Şekil 3.8. Atom tabaka çökeltmesi [8].

Yanma

Malzemenin özelliklerine göre yanma işlemi gerçekleştirilirse nano boyutlarda malzeme imalatı gerçekleştirilebilir. Örneğin karbon grafit uygun şartlarda yakılırsa, alevinde tek ve çok duvarlı nano tüpler oluşur. Yanma yöntemi nano kompozit malzemelerdeki çok duvarlı nano tüpleri oluşturmak için oldukça gelişmiş bir üretim yöntemidir [8].

Yaş Kimyasal Sentez

Nano malzeme üretmek için kullanılabilecek, jel-işleme ya da çöktürme metotları gibi, birkaç yaş kimyasal yöntem mevcuttur. Bunlarda nano malzemeler, başlatıcı malzemelerin çözeltilerde ya da kolloidlerde özel yöntemlerle işlenmesiyle elde edilmektedirler. Nano malzemeler, kendine has özellikleri olan nano tozlar ya da nano kaplamalar elde etmek üzere ayrıştırılabilir ve işlenebilirler [13,14].

Elektro-Patlama

Uzmanlara göre, bu yöntem pahalı ve yavaştır ve yalnızca belirli malzemelerin (tel oluşturabilecek kadar bükülgen olabilenler) kütsel haline ve belli kullanım alanları için uygulanabilir [13, 101]. Metalik teller oluşturabilen bu plazma yöntemi yüksek akımda uygulanır, kısa zaman aralığı üretim ve yüksek sıcaklıklara ulaşma ile gerçekleşir [104].

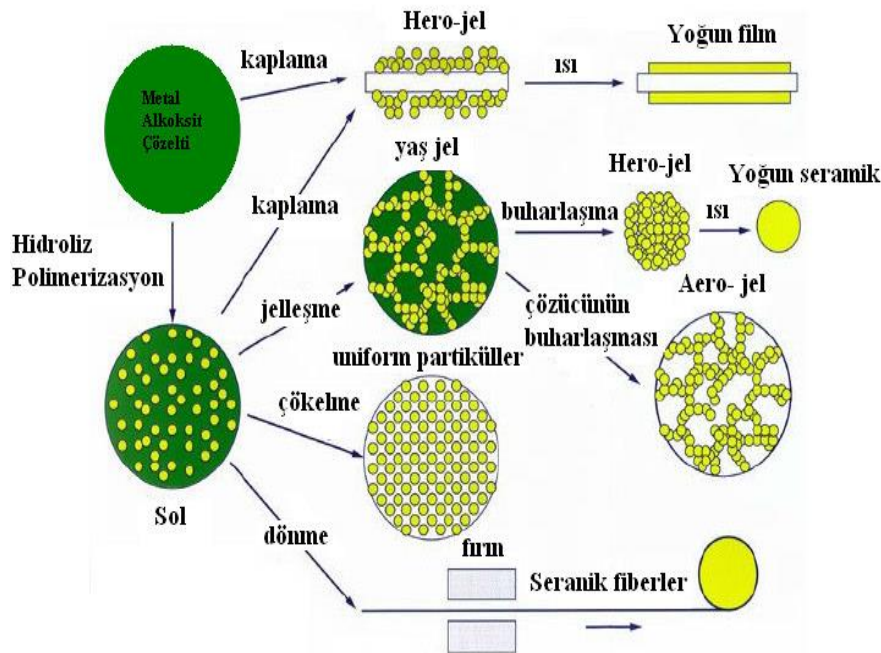
Lazer Ablasyonu

Katıların gaz veya vakum altında lazer ablasyonu nano parçacıkların oluşumu son yirmi yılda yaygın bir

şekilde incelenmektedir. Küme oluşumlarının mekanizmasının anlaşılması günümüzde geniş olarak değişik bileşiklerin biriktirilmesinde kullanılan darbeli lazer biriktirme (PLD) işleminin kontrolüne bağlıdır. Sıvı bir ortamda, lazer ablasyonunun altında nano küme oluşumu çok daha az araştırılmıştır [105]. Bu yöntem, pahalı bir donanımın kullanımını gerektirmektedir. Kimyasal yöntemlere göre ise çöktürme hızı oldukça düşüktür. Genellikle, enerji dönüşümü etkisizliği nedeniyle de pahalı bir yöntemdir [13, 101].

