

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

**Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NANO KOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ,  
YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ramazan KARAÇAM**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**FİZİK PROGRAMI**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Mümin Mehmet KOÇ  
Eş Danışman: Araş. Gör. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM**

**HAZİRAN 2020**

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

**Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NANO KOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ,  
YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ramazan KARAÇAM  
1178201106**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**FİZİK PROGRAMI**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Mümin Mehmet KOÇ  
Eş Danışman: Araş. Gör. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM**

**HAZİRAN 2020**

## ÖNSÖZ

Bu tezin oluşmasında çok emeği geçen ve zorlandığım her alanda benden yardımlarını esirgemeyip çözüm yolu gösteren başta tez danışmanlarım Dr. Öğr. Üyesi Mümin Mehmet KOÇ ve Araş. Gör. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM'e çok teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim sırasında bana sabırla yardımcı olan ve bu alandaki bilgilerini aktaran değerli hocalarım Doç. Dr. Serpil AKÖZCAN, Dr. Öğr. Üyesi Burhan COŞKUN, Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ULAŞ, Araş. Gör. Dr. Hasibe Hale KARAYER ve Araş. Gör. Dr. Berna AKGENÇ'e ve Kırklareli Üniversitesi'ndeki tüm Fizik ve Kimya Bölümü ailesine teşekkür ederim. Ayrıca yayınlanan makalemize verdiği destekten dolayı Sayın Gökhan AYDEĞER'e teşekkür ederim.

Haziran 2020

Ramazan KARAÇAM

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
KISALTMALAR .....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xi
ŞEKİL LİSTESİ .....	xiii
ÖZET .....	xv
SUMMARY .....	xvii
1. GİRİŞ .....	1
2. NANOPARÇACIKLARIN GENEL ÖZELLİKLERİ VE KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ.....	5
2.1 Genel Özellikler ve Uygulama Alanları .....	5
2.1.1 Özgül yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g).....	7
2.1.2 Manyetik özellikler.....	7
2.1.3 Optik özellikler .....	8
2.1.4 Elektriksel özellikler.....	8
2.1.5 Termal özellikler .....	9
2.1.6 Kimyasal özellikler.....	9
2.1.7 Mekanik özellikler .....	10
2.1.8 Nanoparçacıklarda diğer özellikler .....	10
2.1.9 Medikal uygulamalar.....	11
2.1.10 Tekstil sektöründe kullanımı .....	12
2.1.11 Enerji ve elektrik üretiminde kullanımı.....	12
2.1.12 Kozmetik sektöründe kullanımı.....	12
2.1.13 Güvenlik ve koruma sektöründe kullanımı .....	13
2.1.14 Otomotiv sektöründe kullanımı .....	13
2.1.15 Gıda sektöründe kullanımı .....	13
2.2 Manyetik Nanoparçacıklar .....	14
2.3 Nanoparçacıkların Sentez Yöntemleri .....	15
2.3.1 Kimyasal üretim yöntemleri.....	17
2.3.1.1 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) .....	17
2.3.1.2 Hidrojen indirgeme yöntemi.....	19
2.3.1.3 Sol-jel yöntemi .....	19
2.3.1.4 Ultrasonik sprey piroliz yöntemi (USP).....	22
2.3.1.5 Moleküler huzme epitaksi (MBE) yöntemi.....	24
2.3.1.6 Atom tabaka çökeltmesi yöntemi.....	25
2.3.1.7 Hidrotermal sentez yöntemi.....	26
2.3.1.8 Termal parçalanma yöntemi .....	28
2.3.1.9 Asal gaz yoğunlaştırma (AGY) yöntemi .....	29
2.3.1.10 Ortak çöktürme yöntemi.....	30
2.3.2 Fiziksel üretim yöntemleri.....	31

2.3.2.1 Alev sentezi yöntemi .....	31
2.3.2.2 Mekanik aşındırma yöntemi .....	33
2.3.2.3 Elektro patlama yöntemi .....	35
2.3.2.4 Lazer ablasyonu yöntemi .....	36
2.3.2.5 Litografi ve aşırı ultraviyole litografi (EUV) yöntemleri.....	36
2.3.2.6 Yumuşak litografi (desenleme) ile nano-damgalama yöntemleri.....	36
2.3.2.7 Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD).....	37
2.3.2.8 Dağlama yöntemi .....	39
2.3.2.9 Yüksek enerji yöntemi.....	39
2.4 Nanoparçacıkların Karakterizasyonu .....	40
2.4.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	40
2.4.2 X-ışını difraktometresi (XRD).....	43
2.4.3 Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) .....	45
2.4.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) .....	47
2.4.5 Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR) .....	48
2.4.6 Titreşimli numune magnetometresi (VSM) .....	50
<b>3. MATERYALVE METOT .....</b>	<b>53</b>
3.1 Bizmut(III)sülfür ( $Bi_2S_3$ ) Nanoyapıların Üretimi .....	53
3.2 Demir(II,III)oksit ( $Fe_3O_4$ ) Manyetik Nanoyapıların Üretimi .....	54
3.3 $Bi_2S_3@Fe_3O_4$ Manyetik Nanotaneciklerin Sentez işlemi .....	55
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>57</b>
4.1 Nanoyapıların Mikroskobik Karakterizasyonu .....	57
4.1.1 $Fe_3O_4$ nanotaneciklerin SEM-EDX ve TEM sonuçları .....	57
4.1.2 $Bi_2S_3$ nanotaneciklerin SEM-EDX sonuçları .....	58
4.1.3 $Bi_2S_3@Fe_3O_4$ manyetik nanoparçacıkların SEM-EDX ve TEM sonuçları.....	61
4.2 Nanoyapıların Kimyasal Karakterizasyonu .....	62
4.2.1 $Fe_3O_4$ manyetik nanotaneciklerin FTIR spektrumu ve XRD deseni .....	62
4.2.2 $Bi_2S_3$ nanotaneciklerin EDX analizi ve XRD deseni.....	64
4.2.3 $Bi_2S_3@Fe_3O_4$ manyetik nanotaneciklerin EDX analizi ve XRD deseni.....	65
4.3 Nanoyapıların Manyetik Karakterizasyonu .....	67
4.3.1 $Fe_3O_4$ nanoyapıların manyetik karakterizasyonu .....	67
4.3.2 $Bi_2S_3@Fe_3O_4$ nanokompozitlerin manyetik karakterizasyonu .....	69
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>71</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>73</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>85</b>

## KISALTMALAR

<b><math>\mu</math></b>	:Manyetik Alan Duyarlılığı
<b>C</b>	:Santigrad Derece
<b>CENG</b>	:Grenoble Nükleer Araştırma Merkezi
<b>EG</b>	:Etilen Glikol
<b>emu/g</b>	:Doygun Mıknatıslanma Değeri
<b>Ev</b>	:Elektron volt
<b>FTIR</b>	:Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi
<b>IR</b>	:Kızılötesi Dalga Boyu Işınımı
<b>Ha</b>	:Hartman Sayıları
<b>Hc</b>	:Koersif Alan
<b>K</b>	:Kelvin
<b>LMGP</b>	:Malzeme Ve Fizik Mühendisliği Laboratuvarı
<b>M</b>	:Metre
<b>MHz</b>	:Mega Hertz Frekans
<b>mm<sup>2</sup></b>	:Milimetre Kare
<b>Mpa</b>	:Mega Pascal Basınç
<b>Mr</b>	:Artık Mıknatıslama
<b>MRI</b>	:Manyetik Rezonans Görüntüleme
<b>Ms</b>	:Doyum Mıknatıslama
<b>nm</b>	:Nanometre
<b>SEM</b>	:Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TEM</b>	:Geçirimli Elektron Mikroskobu
<b>UV</b>	:Ultraviyole Işın
<b>VSM</b>	:Titreşimli Numune Manyetometresi
<b>XRD</b>	:X-ışını Difraktometresi

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1</b> :Nanoparçacıkların güncel ve gelişmekte olan uygulamaları.....	14
<b>Çizelge 4.1</b> :Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> nanotanecikleri için numune kodları ve üretim koşulları.....	64
<b>Çizelge 4.2</b> :Numune kodları, üretim koşulları ve manyetik doyunluk değerleri.....	67
<b>Çizelge 4.3</b> :Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanokompozitlerin üretim aşamaları ve doyun mıknatıslama değerleri.....	69

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 :Nanoparçacıkların en fazla yararlanılabilen özellikleri.....	8
Şekil 2.2 :Nanoteknolojinin başlıca kullanım alanları .....	11
Şekil 2.3 :Nanopartikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar .....	15
Şekil 2.4 :Nanopartiküllerin üretiminde en çok kullanılan yöntemler .....	16
Şekil 2.5 :Nanoparçacık üretim yöntemlerinin kullanım sıklığı miktarları.....	16
Şekil 2.6 :CVD reaktörünün şematik gösterimi .....	18
Şekil 2.7 :Hidrojen indirgeme yöntemi ile nanopartikül sentezleme işlemi. ....	19
Şekil 2.8 :Sol-jel teknolojisi kullanılarak üretilebilecek malzemelerin bir gösterimi .....	20
Şekil 2.9 :Sol-jel yöntemiyle malzeme üretiminin şematik bir gösterimi .....	21
Şekil 2.10 :Sol-jel yöntemi kullanılarak yapılan parçacık üretiminin aşamaları	21
Şekil 2.11 :Ultrasonik atomizör kullanımı ile oluşan aerosolün gösterimi.....	23
Şekil 2.12 :USP yönteminin çalışma tekniğinin görüntü şeması.....	23
Şekil 2.13 :Sprey piroliz sürecinin şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.14 :RHEED sistemindeki esas büyüme kaynakları, kapaklar, ışın akı detektörü ve yapının büyümesi boyunca görüntülenmesini gösteren basit bir MBE odasının üstten görüntüsü.....	25
Şekil 2.15 :Atom tabaka çökmesi.....	26
Şekil 2.16:Hidrotermal yöntem ile hazırlanan CeO <sub>2</sub> nano çubuk sentezinin şematik gösterimi.....	27
Şekil 2.17 :15 ml PTFE hidrotermal sentez otoklav reaktörü.....	27
Şekil 2.18 :Hidrotermal sentez için teflon otoklav ekipmanları.....	28
Şekil 2.19 :Asal gaz yoğunlaştırma yönteminin şematik görünümü.....	29
Şekil 2.20 :Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi ile nanoparçacık üretiminin gösterim şema.....	30
Şekil 2.21 :Alev sentezi yöntemi ile nanoparçacık üretim şeması.....	32
Şekil 2.22 :Alev sentezi yöntemiyle nanoparçacık üretiminin gösterimi .....	32
Şekil 2.23 :Kabuk/Çekirdek Yapılı Nanopartiküllerin Üretimi.....	33
Şekil 2.24 :Mekanik aşındırma işlemleri (a), (b) şematikgörünümve (c) bilyalı öğütücü.....	34
Şekil 2.25 :Büyük parçacıkların mekanik aşındırma yöntemi ile küçültülmesi .	35
Şekil 2.26 :Manyetik alanda sıçratma yöntemi .....	38
Şekil 2.27 :Sıçratma yöntemi ve sıçratma mekanizmasının şematik gösterilişi .	38
Şekil 2.28 :Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim.....	41
Şekil 2.29 :Taramalı elektron mikroskobu(SEM)'in şematik görünüşü .....	42
Şekil 2.30 :QUANTA 400F field emission SEM cihazı.....	43
Şekil 2.31 :X-ışını difraktometresinin iç kısmı .....	44
Şekil 2.32 :Xrd rigaku miniflex 600 x-ışını difraktometresi cihazı.....	45
Şekil 2.33 :X-ışını fotonlarının dedektöre gelmeden önce berilyum camdan geçmesi .....	45
Şekil 2.34 :Camın EDX analizi .....	46
Şekil 2.35 :TEM çalışma prensibi .....	47
Şekil 2.36 :TEM, SEM ve optik mikroskopların karşılaştırılması.....	48
Şekil 2.37 :Yüksek çözünürlüklü geçirmeli elektron mikroskobu (Jeol 2100F 200kV HRTEM).....	48
Şekil 2.38 :Jasco FT/IR-6700 model FTIR spektrofotometre.....	49