Sol-Jel yöntemi

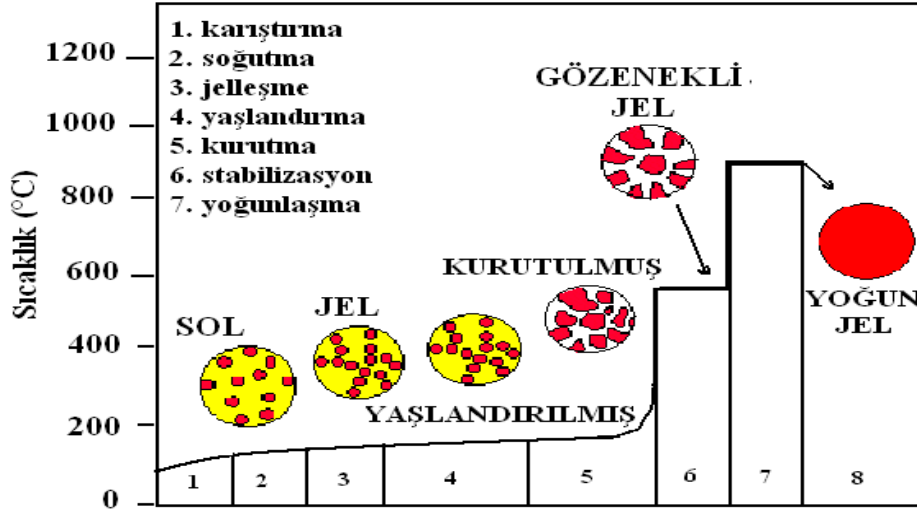
Sol-Jel yöntemi metal alkoksit ve inorganik tuz gibi başlangıç çözeltilerin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarına dayanan bir yöntemdir. Sol-jel yönteminin oldukça pahalı ve zahmetli olmasına karşın nano parçacık üretiminde tercih edilmesinde, bu yöntemin üstün bazı avantajları büyük rol oynamaktadır. Bu avantajlar minerallerden ve kimyasallardan, arzu edilen boyutta ve şekilde malzemelerin kontrollü bir şekilde, moleküler göstergede homojen olarak, geliştirilmiş süreç adımlarıyla üretilebilmesi şeklinde sıralanabilir. Ancak sistemin pahalı ve zahmetli olmasının dışında en büyük dezavantajı, elde edilen ürün miktarının giren ürüne göre çok küçük olması yani verimin çok az olmasıdır [5, 100, 106]. Sol-Jel yöntemiyle nano parçacık üretimi dışında yoğun malzemelerin, fiberlerin üretiminde ve ince film yüzey kaplamalarında, toz, kaplama ve fiber üretiminde de tercih edilmektedir [8]. Sol-jel yöntemiyle bu malzemelerin üretiminin şematik gösterimi Şekil 3.9'da görülmektedir.



Şekil 3.9. Sol-jel teknolojisi ve bu teknolojiyle üretilen malzemelerin gösterimi [5, 107].

Şekilde görülen sol, sıvı faz içinde askıda duran birkaç yüz nanometre çapındaki katı parçacıklardan oluşur. Daha sonra bu katı parçacıklar, katı makro moleküllerin içine daldırıldığı sıvı fazda (çözücü) yeni faz (jel) olarak yoğunlaşır. Oluşan jelin düşük sıcaklık (20-100 °C) işlemine tabi tutularak kurutulması ile porlu katı

matris (herojel) yapıları oluşur [5, 108]. Sol-jel yöntemi kullanılarak parçacık üretim aşamaları Şekil 3.10'da verilmiştir. Bu aşamalar karıştırma, soğutma, jelleşme, yaşlandırma, kurutma, stabilizasyon ve son olarak yoğunlaşmadır.



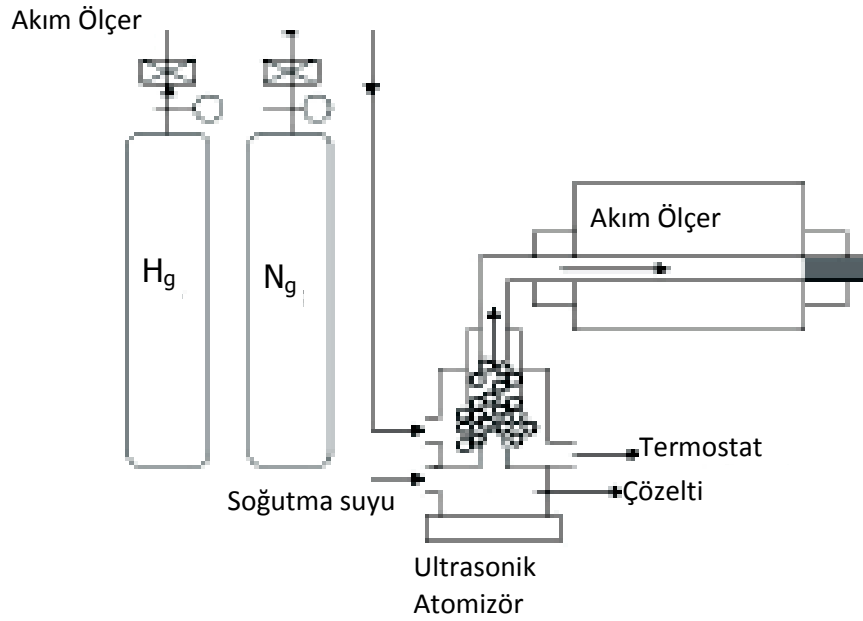
Şekil 3.10. Sol-jel yöntemi ile parçacık üretim aşamalarının şekilsel gösterimi [5, 109].

Ultrasonik sprey Piroлиз (USP) yöntemi

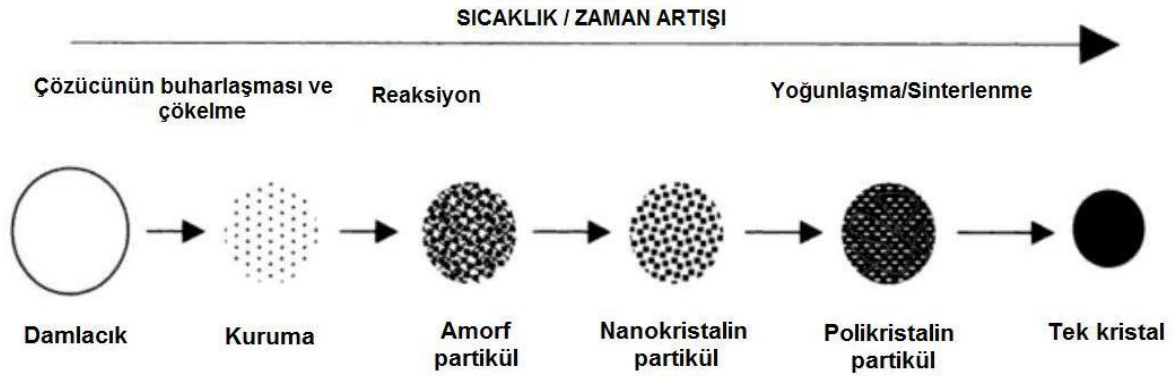
Toz üretim teknolojisi açısından Ultrasonik Sprey Piroлиз (USP) küresel ve aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu parçacıkların üretilmesine imkân veren çok yönlü bir yöntemdir. Yöntemde, yüksek safiyette metal tuzlarının veya ikincil hammaddelerin temizlenmiş liç çözeltileri kullanılmaktadır [110, 111]. Süreç birbirinden ayrık damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltilisinden oluşumunu, ısıl parçalanmanın gerçekleşmesini ve faz değişiminin kontrolünü içermektedir. Aerosol, kullanılan yüksek frekans (100 kHz-10 MHz) ultrasonik dalgasının gaz sıvı ara yüzeyine yönlendirilmesiyle ultrasonik olarak kolaylıkla oluşturulabilir [110, 112].

Aerosol senteziyle farklı parçacık morfolojisine sahip ürünler elde edilmiştir. Aerosol buharı yüksek sıcaklık alanına (200°C üstü) girdiği zaman damlacığın buharlaşması/kuruması, çökmesi ve parçalanması

damlacık seviyesinde gerçekleşir. Sprey piroliz yönteminde muhtemelen parçacık morfolojisi üzerinde en önemli etkiye sahip ve işlemin ilk adımını oluşturan buharlaşma sırasında çözücü buharının ve çözünenin difüzyonu damlacık sıcaklığının değişmesiyle eş zamanlı gerçekleşmektedir. Bu olay çözünen tuzların yüzey veya hacim çökmesiyle katı veya poroz parçacıkların oluşumuna sebep olmaktadır. Gerçekleşen bu olayların hepsi damlacık içindeki ve damlacıkla bulunduğu çevre arasındaki ısı ve kütle iletiminin öncülüğünde meydana gelmektedir. Bu sebeple oluşan parçacık boyutu damlacık boyutuna, kullanılan başlangıç çözeltilisinin özelliklerine, sıcaklık ve süre gibi işlem parametrelerine bağlıdır. Çökme işleminin tamamlanmasından sonra sıcaklık – zaman profili sprey piroliz yönteminin diğer işlem adımlarında oluşacak birincil (ilk kristalleşen) parçacıkların büyümesini, birleşmesini ve toplanmasını etkilemektedir [110, 112, 113]. Şekil 3.11'de ve Şekil 3.12'de USP yönteminin şematik görünümü verilmektedir.



Şekil 3.11. USP yönteminin şematik görünümü.



Şekil 3.12. Sprey piroliz sürecinin şematik gösterimi [2, 114]

3. Diğer Üretim Yöntemleri

Burada örnek olarak verilebilecek mikrodalga teknikleri enerji dönüşüm verimsizlikleri nedeniyle pahalıdır. Diğer yöntemler ultrason teknikleri ve elektron biriktirme süreçlerini içerirler. Bunların bilimsel olarak daha iyi anlaşılması, aşılması gereken güçlükler halen çalışılmaktadır. Süper kritik akışkan (SKA) biriktirme işlemi oldukça karmaşık bir işlemdir ve pahalı donanımın kullanımını gerektirmektedir. Bazı uzmanlara göre, yüksek saflıktaki nano parçacıklar için pazar talebi yeterli olduğunda, geliştirme ve iyileştirme sorunları, gelişmekte olan teknik bilgiler kullanılarak çözülebilir [13, 111].