<b>Şekil 2.39:</b> Elektrik ve Manyetik Özellikler Ölçüm Sistemi-Merkezi Laboratuvarı (ODTÜ Merkez Lab) .....	50
<b>Şekil 3.1 :</b> Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> nanoyapılarının üretim aşamaları .....	54
<b>Şekil 3.2 :</b> 1 saat 150 °C 'de hazırlanan karahindiba görünümlü Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> yapılarının SEM görüntüsü .....	54
<b>Şekil 3.3 :</b> Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> yapılarının teflon otoklavda üretim aşamaları .....	54
<b>Şekil 3.4 :</b> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoyapılarının manyetik etkisi .....	55
<b>Şekil 4.1 :</b> 1 (bir) saat sonunda elde edilen Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -1 manyetik nanotaneciklerinin TEM görüntüsü .....	57
<b>Şekil 4.2 :</b> Farklı tepkime sürelerinde elde edilmiş Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> numunelerine ait SEM görüntüleri (a) 1 saat, (b) 6 saat, (c) 12 saat, (d) 24 saat .....	58
<b>Şekil 4.3 :</b> 24 Saat (EG):su (1), 24 saat su(2), 12 saat su (3), 12 saat EG:su (4), 1 saat su (5), 1 saat EG:su (6) karışımı kullanılarak elde edilmiş numunelere ait SEM görüntüleri .....	60
<b>Şekil 4.4 :</b> (a) Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -1, (c) Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -6, (e) Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -7, (g) Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -8 nanoyapılarının FESEM görüntüsü (b), (d), (f), (i) nanoyapıların büyütülmüş FESEM görüntüsü .....	61
<b>Şekil 4.5 :</b> Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -8 manyetik nanopartikülünün (a) TEM görüntüsü (b) büyütülmüş TEM görüntüsü (c) HRTEM Görüntüsü .....	62
<b>Şekil 4.6 :</b> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -3 manyetik nanopartikülünün FTIR spektrumu.....	63
<b>Şekil 4.7 :</b> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -3 manyetik nanopartikülünün XRD Deseni .....	63
<b>Şekil 4.8 :</b> Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -3 ve Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -5 kodlu nanotaneciklerine ait XRD Deseni .....	65
<b>Şekil 4.9 :</b> Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -8 manyetik nanoparçacıklarına ait EDX haritalama ve EDX spektrumu .....	66
<b>Şekil 4.10 :</b> Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -5,Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -4 ve Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -8 nanotaneciklerinin XRD deseni ....	66
<b>Şekil 4.11:</b> Farklı tepkime süresi sonunda elde edilen Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanotaneciklerin manyetik histerezis eğrileri (a:1 Saat, b:6 Saat, c:12 Saat ve d:24 Saat)..68	
<b>Şekil 4.12 :</b> Farklı tepkime süresinde Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> doplanması sonunda elde edilen manyetik nanotaneciklerin histerezis eğrileri (a, b:1 saat; c, d:6 saat; e, f:12 saat;g, h:24 saat doplama) .....	70

# **Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NANO KOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ YAPISAL ve MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

## **ÖZET**

Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoçiçek yapıları ile Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoyapıları hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak hazırlandı. Sentezlenen Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> yapılar, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapılar ile katkılanarak Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitler elde edildi. Üretilen yapıların morfolojileri geçirimsiz elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edildi. Üretilen nanoyapıların kristal özellikleri X-ışını kırınım (XRD) yöntemi ile kimyasal yapıları ise enerji dağılım spektroskopisi (EDX) yöntemi ile incelendi. Manyetik özelliklerin karakterizasyonunda titreşimli numune magnetometrisi (VSM) kullanıldı. Üretim koşullarının numunelerin morfolojik, kristal ve manyetik özellikleri üzerindeki etkileri araştırıldı. Üretim aşamasında uygulanan ısı işlemin süresinin artması ile birlikte üretilen numunelerin morfolojik yapılarında ve manyetik karakteristiklerinde değişimler olduğu anlaşıldı. Üretilen numunelerin literatürde üretilmiş numunelerden daha yüksek manyetik saturasyon değerlerine sahip olduğu görüldü.

**Anahtar Kelimeler:** Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoçiçek yapılar, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoyapılar, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitler, yapısal karakterizasyon, manyetik karakterizasyon

# **PRODUCTION OF $\text{Bi}_2\text{S}_3@Fe_3O_4$ NANO COMPOSITES INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES**

## **SUMMARY**

$\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoflowers and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanostructures were produced using hydrothermal synthesis.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoflowers were doped with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanostructures and  $\text{Bi}_2\text{S}_3@Fe_3O_4$  nanocomposites were obtained. The morphologies of the nanoflowers were characterized using transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). Crystal structures of the nanostructures were determined using X-ray diffraction (XRD). The chemical structure of the nanocomposites was confirmed using energy dispersive spectra (EDX). Vibrating sample magnetometer (VSM) was used in the characterization of the magnetic behaviours of the nanocomposites. It was seen that production protocols may alter the morphology and the magnetic properties of the nanostructures where the increased duration of heat treatment changes the nanostructure morphology and magnetic characteristics. Magnetic saturation values of our samples were found to be higher than that of reported values in the literature.

**Keyword:**  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoflowers,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanostructures,  $\text{Bi}_2\text{S}_3@Fe_3O_4$  nanocomposites, structural characterization, magnetic characterization

## 1. GİRİŞ

Benzersiz özelliklere sahip olması ve nano boyut halinde çok küçük parçacıklardan oluşması sebebiyle nanoparçacıklar ve nanoparçacık içeren yapılar günümüzde bir çok yeni gelişen uygulamada kullanım alanı bulduğundan dolayı araştırmacıların ilgisini üzerinde toplamıştır [1]. Nanoparçacıklar, atomik seviyedeki boyut ile yoğun madde arasında yer alan özel denilebilecek bir boyutta yer almaktadırlar [2, 3]. Nano yapılı malzemelerin karakteristik özelliklerinin tam olarak belirlenip, anlaşılabilmesi için bu seviyedeki malzemelerin içerdikleri parçacıkların boyutu, nano malzemenin yüzeydeki şekli, yüzey/hacim oranlarının bilinmesi büyük önem taşımaktadır.

Bu karakteristik özellik farklarından dolayı çok çeşitli yapıda ve özellikte nanoparçacık ve nanoyapıların sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Araştırmacıların üzerinde en çok durdukları ve sentezlemeye çalıştıkları nanoyapılar ise 1 boyutlu olan nanolifler, nanoçiviler, nanobeltler, 2 boyutlu olan nanoyapraklar, nanotabakalar, nanotabaklar ile 3 boyutlu olanlar ise nanoküreler, nanokapsüller, nanoçiçeklerdir. Araştırmacılar bu alandaki çalışmalarını yoğun bir şekilde sürdürmektedirler [4 - 6].

Bu nanoparçacıklar içinde manyetik nanoparçacıkların, uygulama alanlarının genişliği ve pek çok uygulamada başarı ile kullanılmasından dolayı özellikle biyoteknoloji ve tıp alanında (manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında contrast ajanı olarak), tıbbi tanı işlemlerinde, yeni nesil geliştirilen araç ve cihazlar için süper kapasitörler ve lityum iyon piller için elektrot olarak kullanımında, veri saklama işlemleri için manyetik akışkanların veri plakaları üzerine kaydında, çevresel iyileştirme çalışmaları için özellikle farkındalık yaratmak için elektrokimyasal ve biyo-elektrokimyasal sensör ile algılamada, reaksiyonlarda ise kataliz-foto kataliz işlemlerinde yoğun bir şekilde kullanıldığı görülmüştür [7 - 11].

Manyetik nanoparçacıkların içerdikleri süper paramanyetik özellikleri oksitlenmeden etkilenebilmektedir [12, 13]. Oksitlenmeyi minimize edebilmek ve manyetik özelliklerini işlevsel hale getirip arttırmak için üzerlerine koruyucu bir kabukla

kaplama işlemi yapılarak dış etkenlere karşı koruyucu yeni bir manyetik nano kompozit yapı oluşturulup koruma altına alınırlar [14,15]. Bu nano kompozit yapılar ikili ve üçlü bileşen içermektedirler. Genellikle de çekirdek malzeme olarak  $Fe_3O_4$  gibi bir metal oksit veya diğer manyetik özelliklere sahip malzemeler alınıp üzerlerine kaplama olarak çeşitli organik polimer malzemeler ile kaplama yapılarak manyetik çekirdek yapıları nanoparçacıklar sentezlenerek üretilmektedirler [16, 17].

Manyetik nanoparçacıkların en yaygın görülen kullanım alanlarından biri medikal görüntüleme teknolojilerinde kullanımıdır. Manyetik nanoparçacıkların kullanımı sayesinde daha hassas ve kaliteli bir görüntü elde edilebilmektedir [18, 19]. Bu medikal uygulamalarda genelde aktif olarak iyot temelli kontrast arttırıcılar kullanılsa da bunların iyota karşı duyarlı olan bazı hastalar üzerinde tansiyon, bulantı, kusma gibi bazı yan etkileri olduğu, ayrıca çevreyi kirletici etkileri olduğu saptanmıştır [20, 21]. Bu yüzden iyot temelli kontrast ajanlarının yerine manyetik nanoparçacık içeren kontrast ajanlarının kullanımı yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [22, 23].

Burada da özellikle bizmut elementinin yüksek atom numarasına sahip olup, x-ışını soğurma potansiyelinin yüksek olması nedeniyle x-ışını bilgisayarlı tomografi cihazlarında kontrast ajanı olarak kullanımı yoğun ilgi görmektedir [24, 25]. Araştırmacılar tarafından bu bizmut nanoparçacıklarının x-ışını bilgisayarlı tomografisinde contrast ajanı potansiyellerinin yüksek olmadığı bilinmektedir. Bizmut nanoparçacıklara manyetik özellik gösteren elementler ile katkılanarak bu nanoparçacıklara manyetik özellik kazandırılıp MR görüntülemeye de kontrast ajanı olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu saptanmıştır [26, 27]. Bu sebeple de medikal uygulamalar için hem MR görüntülemeye hem de x-ışını bilgisayarlı tomografi cihazlarında kontrast ajanı olarak kullanılabilmesi bizmutun kullanım potansiyelini eşsiz hale getirmektedir.

Manyetik nanoparçacıkların kontrollü ebatları ve maruz kalan yüzeyleri manyetik nanotaneçikleri sentezlemek ve kontrol etmek için çok önemlidir. Yapılan uygulamalarda çoğunlukla 5 - 15 nm boyutlarındaki parçacıkların kullanımının oldukça uygun olduğu görülmüştür. Ancak bu durum manyetik nanoparçacıkların morfolojilerine ve parçacık boyutlarına göre stabilitesindeki değişim miktarına büyük ölçüde bağlıdır. Bu miktar kullanılan malzeme miktarına ve içinde bulunan spesifik durumlara göre de değişkenlik göstermektedir [28, 29]. Manyetik

nanoparçacıklar ile ilgili en önemli problem ise kimyasal olarak oldukça aktif yapıda olmaları ve parçacıkların hacim/yüzey oran miktarında yüzey alanının yüksek olması sebebiyle meydana gelen yüksek yüzey alanı yüzünden enerjiyi azaltma eğiliminde olacak şekildeki yığılma olmasıdır. Bu yüzden manyetik nanoparçacıkların çekirdeğinin oksitlenmeye karşı korunabilmesi için işlevselleştirilmiş belirli bir koruyucu kabuk tabaka ile kaplanmasının önemi çok büyüktür [30, 31].

Manyetik nanoparçacıkların üretimi için farklı sentezleme yöntemleri vardır. Bu yöntemlerin birbirlerine kıyasla avantaj ve dezavantajları mevcut olup, kullanılan bu yöntemlerden biride hidrotermal sentez yöntemidir. Hidrotermal sentez yöntemi farklı yapıdaki kimyasal bileşiklerin ve malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir metottur [32, 33]. Yöntemin diğer yöntemlere kıyasla bazı avantajları mevcuttur. Bunlardan en önemlileri ise çözeltilerin elektrik iletkenliğindeki çok yüksek artış ile yoğunluğundaki yüksek düşüşün meydana gelmesi, madde taşınımının çok kolay ve hızlı bir şekilde olması ile yüksek ve tek kristal oluşumudur. Hidrotermal sentez yöntemi ile manyetik nanoparçacıkların boyutu ve şekli üzerinde mükemmel bir kontrol sağlanabilmektedir [34].

Bu yöntemin temelinde yüksek buhar basıncında kaynama noktası olan sulu çözeltiden farklı reaksiyon koşullarında uygun manyetik metalik nanoparçacık kristallerinin üretilmesi yatmaktadır. Kullanılan reaksiyon stratejisi mevcut katı-sıvı-çözelti fazının ara yüzünde meydana gelen faz ayrışmalarına dayanmaktadır [35].

$\text{Bi}_2\text{S}_3$  nano yapıları hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Ve bu sentezlenen  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nano yapılarının bir kısmı  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ile katkılanarak değişik oranlarda  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  katkılanmış  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nano yapılar elde edilmiştir. Üretilen bu katkılı ve katkısız nano yapılar mikroskopik ve spektroskopik yöntemler kullanılarak incelenerek manyetik karakterizasyonları yapılmıştır. Spektroskopik incelemeler sonucunda ise nano yapıların  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 'den oluştuklarını onaylamıştır. Ayrıca katkılama yapılan numunelerde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  varlığı gözlemlenmiştir.

Yapılan mikroskopik incelemelerin sonucunda ise oluşan bu nano yapıların nanoçiçek formu yapısında olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca yapılan manyetik incelemelerde ise  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ile katkılanmış  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nano yapıların manyetik hassasiyet gösterdiği görülmüştür. Üretilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ile katkılanmış  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nano yapıların tıbbi görüntüleme cihazlarında kullanılma potansiyeli oldukça yüksektir.

Bu yapılan çalışmada ikili yapıya sahip manyetik nano kompozit malzeme sentezini başarı ile gerçekleştirildi. Çalışmada düşük maliyetli olması ve yüksek x-ışını soğurma potansiyeli mevcut olduğu için çekirdek madde olarak  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  kullanılıp, bu nanoparçacığa manyetik özellik kazandırmak içinde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ile katkılama işlemi yapıldı. Böylece manyetik özellik gösteren  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanokompozit malzeme üretimi yapılabilmektedir.

## **2. NANOPARÇACIKLARIN GENEL ÖZELLİKLERİ VE KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ**

### **2.1 Genel Özellikler ve Uygulama Alanları**

Nanoteknoloji ve nano bilim alanında yapılan araştırmalar günümüzde yeni gelişen, etkisini günlük yaşantımızda yakından gördüğümüz bir alandır. Nanoteknoloji tek atom ve yoğun madde arasında konumlanmış özel boyutu tanımlar. Bu boyutta 1 nm (nanometre) ile birkaç yüz nm arasında bulunun maddelerin teknolojik uygulamalarda kullanılması ile ilgilidir. Bu boyutta malzemeler hem tek bir atoma sahip özellikler gösterebileceği gibi hem de yoğun madde olarak sahip oldukları özellikleri gösterebilirler. Ayrıca boyutları ve şekilleri sahip oldukları özellikleri derinlemesine etkileyebilmektedir.