Bahsi geçen diğer üretim teknikleri, sürekli üretime uyarlanabilecek olan üre ya da sitrik asit yoluyla yakma işlemleri, katmanlı malzemelerin ayrışmayı ve amorf başlatıcılardan kontrollü kristalleşmeyi içerir. Bazı uzmanlara göre sonuncu yöntem, amorf bir matrise gömülmüş nano parçacıklar hazırlamak için oldukça uygundur. Ancak bu teknik, sınırlı sayıda sistem bileşimleri (yüksek çekirdeklenme hızları ve yavaş büyüme hızları olanlar) için uygundur [13,111].

TEŞEKKÜR

Yazarlar, Prof. Dr. M. H. Nayfeh, University of Illinois at Urbana-Champaign'e ve TUBITAK 2219 proje desteğine teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

- [1] Enderby, J. and Dowling, A., Nanoscience and nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Report , London, 2004.
- [2] Gençer Ö., Bakır ve Bakır Oksit Nano Parçacıklarının Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi ile Üretimi ,Yüksek Lisans Tezi , İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [3] Kulinowski, K., A Sencer Backgrounder Draft For Discussion At SSI, Rice University, 2003.
- [4] Ramsden J., Nanotechnology: An introduction, (ISBN: 978-0-08-096447-8) Elsevier, 2011.
- [5] Yazıcı, E., Ultrasonik sprej piroliz tekniğiyle küresel gümüş nano-parçacıklarının üretimi, İ.T.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü yüksek lisans tezi, 2009.
- [6] Lines M.G., Nanomaterials for Practical Functional Uses, Journal of Alloys and Compounds, 449, 242-245, 2008.
- [7] Ates, H., Nano Parçacıklar ve Nano Teller. GU J Sci Part:C , 3(1)(437-442), 2015.
- [8] Nanoteknolojinedir.com, <http://nanoteknolojinedir.com/upload/files/201303190540Nanoteknoloji-ve-uygulamaları.pdf>, Erişim 2 Mayıs 2015.
- [9] Doğan, G., Mikro Ve Nano Hızlı Prototipleme, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [10] Scenih, The appropriateness of Existing Methodologies to Assess the Potential Risks Associated with Engineered and Adventitious Products of Nanotechnologies, *Committee Opinion*, 58-59, 2006.
- [11] Kumar, V., Nanosilicon, ISBN: 978-0-08-044528-1, First Edition, 2007.
- [12] Bhushan, B., Tribology Issues and Opportunities in MEMS (Kluwer, Dordrecht 1998).
- [13] Menciloğlu, Y. Z., Kırca, M. B., Nanoteknoloji ve Türkiye, TÜSIAD, Yayın No -T/2008-11/474, Kasım 2008.
- [14] Luther, W., International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology, March 2004.
- [15] Jon, J. K., 2006: Functional Fillers and Nanoscale Minerals, ISBN 0873352475, 9780873352475, 33.
- [16] Ahmed, W., Jackson, M.J., Hassan, I. U., Chapter 1 – Nanotechnology to Nanomanufacturing Carbon Nanotube Reinforced Composites, CNR Polymer Science and Technology, Pages 1–36, 2015.
- [17] Ganji, D. D., Kachapi, S. H. H., Chapter 1 – Introduction to Nanotechnology, Nanomechanics, Micromechanics, and Nanofluid, Application of Nonlinear Systems in Nanomechanics and Nanofluids, Analytical Methods and Applications A volume in Micro and Nano Technologies, Pages 1–11, 2015.
- [18] Sanchez F, Sobolev, K., Nanotechnology in concrete – A review Florence Construction and Building Materials 24, 2060–2071, 15 May 2010.
- [19] NSTC, The National Nanotechnology Initiative – Strategic Plan, Executive Office of the President of the United States; December 2007.
- [20] Bushan B., Handbook of Nanotechnology, Third Edition, ISBN: 978-3-642-02524-2, 2010.
- [21] Mao, Y., Wong, S.S., General, Room-Temperature Method for the Synthesis of Isolated as Well as Arrays of Single-Crystalline ABO₄-type Nanorods, J. Am. Chem. Soc. 126, 15245–15252, 2004.
- [22] Braun, E., Eichen, Y., Sivan, U., Ben-Yoseph, G., DNA templated Assembly and Electrode Attachment of a Conducting Silver Wire, Nature 391, 775–778, 1998.
- [23] Sauer, G., Brehm, G., Schneider, S., Nielsch, K., Wehrspohn, R.B., Choi, J., Hofmeister, H., Gösele, U., Highly Ordered Monocrystalline Silver Nanowire Arrays, J. Appl. Phys. 91, 3243–3247, 2002.
- [24] Hornyak, G. L., Patrissi, C. J., Martin, C.M., Fabrication, Characterization and Optical Properties of Gold Nanoparticle/Porous Alumina Composites: The Nonscattering Maxwell–Garnett Limit, J. Phys. Chem. B 101, 1548–1555, 1997.
- [25] Zhang, X.Y., Zhang, L.D., Lei, Y., Zhao, L.X., Mao, Y.Q., Fabrication and Characterization of Highly Ordered Au Nanowire Arrays, J. Mater. Chem. 11, 1732–1734, 2001.
- [26] Cheng, Y. T., Weiner, A.M., Wong, C.A., Balogh, M.P., Lukitsch, M.J., Stress-Induced Growth of Bismuth Nanowires, Appl. Phys. Lett. 81, 3248–3250, 2002.
- [27] Heremans, J., Thrush, C. M., Lin, Y.-M., Cronin, S., Zhang, Z., Dresselhaus, M.S., Mansfield, J. F., Bismuth nanowire arrays: Synthesis, galvanomagnetic properties, Phys. Rev. B 61, 2921–2930, 2000.
- [28] Piraux, L., Dubois, S., Duvail, J.L., Radulescu, A., Demoustier-Champagne, S., Ferain, E., Legras, R., Fabrication and Properties of Organic, Metal Nanocylinders in Nanoporous Membranes, J. Mater. Res. 14, 3042–3050, 1999.
- [29] Hong, K., Yang, F.Y., Liu, K., Reich, D.H., Searson, P.C., Chien, C.L., Balakirev, F.F., Boebinger, G.S., Giant positive magnetoresistance of Bi nanowire arrays in high magnetic fields, J. Appl. Phys. 85, 6184–6186, 1999.