Araştırmacılar tarafından nanoteknoloji ve nanobilim alanında yapılan güncel çalışmalar her zaman günlük hayatımızı kolaylaştırıp daha kaliteli hale getiren uygulamalar olmuştur. Nanoteknoloji ile üretilen malzemeler üzerinde nanometre seviyesinde bir kontrol sağlanıp, o ölçek skalasında kaliteli ve hassas üretim yapılabilir. Nanometre ölçüm skalası metre ölçüm skalasına kıyasla ondan bir milyar kere daha küçüktür. Yaklaşık olarak bir metrede 1.000.000.000 (bir milyar) nanometre vardır. Gelişen nanoteknoloji uygulamaları bize bu ölçek seviyesinde çalışabilmemize ve daha kaliteli malzeme üretebilmemize olanak sağlamıştır [36].

Nanometre seviyesinde üretilen malzemelerin normal büyüklük halindeki malzemenin özelliklerinden farklı olarak temel özellikler gösterebilmektedir. Nanoteknoloji ile nano boyut seviyesindeki bu malzemelerin fiziksel, kimyasal, biyolojik özellikleri teknolojik uygulamalarda kullanılabilir. Ayrıca nanoteknolojik araştırmalarda nanomalzemeler ve özellikleri incelenebilir ve tek tek atomlarının ve moleküllerinin nanometre ölçeğinde görüntülenerek bu seviyede modellenmesini ve manipülasyonunu içeren ve kapsayan bir nanoteknoloji mühendisliği alanı oluşturulmuştur. Malzemelere atomik boyutta müdahale



yapılabilmektedir. Bu yönde yapılan araştırma-geliştirme çalışmaları ise benzersiz davranışlara sahip daha gelişmiş malzeme üretimi, daha hassas aygıt ve cihaz üretimi üzerinde yoğunlaşmıştır.

Nanoteknoloji ekonomi ve çeşitli endüstri sahaları için daha işlevsel özelliklere sahip daha az bir ham madde kaynağı ile daha düşük seviyede enerji tüketerek daha küçük, ucuz maliyette ve daha hafif yeni cihaz ve ürünlerin üretimini sağlamaktadır. Nano bilimin uygulama safhasındaki temel özelliklerine bakıldığında ise nanoteknolojinin, bir olanaklar teknolojisi olduğu görülür. Daha önce uygulanabilir olmayan yeni ürün sınıflarının ve proseslerin geliştirilmesini sağlar. Nanoteknoloji geleneksel alışılmış olanı bozmaktadır. Nanoteknoloji uygulamalarında kullanılan yeni yaklaşımlar ile mevcut ürün ve ürün işleme yöntemlerinden oldukça farklı olan ürün ve ürün işleme teknikleri keşfedilmektedir. Yeni geliştirilen üretim prosesleri sonucu daha yüksek kalite standartlarını sağlayan ürünler üretilmiştir. Bu yüzdende pek çok kullanılan eski teknoloji endüstride kademeli olarak terk edilmeye başlanmıştır. Nanoteknoloji evrensel ve çok disiplinli bir bilim dalıdır. Bir çok bilim alanını etkilemekte olup, çok çeşitli teknolojik ve bilimsel altyapıdan beslenmektedir [37].

Nanoteknoloji uygulamaları ile nano ölçekteki organik ve inorganik malzemelerin oluşturulmasını ve işlenmesi ile bunların kontrollü bir şekilde dağıtılacak sistemlerin oluşturulması sağlanıp, moleküler boyutta özellikle hücre biyoloji uygulamaları için uygun nano partiküller kullanan nano aletlerin geliştirilmesi mümkün olmuştur. Nano yapılar çok küçük boyut ve yapıda olduklarından malzemelerin içerisine katıldıklarında malzemelerin içerisinde hacimsel olarak az bir miktarda bulunsalarda katkı yaptıkları malzemelerin karakteristiklerine etki edebildiklerinden dolayı üstün, devrimsel malzemeler olarak kabul edilmişlerdir. Bu sebeple malzemenin içerisinde bulunan nano yapıların malzemeye yaptığı en küçük katkının bile tespiti büyük ölçüde mümkün olmuştur [38].

Nanopartiküllerin kontrol edilebilen şekillerinin ve morfolojilerinin olması onların kullanımını avantajlı kılmaktadır. Nanopartiküllerin fiziksel en temel özellikleri ise  $10^{-9}$  m mertebesinde (1 - 999 nm) arasında parçacık boyutuna ve oldukça yüksek yüzey alanına sahip olması sayesinde çok iyi derecede elektrik, optik, manyetik ve mekanik özellikler göstermesidir. Kimyasal açıdan bakıldığında ise oldukça aktif malzemelerdir. Bu malzemelerin yapısal ve yapısal olmayan uygulama alanları

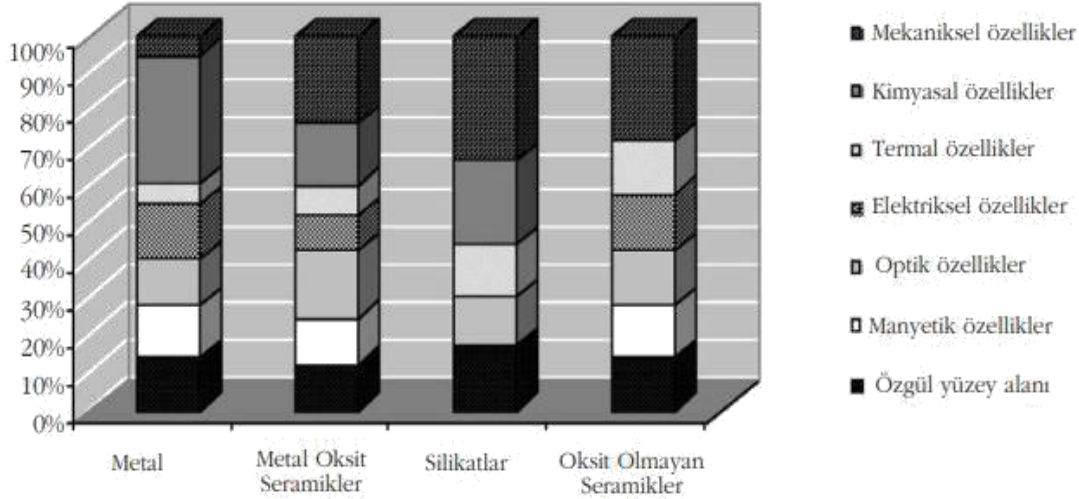
mevcuttur. Bu tür katkı ilaveleri ile partiküller arasında koagülasyon (bir araya gelerek birikme) ve agregasyona (küçük parçaların bir araya gelerek daha büyük bir yapı oluşturması) karşı stabilizasyon sağlamak için partikül yüzeyleri şarj edilerek karmaşık yapılar oluşmaktadır [39, 40].

### **2.1.1 Özgül yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g)**

Nanomalzemelerin özgül yüzey alanı onların karakteristik davranışlarında önemli bir parametredir. Ayrıca yüzey alanının stabilizasyonu, nanopartiküllerin morfolojisi ve katılama yapıldığı malzemeyle oluşturduğu ara yüzey gibi özellikle de nanomalzemelerin birçok özelliklerini değiştirebilir. Bunlardan en önemlileri katalitik reaktivite ve ilişkili olduğu benzer davranışlardır. Nanoparçacıkların boyut miktarı azaldıkça, yüzeylerinin hacimlerine olan oranı da artar ve bu da onların katalitik davranışlarını etkiler. Bu tür durumlara verilecek en iyi örnek ise soy metallere dayalı katalizörlerdir. Diğer son teknoloji katalizörle bir karşılaştırması yapıldığında büyük bir yüzey alanına sahip olması ve üstün katalitik aktiviteye neden olması sebebiyle tercih sebebidir. Benzer özellikler metal oksit katalizörlerde de görülmektedir. Bu yapılar daha düşük hacimlerde daha verimli katalitik aktivasyona olanak sağlamaktadır [41].

### **2.1.2 Manyetik özellikler**

Parçacık boyutları düştükçe manyetik hassasiyet miktarı da artar. Nano ölçekteki parçacıklarda büyük bir sıklıkla manyetik davranışta görülmektedir. Bu yapılar içinde nano ölçekte üretilmiş mükemmel yumuşak karakteristikli manyetik malzemeler bulunduğu gibi sert manyetik karakteristik gösteren malzemeler de bulunmaktadır. Bu malzemelerin en yaygın kullanım alanları yüksek yoğunluklu medya depolanması için veri depolama malzemesi olarak kullanım ile medikal uygulamalardır [41].



Şekil 2.1: Nanoparçacıkların en fazla yararlanılabilen özellikleri [41].

### 2.1.3 Optik özellikler

Metal nanoparçacıklar bir süredir gelişmiş optik özellikler gerektiren uygulamalarda tercih edilmektedir. Sahip oldukları yüzey plazmon rezonansı ile yüksek hassasiyetli sensör uygulamalarında ve biyolojik numunelerin gelişmiş mikroskopi çalışmaları için tercih edilmektedirler. Nanoparçacık boyutu ışığın kritik dalga boyundan daha küçükse, belirli bir miktarda saydamlık elde edilebilir. Soğurma veya emilim miktarları dalga boyu-boyut seçimi oranına göre kontrol edilip belirlenebilir. Ayrıca bunun dışında ligandlar ve harici pertürbasyonla da kontrol edilebilmektedirler. Bu yüzden bu tür nano malzemeler saydamlık ve diğer özelliklerinin birleştirilmesi ile özellikle bariyer filmler ve film kaplama uygulamalarında kullanılmak için uygundur. Çizilmeye dayanıklı, gelişmiş zirkonyum oksit ( $ZrO_2$ ) ile transparan, aşınmaya ve UV ışımlara karşı dayanıklı kaplamalar olarak yaygın olarak kullanılan seryum dioksit ( $CeO_2$ ) nanoparçacıklarının kullanımının bu tür uygulamalara birer örnek olduğu söylenebilir [41].

### 2.1.4 Elektriksel özellikler

Metal nanoparçacıklar, metal olmayanlara kıyasla daha ince bir tabakaya ve daha güvenilir bir elektriksel rotaya sahip olduklarından, geleneksel malzemelere kıyasla daha fazla nokta ile temas halindedir. Nanoparçacıkların temel özellikleri tek tek kontrol etmeye uygun bir yapıda olduğundan taşıma işlemi belirli bir rotada kontrol altında tutmak mümkündür. Bu kontrol altındayken kimyasal yapı ve

parçacık boyutu, iyonik potansiyeli ya da elektron afinitesini de kontrol edilebilir. Bu durumda elektronik ve mantık devreleri uygulamaları için elverişli bir ortam oluşmasını sağlar [41].

### **2.1.5 Termal özellikler**

Metal parçacıkların polimer sistemlere homojen olarak yayılmaları, onların termal özelliklerinde belirgin bir gelişme meydana getirip, işlem süresinde kısalmaları sağlar. Bazı uygulamalar için termal yüksek iletkenlik gereklidir. Nanoparçacık boyutunun küçülüp azalması, sinterleme ve erime sıcaklığı ile doğrudan ilişkilidir. Bazı yapılan uygulamalara bakıldığında ise 100 nm'den küçük olan gümüş nanoparçacıkların sinterleme sıcaklığı 150 °C kadar düşük olabilmektedir. Bu sebeple de küçük parçacıkların temel matrikse daha verimli eklenebildiği ve daha iyi bir termal iletkenlik sağlayabildiği sonucu ortaya çıkmıştır [41].

### **2.1.6 Kimyasal özellikler**

Metal nanoparçacıklar biyosit uygulamalarında kullanılabilirler. Bu yüzden kararlı haldeki Ag nanoyapıların, biyositpolimerik kaplamalara uygun üretimi yapılabilir. Bu tür polimer kompozitlerinin kompleks oksit nano parçacıkları doplama yapması ve güçlü agresif bir ortama maruz kaldıklarında iyileştirme gibi özellikleri vardır. Ayrıca metal oksitlerin kimyasal ve katalitik özellikleri sebebiyle foto katalitik kendi kendini temizleyen camlarda kullanılma potansiyeli vardır. Havada meydana gelen nem ve kirleticilere karşı nadir toprak oksitler oldukça duyarlı olduklarından dolayı kimyasal reaktif, yüzey özellikleri ve doplanan yüzeydeki ışığın soğurulma miktarının önemi büyüktür. Yine aynı zamanda yakıtlar, yakıt pilleri, süper kapasitörler ve patlayıcılar vb gibi uygulama alanları için reaktivite ve katalitik aktivitenin birleştirilmesi gibi bazı reaktif kataliz türlerinde metal nanoparçacıklar kendilerine kullanım alanı bulurlar. Bu kataliz nanoparçacıkların homojen dağılımı ile büyük yüzey alanı/hacim oranı olması sonucu çalışmaktadır. Bunun sonucunda platin grubu ve değerli metallere ihtiyaç duyulan miktarların azaltılmasında faydalı olmaktadır. Diğer metallerin de kullanımının önünü açmaktadır [41].

### **2.1.7 Mekanik özellikler**

Seramik metal oksit nanoparçacıkların kullanımı sonucunda daha düşük ağırlıkta ve mukavemet gerilimine karşı daha dayanıklı malzemeler elde edilmiştir. Bu tür kompozit yapılarda nanoparçacıkların kimyasal özelliklerine, en boy oranındaki değişimlere, fazlar arasında dağılma ve polimer matrisiyle olan etkileşimlerine bağlı olarak kompozitlerin son mekanik özellikleri değişim göstermektedir [41].

### **2.1.8 Nanoparçacıklarda diğer özellikler**

Nanoparçacıkların yüksek yüzey – hacim oranlarına sahip olmaları ve kimyasal karakteristiklerinin sonucunda gösterdikleri bazı özellikleri de mevcuttur. Ancak bu durumu tek başına bir özellikten ziyade geniş özel bir uygulama alanı olarak düşünmek daha doğru olacaktır. Yüksek yoğunluklu veri depolama kapasitesindeki veri yoğunluğunu arttırmak için anizotropi manyetik nano parçacıkların özel düzenlenmesinden faydalanılmaktadır. Burada, nano yapılar kendiliğinden düzenlenerek büyük bir potansiyel oluştururlar. Ayrıca bir diğer özellik de nanoparçacıkların biyolojik aktiviteyi de içermesi sebebiyle biyolojik özelliklerinin olmasıdır [41].

Nanoteknoloji de son zamanlarda meydana gelen gelişmeler sonucunda kimyadan biyoteknolojiye, malzeme biliminden fiziğe, gıda sektöründen elektronik cihaz uygulamalarına kadar birçok alanda, eşi görülmemiş yeni ürünlerin ve yeni özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesi mümkün olmuştur. Bu üretilen yeni kompozit malzemeler günlük hayatımızdaki problemlere çözüm olarak yerlerini almışlardır. Bu alanda yapılan araştırmalar ise hızla devam etmektedir [42].



Şekil 2.2: Nanoteknolojinin başlıca kullanım alanları [42].

### 2.1.9 Medikal uygulamalar

Tıp alanında geliştirilen yeni nesil teknolojiler, insan vücudu ve yaşam sistemi hakkında ayrıntılı bilgi alma imkanı oluşturmaktadır. Bu yüzden nano boyuttaki malzemelerin ve cihazların geliştirilmesiyle, vücudumuz hakkında ayrıntılı inceleme yapma imkânı doğmuştur. Üretilen nanomalzemeler ile canlı hücreler ve dokular moleküler seviyede etkileşim halinde girebilir. Bu etkileşim bize biyolojik yapı hakkında bilgi verebilir. Bu amaçla biyolojik yapıdaki farklı organlar üzerinde gözlem yapıp bilgi edinebilmek ve daha sonra da bu bilgileri kayıt altında tutabilmek için otonom moleküler aletler kullanılmaktadır. Bu aletler aynı zamanda zamansal hem de bölgesel gözlem yapabilmekle birlikte, vücuttan analiz için gerekli olan örnek parçalarda kanla birlikte alınıp sağlıklı ve sağlıklı dokular hakkında gerekli veriyi toplayabilmektedirler. Ayrıca tıbbi uygulamalarda kullanılan bu nanoparçacıklar, canlı organizmaların hücre, doku, hücre içi komponentlerdeki biyolojik mekanizmaların karakterize edilmesi için moleküler görüntüleme amaçlı olarak da kendine kullanım alanı bulmaktadır. Bu görüntüleme tekniği başta kanser olmak üzere hastalıklara karşı erken teşhis koyup etkin kontrollü ilaç salınımı ile hastaların tedavilerinin hızlı bir şekilde yapılabilmesini sağlar. Aynı anda hem hastalık tanısını koyup, hem de bu hastalık için gerekli olan tedaviyi birleştiren platformlara teranostik konsept adı verilir. Üzerleri nano parçacıklar tarafından yüklenmiş ilaçlar hastalıklı doku ve hücrelere doğrudan etki ederek tedaviyi

başlatırlar. Bu nanotıp alanında özellikle kişiselleştirilmiş tıp kavramı ile ifade edilen her bir bireye özgün tedavi uygulanması stratejisinin de bir parçasıdır. Kişileştirilmiş bu tedavinin faydası tedavi sırasında ortaya çıkan bazı istenmeyen yan ve toksik etkilerin ortadan kaldırılmasıdır [43].

#### **2.1.10 Tekstil sektöründe kullanımı**

Günümüz nanoteknoloji uygulamaları kullanılarak tekstil malzemelerine yeni bir çok özellik kazandırılır. Bu sayede tekstil malzemeleri daha dayanıklı ve uzun ömürlü olurlar. Ayrıca bu malzemelere UV ışınları tutmadan, enerji depolamaya kadar, koruyucu bir tabaka oluşturma gibi yeni nesil özelliklerin tekstil ürünlerine kazandırılmasında nanoparçacıkların kullanımının önemi büyüktür [44].

#### **2.1.11 Enerji ve elektrik üretiminde kullanımı**

Enerji ve elektrik üretimindeki özellikle yüksek verimliliklerinden dolayı nanoteknolojik üretim malzemelerin kullanımı çok önemlidir. Bu malzemelerden daha küçük ve hafif olan, yüksek yüzey alan oranına sahip ve verimli elektrik çıktısı sağlayabilen karbon nanotüpler batarya elektrotlarında kullanılmaktadır. Bu sayede hafif, küçük ve verimli olan bu bataryalar pek çok alanda kendilerine kullanım alanı bulmaktadırlar. Ayrıca benzer nanoteknolojik malzemelerinin kullanımı ile yeni nesil yakıt hücrelerinin verimlerinin artırılması sağlanır. Bu yakıt hücreleri son dönemlerin popüler ve geleceği parlak konularındandır. Kullanım alanları son yıllarda gittikçe artmaktadır [45].

#### **2.1.12 Kozmetik sektöründe kullanımı**

Kozmetik sektörü ile ilgili medikal düzeyde yapılan araştırmalar sonucunda kullanılan nano boyuttaki partiküllerin boyutlarındaki küçülme nedeniyle deri tarafından emilme hızının arttığı ve cilt dokusunda hasarların daha hızlı iyileşmesine katkısı olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple nano yapılar kozmetik sektöründe sıklıkla kullanılmaktadır. Bu alanda yapılan nanoteknoloji araştırmalarına örnek vermek gerekirse geliştirilen pudra gibi kozmetik ürünlerinin cildin gözeneklerine kadar derinlemesine nüfuz ederek cildin pürüzsüz ve doğal görünmesini sağlayarak çok iyi bir sonuç verdiği görülmüştür. Yeni nesil yaşlanmayı geciktirici ve kırışık önleyici kremler de nanoteknoloji araştırmaları sonucunda geliştirilip üretilmekte ve

endüstriye sunulmaktadır.Ayrıca yeni geliştirilen nanoteknoloji uygulamaları ile saçların beyazlamasını ve saç kayıplarının engellenmesinin de sağlanabileceği düşünülmektedir [45].

### **2.1.13 Güvenlik ve koruma sektöründe kullanımı**

Nanoteknolojiden savunma ve güvenlik alanında da güncel ve etkin olarak yararlanılmaktadır. Bu durumdan dolayı da yeni nesil geliştirilen savaş uçakları başta olmak üzere sivil savunma uygulamaları için hayat kurtaran teknoloji ve malzemelerin geliştirilmesi gibi çok geniş bir alanda araştırma yapılmaktadır. Nanoteknolojiden faydalanılması sayesinde daha küçük boyutlarda ve taşınabilir ve hareketli hafif malzemelerin üretilmesi mümkün olmuştur. Özellikle kurşun ve şarapnel parçalarına karşı insan vücudunu koruyan giysiler ile itfaiyecilerin alevden korunmak için giydikleri elbiselerde bir nanoteknoloji ürünüdür. Son yıllarda yapılan yeni araştırmalar sonucunda askeri personellerin sahada daha fazla ekipmanla hareket icra edebilmeleri ve daha az yorulmaları amacıyla yapay kas güçlendiriciler konusunda çalışmalar devam etmektedir [45].

### **2.1.14 Otomotiv sektöründe kullanımı**

Geliştirilen nanoteknoloji uygulamaları tüm otomotiv sektörünü ve otomotiv alt sistemlerinin tamamında kendine yer bulmuştur. Bu sistemlerin tamamında kilit bir role sahiptir. Bu otomotiv endüstrisi nanoteknoloji için oldukça bereketli bir alan olmuş, endüstriye girişini sağlamıştır. Bu sektördeki başlıca uygulamaları ise nanoparçacıkların araba lastiklerinde dolgu maddeleri olarak kullanılması, araçlardaki cam, ayna ve ekranlar için yansıma ile buğulanmayı engelleyici kaplamaların üretiminde, araçlardaki nanoelektronik devrelere dayalı yeni nesil sensör ve elektronik bileşenlerin geliştirilmesinde ve yeni nesil hidrojen depolama teknolojisi ile daha gelişmiş yakıt pillerinin geliştirilmesi olmuştur. Son yıllarda yapılan araştırmalar da ise üretilen karbon nano tüp kompozitlere kendiliğinden iyileşen kaplama özelliğinin kazandırılması ve ultra hafif araba üretimi vardır [45].

### **2.1.15 Gıda sektöründe kullanımı**

Nanoteknolojinin geliştirilmesi ile gıda sektöründe devrimsel ve yenilikçi sayılabilecek uygulamalar meydana gelmiştir. Bu uygulamalar özellikle rekabetin



çok yoğun olduğu gıda firmaları için kendi aralarında müşteri çekebilmek amacıyla yarışa sebebiyet vermiştir. Müşteriler her zaman güvenilir, taze, kaliteli, pratik, doğal ve lezzetli gıda ürünleri talep etmekte ve bu ürünleri almaktadırlar. Bunun içinde gıdaların raf ömrünün arttırılması ve tazeliğini uzun süre koruyabilmesi için nanoteknolojinin nimetlerinden faydalanılmaktadır. Bu alandaki çalışmalar ise son hızla devam etmektedir [45].

**Çizelge 2.1:** Nanoparçacıkların güncel ve gelişmekte olan uygulamaları [45].

Elektronik, optoelektronik ve manyetik uygulamalar	Biyomedikal, ilaç ve kozmetik uygulamalar	Enerji, katalizör ve yapısal uygulamalar
Kimyasal, mekaniksel cilalama	Anti-mikrobiyaller	Otomativ katalizörü
Elektro-iletken kaplamalar	Biyo-geciktirme ve imleme	Seramik membranlar
Manyetik akışkan contalar	MRG10 kontrast	Yakıt pilleri
Çoklu-tabakalı seramik konsansatörler	Ortopedi ve implantlar	Foto katalizörler
Fosforlar	Koruyucu güneş kremleri	Propellantlar
Kuantum optik aygıtlar	Termal spreycaplamalar	Çizilmeye dayanıklı kaplamalar
Optik fiberler		Güneş pilleri

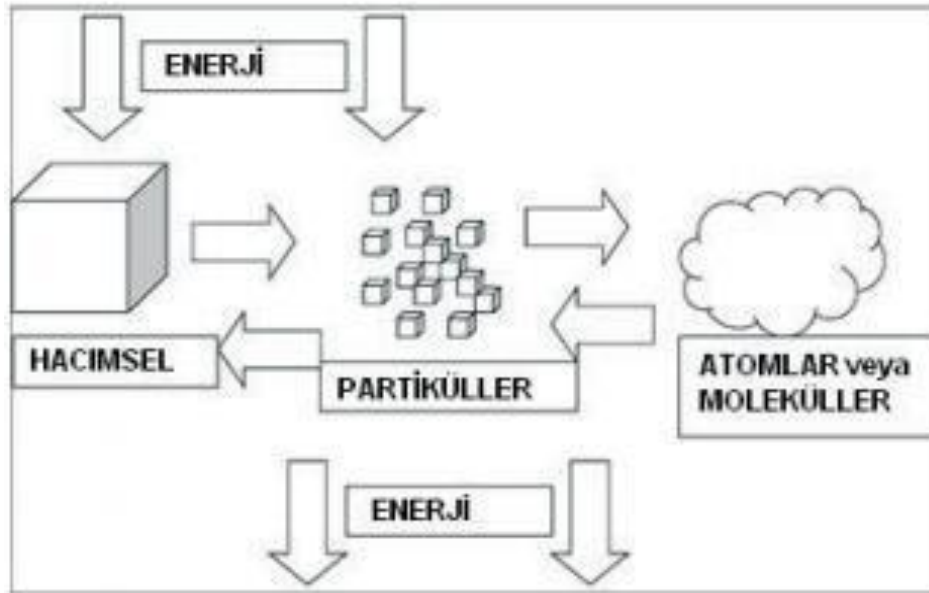
## 2.2 Manyetik Nanoparçacıklar

Manyetik özellikler gösteren nanoparçacıkların nanometre ölçeğinden mikron ölçeğine kadar geniş bir spektrumda sentezi yapılmaktadır. Kritik bir ölçeğin altında ve sıcaklığın üstünde bu nanoparçacıklar süper paramanyetik özellik kazanırlar. Bu özelliklerinden faydalanarak istenilen şekilde manyetik alan kullanılarak hareket etmesi sağlanabilir ve farklı nanoparçacık kompozisyonları meydana getirilir. Bu parçacıkların uygulama alanları çok geniştir. Bu yüzden manyetik nano parçacıklara araştırmacıların yoğun bir ilgisi olmuştur. Parçacıkların boyutlarının nano boyut seviyelerine düşmesi onların manyetik davranışlarının artmasına neden olmaktadır. Başta yumuşak mükemmel kıvamlı manyetik malzemeler ve sert manyetik malzemeler olmak üzere iki ana uygulaması vardır. Bu tür manyetik nanoparçacıkların yoğunluklu medya depolanması ve medikal alanında