- [30] Yin, A.J., Li, J., Jian, W., Bennett, A.J., Xu, J.M., Fabrication of Highly Ordered Metallic Nanowire Arrays by Electrodeposition, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1039–1041, 2001.
- [31] Zhang, Z., Ying, J.Y., Dresselhaus, M.S., Bismuth Quantum-Wire Arrays Fabricated by a Vacuum Melting and Pressure Injection Process, *J. Mater. Res.* 13, 1745–1748, 1998.
- [32] Zhang, Z., Gekhtman, D., Dresselhaus, M.S., Ying, J.Y., Processing and Characterization of Single-Crystalline Ultrafine Bismuth Nanowires, *Chem. Mater.* 11, 1659–1665, 1999.
- [33] Huber, T.E., Graf, M.J., Constant, P., Processing and Characterization of High-Conductance Bismuth Wire Array Composites, *J. Mater. Res.* 15, 1816–1821, 2000.
- [34] Li, L., Li, G., Zhang, Y., Yang, Y., Zhang, L., Pulsed Electrodeposition of Large-Area, Ordered Bi_{1-x}Sb_x Nanowire Arrays From Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B* 108, 19380–19383, 2004.
- [35] Sander, M.S., Prieto, A.L., Gronsky, R., Sands, T., Stacy, A.M., Fabrication of High-Density, High Aspect Ratio, Large-Area Bismuth telluride Nanowire Arrays by Electrodeposition Into Porous Anodic Alumina Templates, *Adv. Mater.* 14, 665–667, 2002.
- [36] Chen M., Xie, Y., Lu, J., Xiong, Y.J., Zhang, S.Y., Qian, Y.T., Liu, X.M., Synthesis of Rod, Twinrod, and Tetrapodshaped CdS Nanocrystals Using a Highly Oriented Solvothermal Recrystallization Technique, *J. Mater. Chem.* 12, 748–753, 2002.
- [37] Xu, D., Xu, Y., Chen, D., Guo, G., Gui, L., Tang, Y., Preparation of CdS Single-Crystal Nanowires by Electrochemically Induced Deposition, *Adv. Mater.* 12, 520–522, 2000.
- [38] Routkevitch, D., Bigioni, T., Moskovits, M., Xu, J.M., Electrochemical Fabrication of CdS Nanowire Arrays in Porous Anodic Aluminum Oxide Templates, *J. Phys. Chem.* 100, 14037–14047, 1996.
- [39] Manna, L., Scher, E.C., Alivisatos, A.P., Synthesis of Soluble and Processable Rod, Arrow, Teardrop, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 12700–12706, 2000.
- [40] Routkevitch, D., Tager, A.A., Haruyama, J., Al-Mawlawi, D., Moskovits, M., Xu, J.M., Nonlithographic Nano-Wire Arrays: Fabrication, Physics, and Device Applications, *IEEE Trans. Electron. Dev.* 43, 1646–1658, 1996.
- [41] Xu D.S., Chen D.P., Xu Y.J., Shi X.S., Guo G.L., Gui L.L., Tang Y.Q.: Preparation of II–VI group semiconductor nanowire arrays by dc electrochemical deposition in porous aluminum oxide templates, *Pure Appl. Chem.* 72, 127–135 (2000).