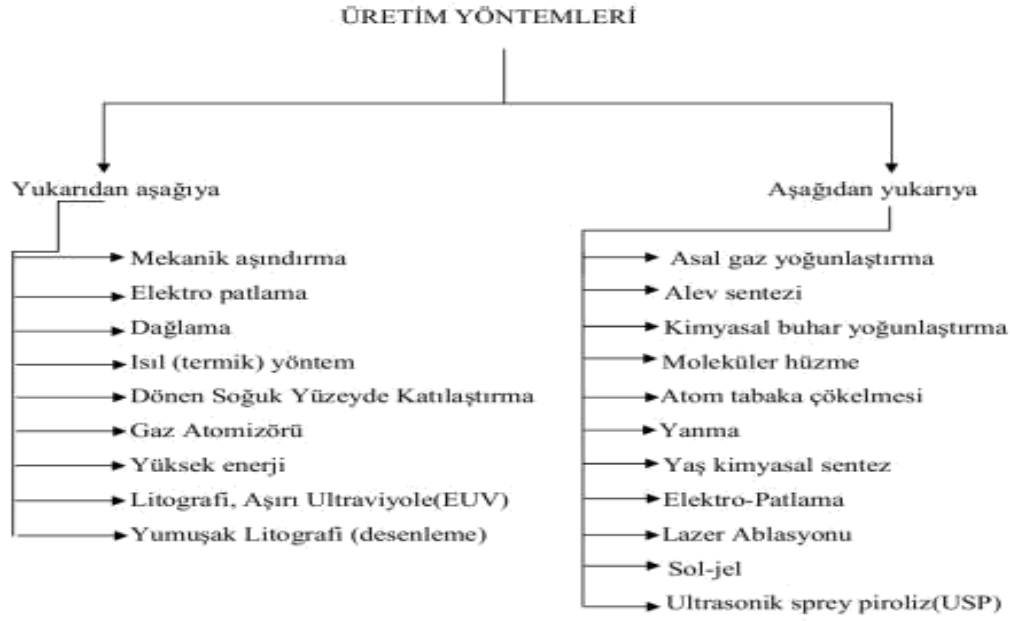
kullanımından istifade edilmektedir. Ayrıca ilaç sektörü ve biyoteknoloji uygulamalarında da kullanılmaktadır. Bu tür yapılara Demir oksitler için;  $Fe_3O_4$  (magnetit) ve  $\gamma-Fe_2O_3$  (maghemit), Toz metalleri için; Fe ve Co, Spinel yapıda ferrimagnetler için;  $MgFe_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$  ve  $CoFe_2O_4$ , Alaşımlar için;  $CoPt_3$  ve  $FePt$  örnek olarak verilebilir [46].

### 2.3 Nanoparçacıkların Sentez Yöntemleri

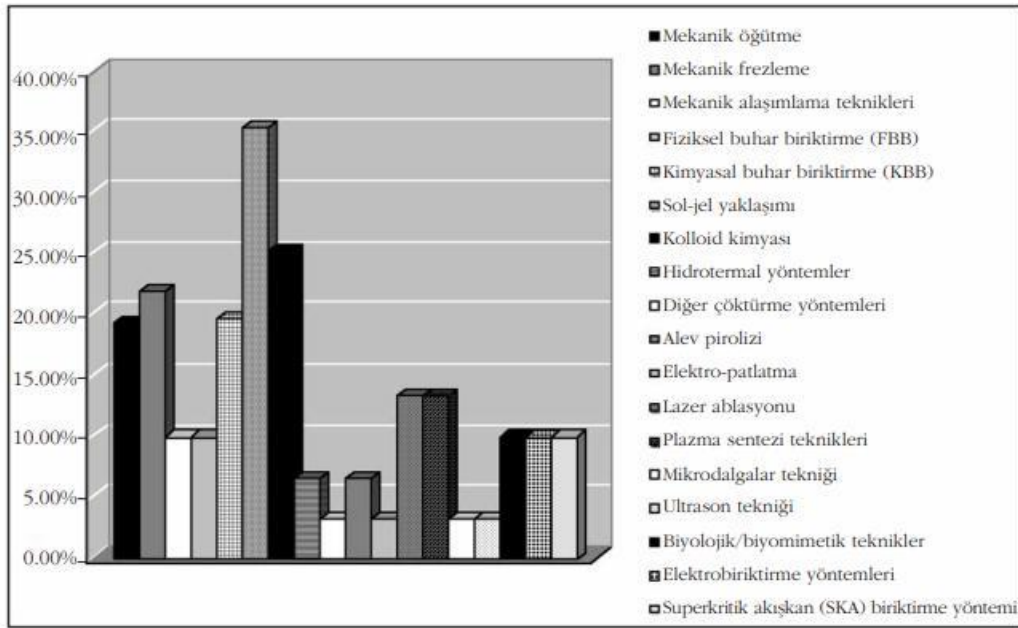
Nanoparçacık üretimi için kullanılan sentez yöntemleri iki ana yaklaşım altında incelenmektedir. Bunlar malzemeye dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji aktarımı sonucunda malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalar elde edilmesi prensibine dayanan yukarıdan aşağıya (top down) yaklaşımı ile atom veya molekül boyutundaki yapıların kimyasal reaksiyonlar ile büyütülerek daha büyük yapılar elde edilmesi esasına dayanan aşağıdan yukarı (bottom Up) yöntemlerdir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı üretim yapılan yöntemler daha fazla enerji tüketimi gerçekleştirirler. Bu sebeple yüksek hız değirmenleri de denen mekanik öğütme ve aşındırma yöntemi, gaz yoğunlaştırma tekniği, kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprej piroliz yöntemleri gibi hızlı yöntemler geliştirilmiştir [47, 48].



Şekil 2.3: Nanopartikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar [48].



**Şekil 2.4:** Nanopartiküllerin üretiminde en çok kullanılan yöntemler [48].



**Şekil 2.5:** Nanoparçacık üretim yöntemlerinin kullanım sıklığı miktarları [48].

Bu sınıflandırmanın dışında nanopartiküller fiziksel ve kimyasal temelli olarak da iki ana başlık altında da toplanabilir. Mekanik enerjinin kullanıldığı ya da buharlaştırma vs. gibi fiziksel tekniklerin kullanıldığı üretim yöntemleri fiziksel, kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği elektroliz, kimyasal çöktürme gibi tekniklerin kullanıldığı yöntemler ise kimyasal üretim yöntemleri olarak kabul edilebilir [49].

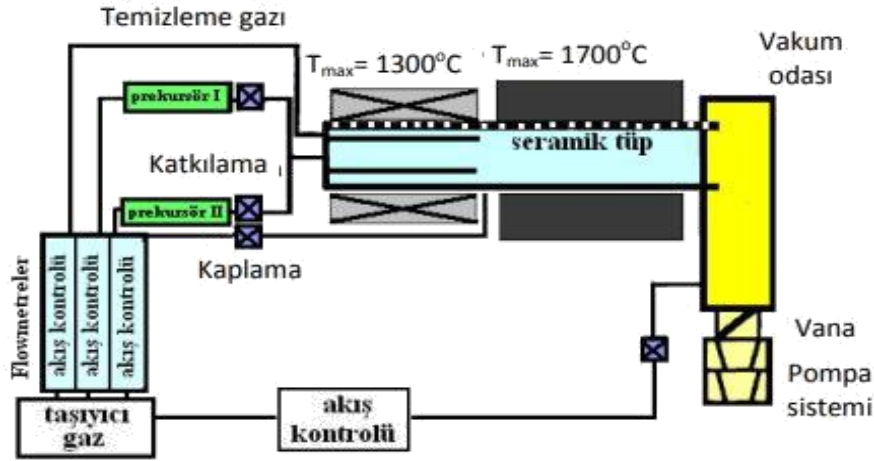
### **2.3.1 Kimyasal üretim yöntemleri**

Kimyasal reaksiyonların kullanımının yoğun olduğu ve kimyasal reaksiyonlara dayanan yöntemler, kimyasal temelli olarak kabul edilmekte ve sınıflandırılmaktadır. Kimyasal üretim yöntemlerinin en çok bilinenleri “Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma Yöntemi(CVD)”, “Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi”, “Sol Jel Yöntemi”, “Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi(USP)”, “Moleküler Huzme (Işın) Epitaksi”, “Atom Tabaka Çökeltmesi”, ”Hidrotermal Sentez Yöntemi”, ”Termal Parçalanma”, “Asal Gaz Yoğunlaştırma (AGY) Yöntemi”, “Ortak Çöktürme" Yöntemleridir.

#### **2.3.1.1 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)**

Bir kimyasal buhar biriktirme yöntemi olan CVD (Chemical Vapour Deposition) ile nanoparçacık sentezleme yönteminin son yıllarda popüler bir şekilde kullanıldığı görülmüştür. Bu yöntemin her türlü malzemeye uygulanabilir olması gibi bir avantajı da vardır. Kolay ve pahalı olmayan malzemeler başlangıç malzemesi olarak kullanılabilir. Sentez sonunda aglomera olmamış yapıda parçacıklar üretilir. Bu yöntemde taşıyıcı gazın akış türü, hızı ve sıcaklığı gibi temel parametreler sentezleme sonucu elde edilen nanoparçacıkların şekli ve boyutunu karakterize etmektedir [50].

Ayrıca kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi ile katkılanmış ve kaplanmış yüzeylerde üretilmektedir. Uygulanan yüksek sıcaklık altında gaz fazında olan malzemenin bir plaka veya katalizör üzerinde nano malzemeye dönüşmesi işlemi sonucunda yüksek performanslı saf katı haldeki nano malzemeler üretilir [51,52].



Şekil 2.6: CVD reaktörünün şematik gösterimi [50].

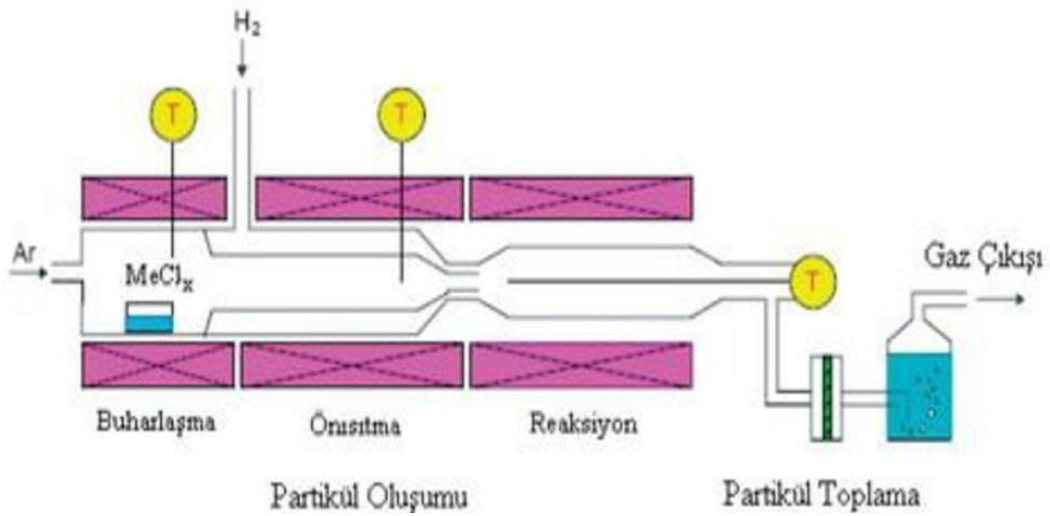
Kimyasal buhar depolama yöntemi (CVD)'inin tarihsel gelişimi ve kullanımına bakıldığında ilk olarak Almanya'da 1994 yılında yüksek miktarlardaki nanopartiküllerin üretiminde kullanıldığı görülür [53, 54]. İlk üretilen malzemeler buhar fazına kolaylıkla geçebilme özelliği olan bileşiklerdir [55]. Bu yöntemin en önemli avantajlarından bir diğeri de piyasadan ticari olarak kolaylıkla temin edilebilen, yaygın olarak bilinen kimyasal malzemelerin kullanılmasıdır. Bu sayede de geniş bir ürün sentezleme imkanı oluşmaktadır [54-56]. Temel olarak bu yöntemde gaz fazındaki malzemenin kısaca başlangıç malzemesinin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı verilerek buharın reaktör olarak da adlandırılan fırın içine taşınıp burada ısıl parçalanma ile partiküle dönüşümüne dayanmaktadır. Taşıyıcı gaz olarak genellikle asal gazlar tercih edilir. Eğer bileşiğe katkılama yapılmak istenirse ya da bileşiğe başka bir madde indirgenmek istenirse CO, H<sub>2</sub> veya CH<sub>4</sub> gibi gazlar da taşıyıcı asal gazlara ilave edilebilir. İşlem sonunda farklı toz toplama yöntemleriyle ısıl parçalanma sonucu oluşan nanopartiküller ve atom kümelenmeleri alınıp kapalı bir bölme içerisinde sıvı azot geçen bir çubuğun yardımıyla bu bölmeye çöktürülmektedir [54, 57].

Kimyasal buharlaştırma yöntemi başta kullanılan malzemeden sentezlenen ürün kısmına kadar buharlaşma, piroliz/homojen çekirdekleşme, kristalleşme ve toplama olarak 4 ana aşamadan oluşmaktadır [50, 58]. Bu aşamalar sürekli ve kesintisiz bir akış şeklinde bir taşıyıcı gaz yardımı ile yürütülmektedir [50, 59]. Bu yöntemde kullanılan sıcaklık miktarı ve taşıyıcı gazın cinsi ve reaktör geometrisi kimyasal sentezleme sonucu oluşan nanopartikülün kristal yapısı ve büyüklüğü ile özellikle morfolojisi üzerinde etkilidir [60,61].

### 2.3.1.2 Hidrojen indirgeme yöntemi

Metalik nanopartiküllerin üretimini gaz fazındaki indirgenme sistemi ile gerçekleştiren bir kimyasal üretim yöntemidir. Yöntemin aşamalarının parçacık oluşumu, parçacık toplanması ve gaz yıkama adımlarından oluşmakta olduğu görülür. Bu yöntemde bakıldığında Fe, Ni, Co gibi metalik nanopartiküllerin laboratuvar koşullarında sentezlenmesinde özellikle bu yöntem etkin olarak kullanılmaktadır.

Bu yöntemin ilk safhalarında partikül oluşumu gerçekleştirilmesi işlemi için başlangıç çözeltilisinin buharlaştırılarak taşıyıcı ve indirgeyici bir gazla ön ısıtılmış bölgeye ve daha sonra indirgenmenin gerçekleşeceği daha sıcak bölgeye taşınması gerekir. Bu sistemde hidrojen gazı hem hem redükleyici hem de taşıyıcı olarak kullanılırken azot ve argon gibi inert gazlarda taşıyıcı özellik gösterirler. Sentezlenen ürünün kristal yapısını ve parçacık boyutunu reaksiyon ve ısıtılmış bölgenin sıcaklığı, partiküllerin buharla birlikte fırın içerisinde kalış süresi belirlemektedir [62,63].



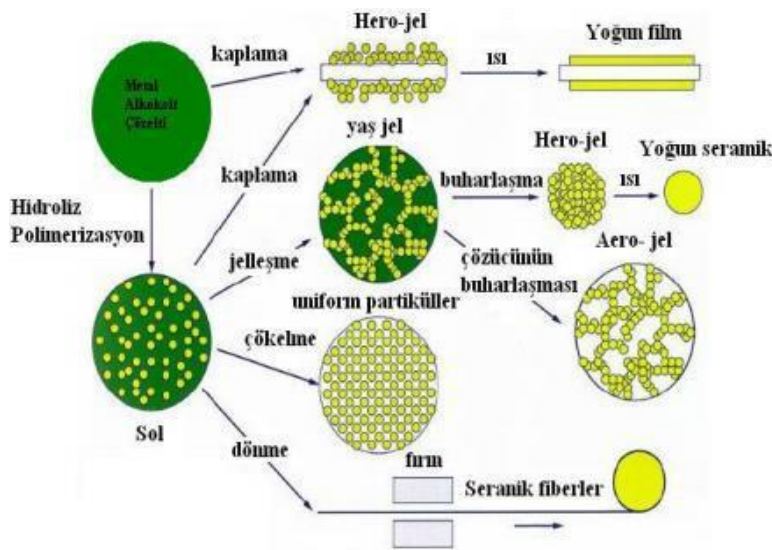
Şekil 2.7: Hidrojen indirgemeyöntemi ile nanopartikül sentezleme işlemi [62].

### 2.3.1.3 Sol-jel yöntemi

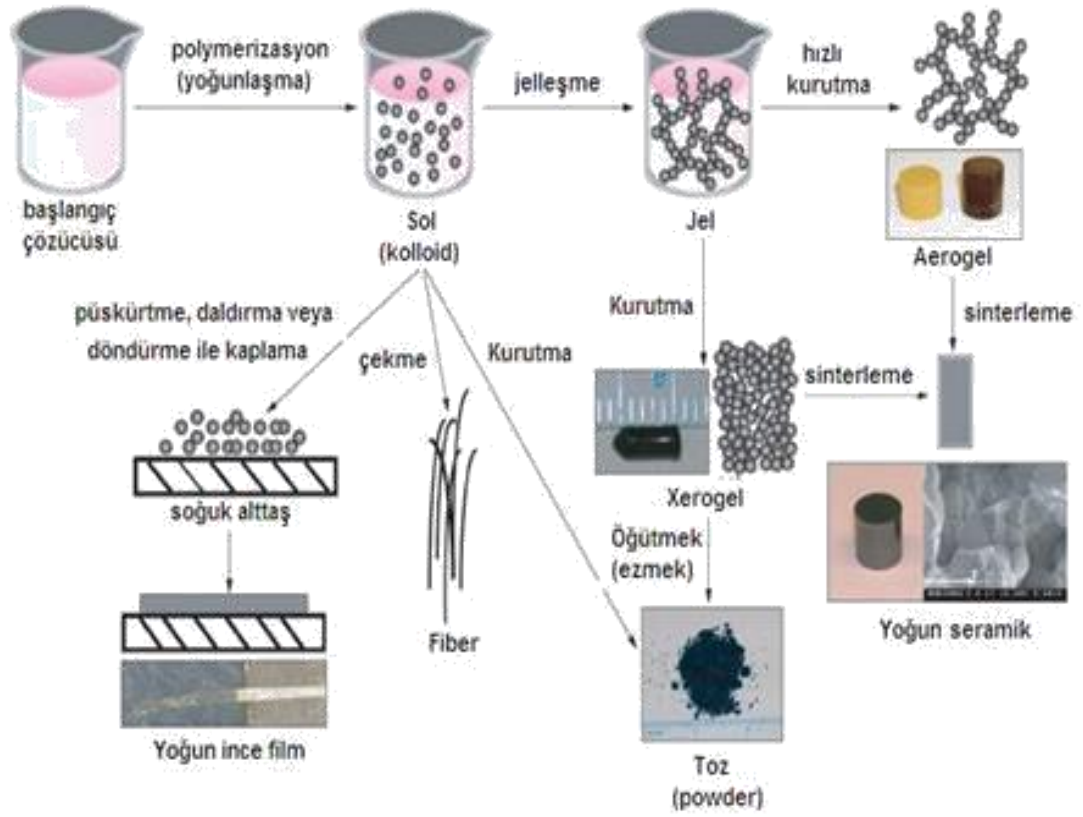
Nanoparçacık üretiminde oldukça sık tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemin temelinde metal alkoksit ve inorganik tuz benzeri minerallerden ve kimyasallardan oluşan başlangıç çözeltilerinden hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları sonucu nanoparçacık sentezi başarı ile gerçekleştirilmektedir. Sol-jel yönteminin kullanılan diğer yöntemlere kıyasla üretilen malzemelerin kontrollü bir şekilde ve homojenize

edilmiş uygun parçacık boyutunda üretilebilmesi avantajı mevcuttur. Bu yöntemin pahalı çok zahmetli sentezleme yapısının olması ile kullanılan başlangıç malzemesine kıyasla üretim sonunda çok az bir ürün elde edilmesinden dolayı diğer yöntemlere göre verimi çok düşük seviyededir. Ancak nanoparçacık üretiminde sol-jel yönteminin kontrollü ve homojen yapılu ürün verebilmesi nedeniyle verimi düşük olsa da kullanımının yaygın olduğu görülmektedir [50, 58, 64].

Günümüzde yapılan uygulamalarına bakıldığında ayrıca bu yöntem ile nanoparçacıkların üretimi dışında ince film yüzey kaplamalarında, fiber üretiminde yoğun malzemelerin üretimi de yapılmaktadır [51, 65].

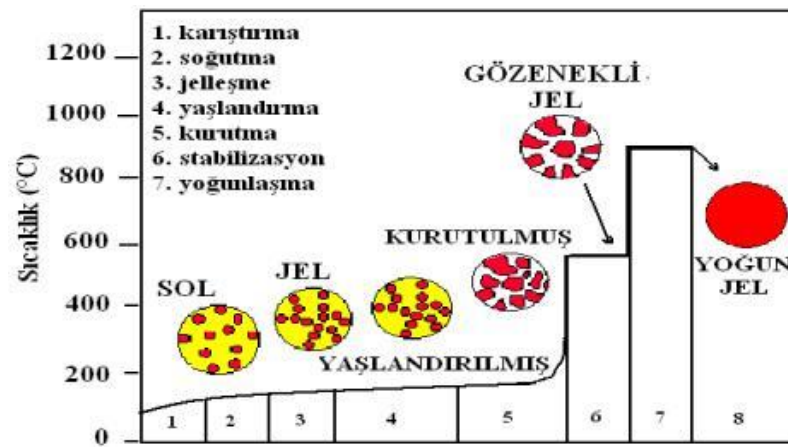


**Şekil 2.8:** Sol-jel teknolojisi kullanılarak üretilebilecek malzemelerin bir gösterimi [50, 66].



Şekil 2.9: Sol-jel yöntemiyle malzeme üretiminin şematik bir gösterimi [50, 66].

Şekil 2.8’de görülen sol birkaç yüz nanometre çapındaki katı parçacıklardan oluşmakta ve sıvı faz içindedir. Bu katı partiküller katı makro moleküllerin içine daldırılması sonucunda likit fazdaki çözücü, yeni faza jel olarak yoğunlaşarak geçer. Elde edilen bu jel 20 - 100 °C gibi düşük sıcaklıklarda işleme tabi tutularak kurutulur. İşlem sonunda elde herojel yapılı porlu katı bir matris kalır [50, 65, 66].



Şekil 2.10: Sol-jel yöntemi kullanılarak yapılan parçacık üretiminin aşamaları [50, 67].

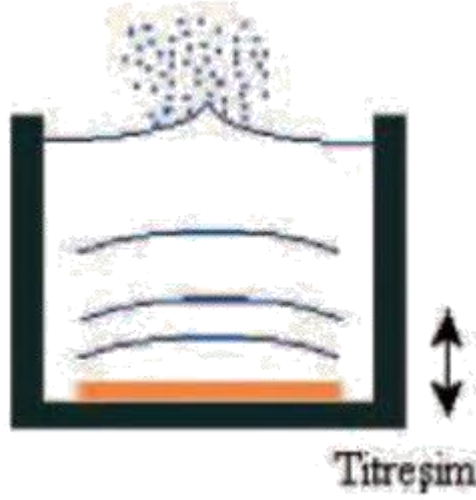


Sol-jel yöntemi ile nanoparçacık sentezinde kullanılan aşamalar sırasıyla karıştırma, soğutma, jelleşme, olgunlaştırma, kurutma, stabilizasyon ve son basamak ise yoğunlaşmadır [67].

#### **2.3.1.4 Ultrasonik sprej piroliz yöntemi (USP)**

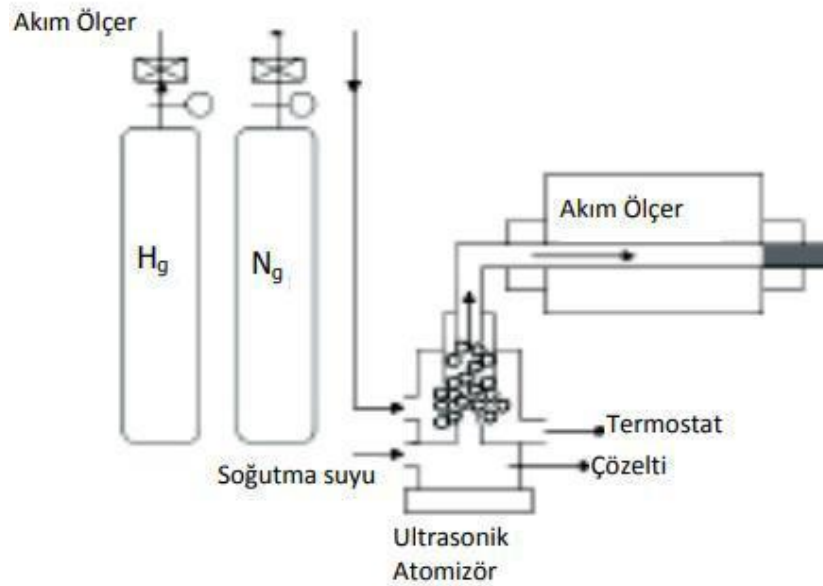
Ultrasonik atomizasyon ile sprej elde etme tekniği kullanarak nanoparçacık üretimi ilk defa 1971 yılında "Grenoble Nükleer Araştırma Merkezinde"(CENG) tarafından o zaman ki bilinen ismi ile Pirosoz tekniği ismi ile patenti alınarak uzun zaman kullanılmıştır. 1982 yılına gelindiğinde ise "Malzeme ve Fizik Mühendisliği Laboratuvarı" (LMGP) araştırma merkezi patent sahibi olan CENG'den bu teknik üzerinde çalışarak daha iyi sonuç alınacak bir hale getirebilmek için izin almıştır. Bu yöntem uzun yıllar boyunca ince film üretimi ve bazı medikal uygulamalarda kullanılmıştır. Ama özellikle mikron altı ölçek boyutuna sahip partiküllerin üretimi ise son yirmi yıldır bu alanda yapılan araştırmaların eseridir. Ultrasonik atomizasyon ile sprej elde etme tekniği ile farklı malzemelerden üstün kaliteye sahip yarı iletken oksit ince filmlerinin üretimi tüm dünyada bir çok gelişmiş laboratuvarında yapılmaktadır [68].