- [42] Adelung, R., Ernst, F., Scott, A., Tabib-Azar, M., Kipp, L., Skibowski, M., Hollensteiner, S., Spiecker, E., Jäger, W., Gunst, S., Klein, A., Jägermann, W., Zaporotchenko, V., Faupel, F., Self-Assembled Nanowire Networks by Deposition of Copper Onto Layered-Crystal Surfaces, *Adv. Mater.* 14, 1056–1061, 2002.
- [43] Gao, T., Meng, G.W., Zhang, J., Wang, Y.W., Liang, C.H., Fan, J.C., Zhang, L.D., Template Synthesis of Singlecrystal Cu Nanowire Arrays by Electrodeposition, *Appl. Phys. A* 73, 251–254, 2001.
- [44] Al-Mawlawi, D., Coombs, N., Moskovits, M.: Magnetic properties of Fe Deposited Into Anodic Aluminumoxide Pores as a Function of Particle-Size, *J. Appl. Phys.* 70, 4421–4425, 1991.
- [45] Li, F., Metzger, R.M., Activation Volume of α -Fe Particles in Alumite Films, *J. Appl. Phys.* 81, 3806–3808, 1997.
- [46] Sugawara, A., Coyle, T., Hembree, G.G., Scheinfein, M.R., Self-Organized Fe Nanowire Arrays Prepared by Shadow Deposition on NaCl(110) Templates, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1043–1045, 1997.
- [47] Cheng, G.S., Zhang, L.D., Zhu, Y., Fei, G.T., Li, L., Mo, C.M., Mao, Y.Q., Large-Scale Synthesis of Single Crystalline Gallium Nitride Nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2455–2457, 1999.
- [48] Cheng, G.S., Zhang, L.D., Chen, S.H., Li, Y., Li, L., Zhu, X.G., Zhu, Y., Fei, G.T., Mao, Y.Q., Ordered Nanostructure of Single-Crystalline GaN Nanowires in a Honeycomb Structure of Anodic Alumina, *J. Mater. Res.* 15, 347–350, 2000.
- [49] Huang Y., Duan X., Cui Y., Lieber C.M., Gallium Nitride Nanowire Nanodevices, *Nano Lett.* 2, 101–104, 2002.
- [50] Duan X., Lieber C.M., Laser-Assisted Catalytic Growth of Single Crystal GaN Nanowires, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 188–189, 2000.
- [51] Berry A.D., Tonucci R.J., Fatemi M., Fabrication of GaAs, InAs Wires in Nanochannel Glass, *Appl. Phys. Lett.* 69, 2846–2848, 1996.
- [52] Heath, J.R., LeGoues, F.K., A Liquid Solution Synthesis of Single-Crystal Germanium Quantum Wires, *Chem. Phys. Lett.* 208, 263–268, 1993.
- [53] Wu, Y., Yang, P., Germanium Nanowire Growth Via Simple Vapor Transport, *Chem. Mater.* 12, 605–607, 2000.
- [54] Zhang, Y.F., Tang, Y.H., Wang, N., Lee, C.S., Bello, I., Lee, S.T., Germanium Nanowires Sheathed With an Oxide Layer, *Phys. Rev. B* 61, 4518–4521, 2000.
- [55] May, S.J., Zheng, J.G., Wessels, B.W., Lauthon, L.J., Dendritic Nanowire Growth Mediated by a

- Selfassembled Catalyst, *Adv. Mater.* 17, 598–602, 2005.
- [56] Han, S., Li, C., Liu, Z., Lei, B., Zhang, D., Jin, W., Liu, X., Tang, T., Zhou, C., Transition Metal Oxide Core-Shell Nanowires: Generic Synthesis and Transport Studies, *Nano Lett.* 4, 1241–1246, 2004.
- [57] Zach, M.P., Ng, K.H., Penner, R.M., Molybdenum Nanowires by Electrodeposition, *Science* 290, 2120–2123, 2000.
- [58] Sun, L., Searson, P.C., Chien, L., Electrochemical Deposition of Nickel Nanowire Arrays in Single-Crystal Mica Films, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2803–2805, 1999.
- [59] Nielsch, K., Wehrspohn, R., Fischer, S., Kronmüller, H., Barthel, J., Kirschner, J., Gösele, U., Magnetic Properties of 100 nm Nickel Nanowire Arrays Obtained from Ordered Porous Alumina Templates, *MRS Symp. Proc.* 636, D1.9–1–D1.9–6, 2001.
- [60] Wang, Y., Jiang, X., Herricks, T., Xia, Y., Single Crystalline Nanowires of Lead: Large-Scale Synthesis, Mechanistic Studies and Transport Measurements, *J. Phys. Chem. B* 108, 8631–8640, 2004.
- [61] Lifshitz, E., Bashouti, M., Kloper, V., Kigel, A., Eisen, M.S., Berger, S., Synthesis and Characterization of PbSe Quantum Wires, Multipods, Quantum Rods, Cubes, *Nano Lett.* 3, 857–862, 2003.
- [62] Lu, W., Gao, P., Jian, W.B., Wang, Z.L., Fang, J., Perfect Orientation Ordered In-Situ One-Dimensional Selfassembly of Mn-Doped PbSe Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 14816–14821, 2004.
- [63] Favier, F., Walter, E.C., Zach, M.P., Benter, T., Penner, R.M., Hydrogen Sensors and Switches From Electrodeposited Palladium Mesowire Arrays, *Science* 293, 2227–2231, 2001.
- [64] Gates, B., Mayers, B., Cattle, B., Xia, Y., Synthesis, Characterization of Uniform Nanowires of Trigonal Selenium, *Adv. Funct. Mater.* 12, 219–227, 2002.
- [65] Huber, C.A., Huber, T.E., Sadoqi, M., Lubin, J.A., Manalis, S., Prater, C.B., Nanowire Array Composites, *Science*, 263, 800–802, 1994.
- [66] Cui, Y., Lauhon, L.J., Gudiksen, M.S., Wang, J., Lieber, C.M., Diameter-Controlled Synthesis of Single Crystal Silicon Nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2214–2216, 2001.
- [67] Morales, A.M., Lieber, C.M., A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires, *Science* 279, 208–211, 1998.
- [68] Wang, N., Zhang, Y.F., Tang, Y.H., Lee, C.S., Lee, S.T., SiO₂-Enhanced Synthesis of Si Nanowires by Laser Ablation, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3902–3904, 1998.
- [69] Sunkara, M.K., Sharma, S., Miranda, R., Lian, G., Dickey, E.C., Bulk Synthesis of Silicon Nanowires Using a Low-Temperature Vapor-Liquid-Solid Method, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1546–1548, 2001.
- [70] Vaddiraju, S., Chandrasekaran, H., Sunkara, M.K., Vapor Phase Synthesis of Tungsten Nanowires, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 10792–10793, 2003.
- [71] Heremans, J.P., Thrush, C.M., Morelli, D.T., Wu, M.C., Thermoelectric Power of Bismuth Nanocomposites, *Phys. Rev. Lett.* 88, 216801–216801–4, 2002.
- [72] Li, Y., Cheng, G.S., Zhang, L.D., Fabrication of Highly Ordered ZnO Nanowire Arrays in Anodic Alumina Membranes, *J. Mater. Res.* 15, 2305–2308, 2000.
- [73] Yang, P., Yan, H., Mao, S., Russo, R., Johnson, J., Saykally, R., Morris, N., Pham, J., He, R., Choi, H.J., Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties, *Adv. Funct. Mater.* 12, 323–331, 2002.
- [74] Zheng, M.J., Zhang, L.D., Li, G.H., Shen, W.Z., Fabrication and Optical Properties of Large-Scale Uniform Zinc Oxide Nanowire Arrays by One-Step Electrochemical Deposition Technique, *Chem. Phys. Lett.* 363, 123–128, 2002.
- [75] Koch, C. C., Top-Down Synthesis of Nanostructured Materials: Mechanical and Thermal Processing Methods, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5, 91-99, 2003
- [76] Claudio, L. D. C., Brian, S. M., Nanoparticles from Mechanical Attrition, Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles, M.I. Barton, editor, American Scientific Publishers, 2002.
- [77] Suryanarayana, C., Mechanical Alloying And Milling, ISBN 9780824741037 - CAT# DK1314, September 2004.
- [78] Dictionary of nanotechnology (Nanodictionary), http://www.nanodic.com/nanofabrication/Mechanical_alloying.htm, Erişim 1 Mayıs 2015.
- [79] Vandana, S. P., Nanometre Scale Surface Modification in a Needle-Plate Exploding System, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17 5327-5334, 2005.
- [80] Luther, W., <http://www.nanosafe.org/node/277> , Erişim 17 Mayıs 2006.
- [81] Raskin, J. P., Iker F., Andr'e N., Olbrechts B., Pardoën T., Flandre D., Bulk and Surface Micromachined MEMS in Thin Film SOI Technology, *Electrochimica Acta*, 52, 2850–2861, 2007.
- [82] Kevin Mantey, Somayeh Shams, Munir H. Nayfeh, Osama Nayfeh, Mansour Alhoshan and Salman Alrokayan, Synthesis of Wirelike Silicon Nanostructures by Dispersion of Silicon on Insulator