USP yöntemi ile küresel ve topaklaşmamış, çok değişken kimyasal bileşenlere sahip, uygun boyut aralığında ve morfolojide olan nano boyutlu partiküllerin üretilmesi mümkündür. Sentezleme işlemi sırasında yüksek saflıkta metal tuzları veya ikincil hammaddelerin temizlenmiş liç çözeltileri kullanılır [69]. Süreç boyunca ayrık damlacıklardan oluşan aerosol formunun, baştaki çözeltiden faz değişimi kontrollü olacak bir şekilde ısı parçalanma meydana gelir. Aerosol, 100 kHz - 10 MHz bandında yüksek frekanslı ultrasonik dalgası ile gaz sıvı ara yüzeyine yönlendirilme yapılmak suretiyle oluşturulur [70, 71].



**Şekil 2.11:** Ultrasonik atomizör kullanımı ile oluşan aerosolün gösterimi [70].

Aerosol sentezi sonucunda farklı parçacık morfolojisine sahip ürünler elde edilmiştir. 200 °C üstü yüksek sıcaklıklarda damlacığın buharlaşması, kuruması, çökmesi ve parçalanması yine damlacık seviyesinde olmaktadır [72, 73]. Bu yöntemde parçacık morfolojisi üzerinde en önemli adım olan buharlaşma, eş zamanlı olarak çözücü buharı ve çözünenin difüzyon damlacık sıcaklığının değişmesi ile gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda da çözünen tuzların yüzey veya hacim çökmesiyle katı veya poroz parçacıklar oluşur. Çökme işleminden sonra sıcaklık/zaman profilinin karakteristiği, ultrasonik sprey piroliz yönteminin diğer işlem adımlarında oluşacak birincil seviyedeki (ilk kristalleşen) parçacıkların büyümesini, birleşmesini ve toplanmasını sağlamaktadır [74,75].



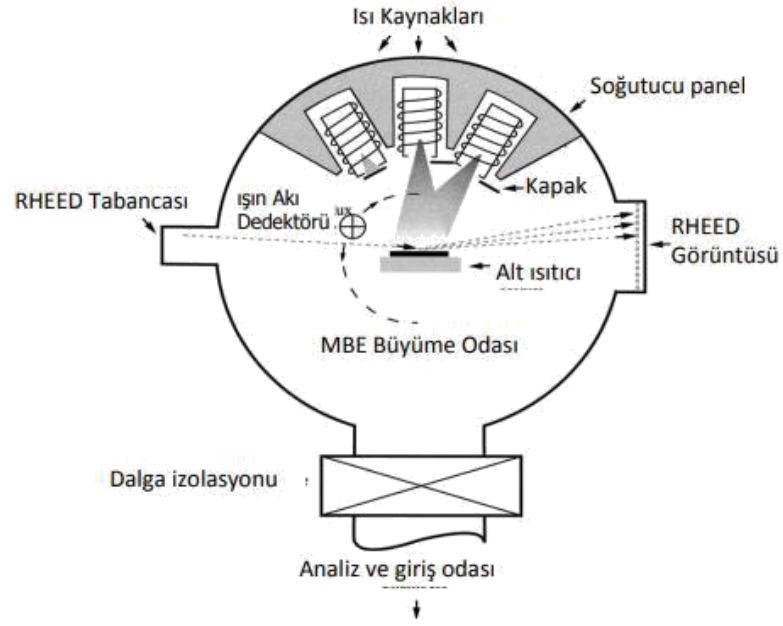
**Şekil 2.12:** USP yönteminin çalışma tekniğinin görüntü şeması [74, 75].



Şekil 2.13: Sprey piroliz sürecinin şematik gösterimi [74, 75].

### 2.3.1.5 Moleküler huzme epitaksi (MBE) yöntemi

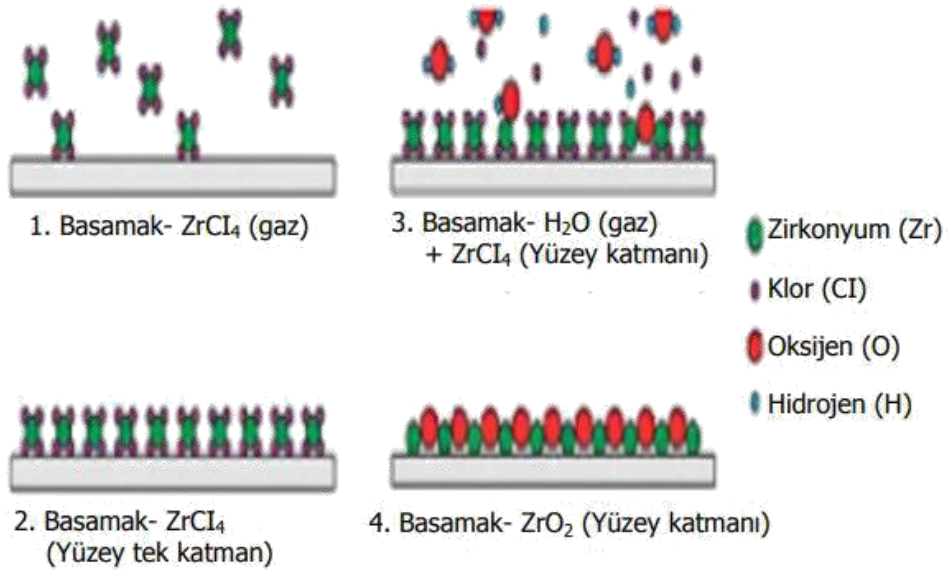
Moleküler ışın epitaksi (Molecular Beam Epitaxy - MBE) metodu ilk olarak yarı iletkenlerin büyümesi uygulamasında kullanılmıştır. Bu yöntem yarı iletkenlerden metallere kadar çok çeşitli elementlerden oluşan epitaksiyel filmlerin büyüme süreci başarı ile yönetilmektedir. Elektronik endüstrisinde yüksek teknolojik değerinden dolayı bu malzemelerin kullanımı yaygındır. Bu yöntemin temelinde atomların veya moleküllerin buharlarından oluşan ışınlarının, ultra yüksek vakum (ultra high vacuum - UHV) şartlarında neredeyse atomik kalınlıkta temiz yüzey üretmek için önceden işlenmiş ısınmış kristale uygulanması vardır. Gönderilen atomlar yüzeydeki her bir kristal tabakasının kusurlarına yapışarak bir epitaksiyel film oluştururlar ve kompozisyon hızlı bir şekilde değiştiğinden dolayı bu filmler fark edilirler. Aynı kimyasal buhar çökeltme yönteminde olduğu gibi çökeltilecek malzemelerin buharları, yüksek vakum altında, ısıtılan bir tabaka üzerine yönlendirilir. Bir sonraki aşamada büyüme işlemi yapılır ve bu işlemin yapılması esnasında hassas kompozisyon kontrolü yapılması oldukça faydalıdır. MBE filmler temiz bir ortamda sentezlendiğinden ve üretilecek film üzerinde tam kontrol sağlandığından MBE teknik ile üretilmiş yapılar katı hal teorisinde kullanılan ideal modellere oldukça yakındır. Tabaka üzerine çöken atom veya moleküller birbirleri ile bağ yaparak kalınlığı nano boyutlarda bir film oluştururlar [51,76,77]. Bu yöntemle geniş bir spektrum alanına sahip kuantum kuyu cihazları, süper kafesler ve lazerler ve diğer benzersiz yapılar başarılı şekilde verimli olarak üretilmektedir [78].



**Şekil 2.14:** RHEED sistemindeki esas büyüme kaynakları, kapaklar, ışın akı detektörü ve yapının büyümesi boyunca görüntülenmesini gösteren basit bir MBE odasının üstten görüntüsü [78].

### 2.3.1.6 Atom tabaka çökeltmesi yöntemi

Bu yöntem de aynı kimyasal buhar yoğunlaştırma yönteminde olduğu gibi hazırlanan yüzey üzerine buharlaştırılmış malzemenin çökeltmesi uygulamasına dayanır. Her defasında plaka üzerinde bir molekül kalınlıkta film tabakası oluşur. Şekil 2.15 de  $ZrCl_4$  ve  $H_2O$ 'nun bu yöntem kullanılarak yüzey üzerinde katman oluşturması gösterilmektedir [51].

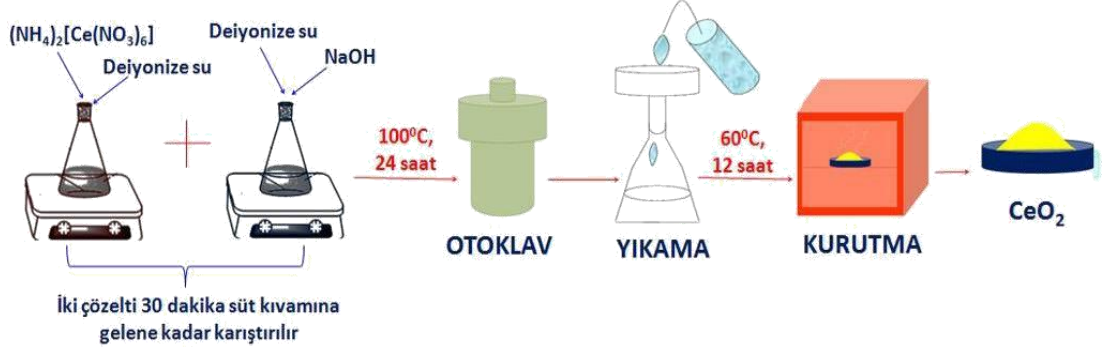


Şekil 2.15: Atom tabaka çökmesi [51].

### 2.3.1.7 Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal sentez metodu birçok kimyasalı içeren değişik kompozisyonda malzemelerin üretimine imkan veren önemli bir metoddur. Fiziksel ve kimyasal işlemler kapalı bir sistem içinde bulunan sulu çözeltide  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  den yüksek sıcaklıklarda, 1 atm den yüksek basınç altında gerçekleşen sentez işlemine hidrotermal sentez denir. Bu metot ile pratik olarak normal koşullarda çözünmeyen silikatlar, sülfidler, bazı oksitler gibi substansları,  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  varan yüksek sıcaklıklar ve 10 - 80 MPa, bazen 300 MPa'a kadar görülen yüksek basınç altında sulu çözeltilerde seyreltme yeteneğine dayanmaktadır. Hidrotermal yöntem yüksek sıcaklık ve dolayısıyla yüksek basınca dayanıklı metal kaplar veya otoklavlarda denen özel sistemlerde gerçekleştirilmektedir. Hidrotermal sentez yönteminin esaslarını belirleyen faktörlerin başında ortamın sıcaklığı, ortamın başlangıç pH'ı, işlem süresi, ve kapılı kabın basıncı olmaktadır.

Yöntemin diğer yöntemlere göre bazı avantajları vardır. Bunlar çözeltilerin elektrik iletkenliğindeki çok yüksek artış, yoğunluğundaki yüksek düşüş, madde taşınımının çok kolay ve hızlı olması yüksek kristalinite ve tek kristal oluşumudur [79, 80].



**Şekil 2.16:** Hidrotermal yöntem ile hazırlanan CeO<sub>2</sub> nano çubuk sentezinin şematik gösterimi [80].

Hidrotermal sentez metodunun kullanımının bazı avantajları mevcuttur. Bunlar kararsız olan substansların ergime noktası yakınında kristallerinin sentezlenebilmesi ve yüksek kalitede nanoyapıların üretilmesidir. Nano yapıların kristallenme işlemi sırasında izlenememesidir. Hidrotermal üretimde spesifik özelliklere sahip bir solvent oluşturmak için için kritik noktadan düşük sıcaklık ve basınçlardan, süper kritik koşullardan etkilenebileceğini de göz önünde bulundurmak gereklidir. Bazı metal tuzları hidrotermal çözeltilerinde saf suda olduğundan çok daha yüksek derecede çözülebilmektedir. Hidrotermal metotlarla ilişkili ayrıca bir grup solvotermal sentez metodu da mevcuttur. Bu metot da organik solventler ve süper kritik CO<sub>2</sub> kullanılmaktadır [79].



**Şekil 2.17:** 15 ml PTFE hidrotermal sentez otoklav reaktörü



**Şekil 2.18:** Hidrotermal sentez için teflon otoklav ekipmanları

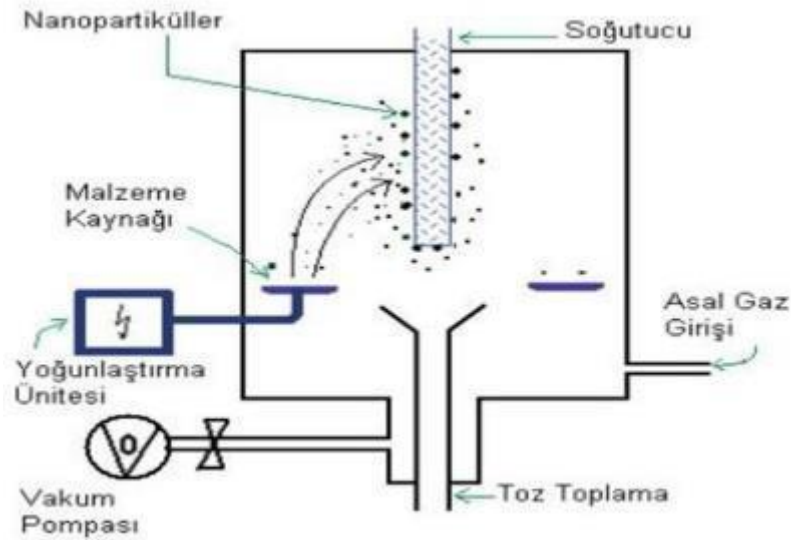
Hidrotermal metod, aynı zamanda reaksiyon ortamını kontrol ederken bazı dış faktörlerinde senteze yardımcı olarak kullanılmasına izin verir. Bunun sonucunda elektrokimyasal, mikrodalga, ultrasonik, ve mekanokimyasal hidrotermal sentez üretim metotları ortaya çıkmıştır. Sentetik zeolitler hidrotermal metotla üretilen en önemli nanomalzemelerden biridir. Çözeltide yüzey aktif maddelerin bulunması ve istenilen gözenek boyutlarını içermesi nedeniyle istenilen gelişmişlikte morfolojik nanomalzemeler sentezlenir [80].