- Using Electroless Etching, *Journal of Applied Physics* 108, 124321, 2010.
- [83] First Light on Silicon Lasers, *Physics World* V14, No 1 (January 2001), page 7;
- [84] Silicon Lights Up Imaging, *Nature Biotechnology* v.20 (April 2002), page 351;
- [85] Silicon Nanoparticles Enable Microscopic Lasers, *Electronic Engineering Times*, (March 4, 2002), page 61;
- [86] Silicon Nanoparticles Boost Performance of Solar Cells, *Nanomaterial News* v.3, Issue 14, page 7 Spet 18, 2007)
- [87] Sarıtaş, S., Türker, M. ve Durlu, N., Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, Toz Metalurjisi Derneği, ISBN: 978-975-92463-2-7, Temmuz 2007.
- [88] G. Timp (Ed.): *Nanotechnology* (Springer, New York 1999),
- [89] Rietman, E.A., *Molecular Engineering of Nanosystems*, Springer, New York, 2001.
- [90] Goddard, W.A., Brenner, D.W., Yshevski, Iafate, S.E., G.J. (Eds.), *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology* (CRC Press, Boca Raton, 2002.
- [91] Ward, M. B., Brydson, R. and Cochrane R. F., Mn Nanoparticles Produced by Inert Gas Condensation, *Journal of Physics: Conference Series*, 26, 296–299, 2006.
- [92] Ceylan, A., Abdul K. R., Ismat Shah S., Inert Gas Condensation of Evaporated Ni and Laser Ablated CoO, *Journal Of Applied Physics*, 101, 294-302, 2007.
- [93] Türker, M., Asal Gaz Yoğunlaştırma Metodu ile Nano boyutlu Ag Tozlarının Üretimi ve Özelliklerinin Değerlendirilmesi, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 26, 147-154, 2002.
- [94] Randy, V. W. and Gordon, M. B., Flame Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes and Nanofibers, *NASA/CP-212376/REV1.*, 2003.
- [95] Qin X. and Ju Y., Flame Synthesis of Y2O3:Eu Nanophosphors Using Ethanol as Precursor Solvents, *Journal of Materials Research*, 20,2960-2968, 2005.
- [96] Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C., Su, L.T. and Ng, S.H., Flame Synthesis of Nanoparticles, *Chemical Engineering Research & Design*, 82, 1444-1452, 2001.
- [97] Stark1, W.J., Wegner, K., Pratsinis1, S. E. and Baiker, A., Flame Synthesis of Vanadia/ Titania Nanoparticles for NO Removal, *Particle & Particle Systems Characterization*, 19, 306 – 311, 2002.
- [98] Wang, Z.H., Choi, C.J., Kim, J.C., Kim, B.K. and Zhang Z.D., Characterization of Fe–Co Alloyed Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation, *Materials Letters*, 57, 3560–3564, 2003.
- [99] Hahn H., Gas Phase Synthesis of Nanocrystalline Materials, *Nanostructured Materials*, 9, 3-12, 1997,
- [100] Lee J.-S., Soon S., Lee C.-W., Yu J.-H., Choa Y.-H. and Oh S.-T., Hollow Nanoparticles of b-Iron Oxide Synthesized by Chemical Vapor Condensation, *Journal of Nanoparticle Research*, 6, 627–631, 2004.
- [101] Willems and van der Willenberg (W & W), NRM Nanoroadmap Project: Roadmap Report on Nanoparticles, November 2005.
- [102] Arthur, J. R., *Molecular Beam Epitaxy*, *Surface Science* 500, 189–217, 2002.
- [103] D.G. Schlom a,* , J.H. Haeni a , J. Lettieri a , C.D. Theis a , W. Tian b , J.C. Jiang b , X.Q. Pan, *Oxide Nano-Engineering Using MBE*, *Materials Science and Engineering B*, 87, 282–291, 2001.
- [104] Nascimento, J., <http://ciencia.me/nanotecnologia-nanomateriais/?lang=tr>, Erişim 3 Ocak 2015
- [105] S.I. Dolgaev, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, F. Bozon-Verduraz, Nanoparticles Produced by Laser Ablation of Solids in Liquid Environment, *Applied Surface Science*, Volume 186, Issues 1–4, Pages 546–551, 28, January 2002.
- [106] Sadeghzadeh-Attar, A., Sasani Ghamsari, Hajiesmaeilbaigi, M. F., Mirdamadi, S., Template-Based Growth of TiO2 Nanorods by Sol-Gel Process, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 10, 36-39, 2007.
- [107] Chen, Q., Soutar, A. M., Progress on Nanoceramics by Sol Gel Process, *Key Engineering Materials*, 391, 79-95, 2009.
- [108] Chemat Technology, A Total Sol-Gel Solution, <http://www.chemat.com/chematechnology/SolGel.aspx>, Erişim 3 Mayıs 2015.
- [109] Brinker, C. J. and Scherer, G. W., *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Pres, 1990.
- [110] Gürmen, S., Ebin, B., İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi150/d150_3138.pdf, Erişim 3 Mayıs 2015.
- [111] Gürmen, S., Stopic, S. and Friedrich, B., Synthesis of Nanosized Spherical Cobalt Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Mater. Res. Bull.*, 41, 1882-1890, 2006.
- [112] Tsai, S. C., Song, Y. L. Tsai, C.S., Yang, C.C., Chiu, W. Y. and Lin, H. M., Ultrasonic Spray Pyrolysis for Nanoparticles Synthesis, *J. of Mater. Science*, 39, 3647-3657, 2004.

[113] Messing, G., Zhang, S. and Jayanthi, G., Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *Journal of American Ceramic Society*, 76, 2707 –2726, 1993.

[114] Gogotsi, Y., *Nanomaterials Handbook*, CRC Press, Taylor and Francis, 2006.