### **2.3.1.8 Termal parçalanma yöntemi**

Termal parçalama yöntemi ile yüksek kaynama noktalı organik çözücülerde oleik asit varlığında demir-oleat kompleksleri karıştırılarak kaynatılır ve termal yolla oluşan kompleks parçalanır. Oksijen varlığında ortamdaki demir manyetite dönüşür ve ortamda surfektan olmasından dolayı çok fazla büyüyemez. Elde edilen parçacıkların boyutu 5 - 22 nm arasında sıcaklığa ve kaynama süresine bağlı olarak değişmektedir. Bu kullanılan yöntem organik bazlıdır. Bu sebeple de kloroform heksan gibi organik çözücülerde çok iyi sonuç verir. Bu yöntem kullanılarak elde edilen nanokristaller çok iyi monodispers yapıdadır [81].

### 2.3.1.9 Asal gaz yoğunlaştırma (AGY) yöntemi

AGY yöntemi kullanılan sistemler çok yönlü sistemlerdir. O yüzden de özellikle günümüzde nano yapılı tozların laboratuvar ölçeğinde sentezlenmesinde kullanılır[82]. Ayrıca bu yöntem kullanılarak kompozit, metalik ve seramik nanoyapıların yanısıra oksijen gibi bir reaksiyon eğilimi yüksek gazlar kullanılarak oksitler veya diğer bileşiklerden oluşan yapılar da üretilebilir [82,83]. Bu metod 1984 yılında ilk defa Birringer ve arkadaşları tarafından nano kristallerin, metal ve alaşımların üretiminde kullanılmıştır. Bu yöntem özetlenirse suyun soğuk bir günde ısıtılmasına benzemekte olduğu söylenebilir. Isınan bu su buharlaşır ve çevresi ile etkileşerek ısı kaybeder ve soğuk yüzeylerde yoğunlaşma meydana gelir [61].



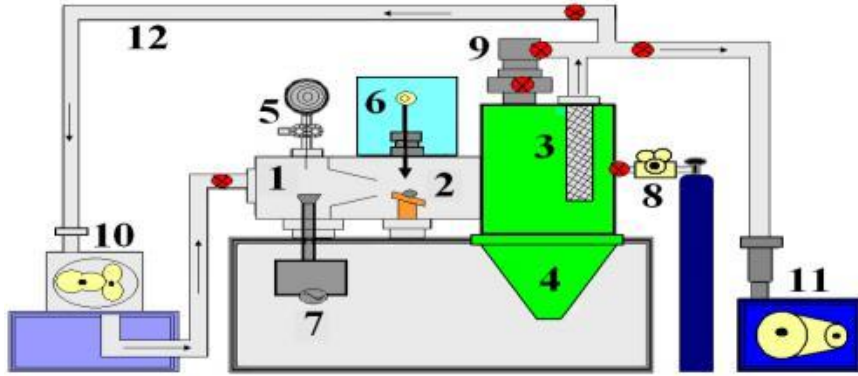
Şekil 2.19: Asal gaz yoğunlaştırma yönteminin şematik görünümü [61].

Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi nano parçacık üretimi için esnekliği ve kontrollü bir şekilde malzeme üretimine izin vermesi sebebiyle kullanımı oldukça popülerdir. Bu yöntemin temelinde uygulamasında kullanılan başlangıç malzemesinin temiz helyum atmosferinde buharlaştırılıp helyum atmosferinde soğutulması ile oluşan buharın sonucunda atomlar yoğunlaşarak nano parçacıklara dönüşürler. Oluşan bu yoğunlaşmış küçük nano parçacıkların toplayıcıda konveksiyon akımları yardımı ile taşınarak birikmesi sağlanır. Toplayıcıda biriken nanoparçacıklar yüzeyden kazınarak sıkıştırma cihazına gönderilir. İşlem sonunda gaz basıncı ayarlanarak



üretileen malzemelerin boyutu 1 - 100 nm arasında tutulur. Ayrıca istenilirse sinterleme işlemleri yapılarak da katı halde nano malzemeler üretilebilir [51].

Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi ile nano parçacık üretimini etkileyen başlıca faktörler bu nano parçacıkların sistemde kaldıkları süre miktarı, başlangıç malzemesinin buharlaşma hızı, sıcaklık, kullanılan asal gazın cinsi ve basınç miktarı, gaz akış hızıdır [61, 84].



**Şekil 2.20:** Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi ile nanoparçacık üretiminin gösteren şema.

Diğer soy gazlarla kıyaslandığında helyum daha yüksek termal iletkenliğe sahip bir maddedir. Dolayısıyla AGY işlemlerinde tercih edilmektedir. Buharlaşma safhasının gerçekleşmesiyle birlikte sıcak buharlaştırıcı üzerinde çekirdeklenme ve büyüme meydana gelir. Daha sonra parçacıkların çarpışması ve birleşmeleri sonucunda da daha iri taneler oluşur. Asal gaz yoğunlaştırma yönteminde nanopartiküllerin büyüme süreci üç ana aşamadan oluşmaktadır. Kaynaktan filtrelere kadar kullanılan sistemin farklı bölgelerinde bu aşamalar görülmektedir [50, 84, 85].

### 2.3.1.10 Ortak çöktürme yöntemi

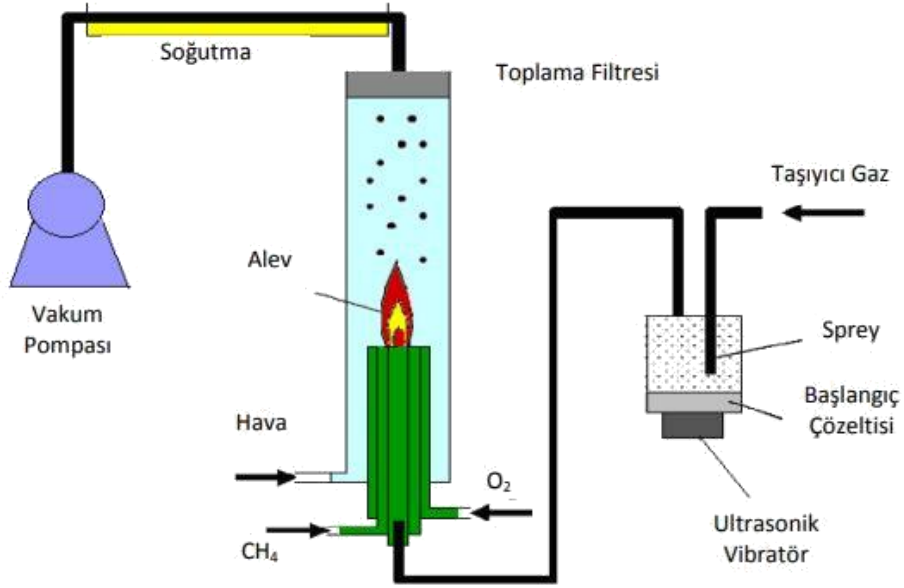
Ortak çöktürme yöntemi ile nanoparçacık üretimi, oda sıcaklığında yada daha yüksek sıcaklıklarda güçlü bir karıştırıcı altında  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  iyonlarının bazik ortamda çöktürülmesi ile elde edilir. Sentezlenen nanoparçacıkların boyutlarını pH, karıştırma hızı, sıcaklık,  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  oranı, asit veya baz tipi, iyonik şiddet ve ortamın niceliği belirler [81].

### **2.3.2 Fiziksel üretim yöntemleri**

Mekanik enerjinin kullanıldığı ve fiziksel özelliklerin daha fazla ön plana çıktığı yöntemler, fiziksel temelli kabul edilmekte ve sınıflandırılmaya tabidirler. En çok öne çıkan fiziksel üretim yöntemleri “Alev Sentezi Yöntemi”, “Mekanik Aşındırma Yöntemi”, ”Elektro-Patlama Yöntemi”, ”Lazer Ablasyonu”, “Litografi - Aşırı Ultraviyole Litografi (EUV) Yöntemi”, ”Yumuşak Litografi (Desenleme)”, “Nano-Damgalama Yöntemi”, “Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi(PVD)”, “Dağlama Yöntemi”, “Yüksek Enerji Yöntemi”dir.

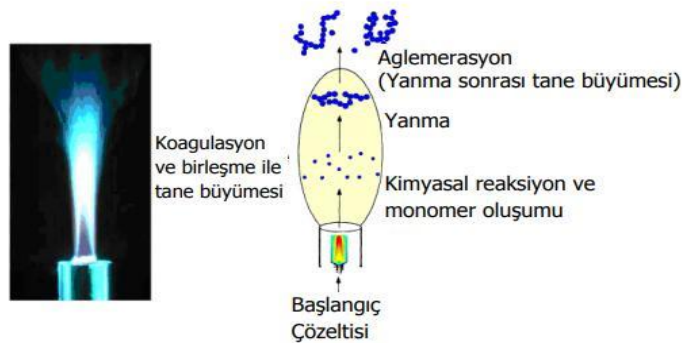
#### **2.3.2.1 Alev sentezi yöntemi**

Alev sentezi yöntemi diğer yöntemlere kıyasla daha düşük maliyet ve çok az enerji kullanımı avantajı vardır. Yöntemde kullanılan yakıt iki yerde birden kullanılmaktadır. Yakıtın bir kısmı ısıtıcı kaynak olarak kullanılırken, bir kısmı tepkimeye girerek reaktant olarak kullanılmaktadır. Alev sentezi yönteminde kullanılan reaktör tasarımı ve kullanımına geometrik olarak bakıldığında diğer reaktör ve fırınlara kıyasla çok yönlü olarak tasarlandığı görülür. Sistemde kullanılan kimyasal reaksiyon oldukça karmaşık olduğundan sıcaklık, kimyasal ortam ve zaman gibi birden çok parametrenin birlikte kontrol edilmesi gerekir [50, 86]. Parametrelerin kontrolü elde edilen ürünü etkiler. Öncü çözeltilisinin konsantrasyonuna bağlı olarak üretilen parçacık boyutu değişim göstermektedir. Ayrıca çözeltiliye farklı tuzlar eklenerek çoklu bileşenli sistemler de üretilebilir [50, 87]. Alev sentezi yöntemi sisteminde kullanılan ana sistem sırasıyla sprey üretici, kuvars reaktör, brülör, parçacık toplama filtreleri ve vakum pompasından oluşmaktadır [88].



**Şekil 2.21:** Alev sentezi yöntemi ile nanoparçacık üretim şeması [50, 88].

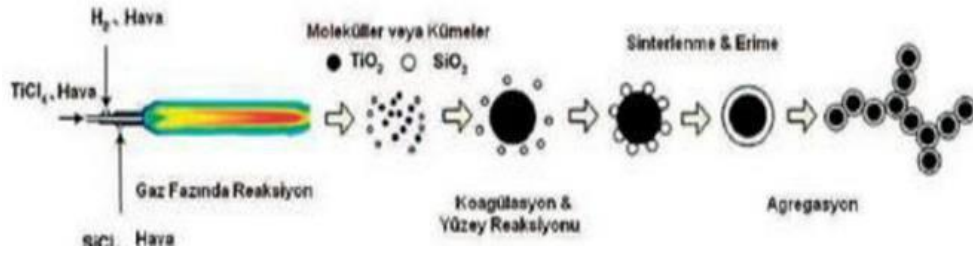
Şekil 2.21'de verilen alev sentezi yöntemine parçacık üretilirken sıvı başlangıç çözeltisi ile işleme başlanır. Bu sıvı çözeltiye bir pompa ile beslenerek, oksijen ortamında atomize yapıda bir sprey oluşturur. Küçük bir alev halka ile bu spreyn nozülün merkezinde buharlaşması ve tutuşması meydana gelir. Bir yanma işlemi olur. Bunun sonucunda sıvı buharlaşarak gaz fazı reaksiyonu haline geçer. Bir sonraki basamakta ise oluşan bu buhar yoğunlaşır. Oluşan nanoparçacıklar bir hazne içerisinde toplanmaktadır [5,89]. Sprey pirolizi ile sıvı çözeltilerden meydana getirilmiş aerosolün alev ortamına taşınması reaksiyonu sonucunda nanopartikül sentezi gerçekleşmektedir [83, 90].



**Şekil 2.22:** Alev sentezi yöntemiyle nanoparçacık üretiminin gösterimi [50, 90].

Alev sentezi yöntemi ile nanopartiküllerin ticari olarak yeterli miktarlardaki üretimi yapılabilmektedir. Bu durum onu kullanılan diğer üretim yöntemlerine kıyasla

avantajlı hale getirmektedir. Birçok avantaja sahiptir bunlar parçacık yapı ve boyut kontrolü, ve düşük işletim maliyetidir. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisi nedeniyle bu yöntem oksit nanopartiküllerin üretimi için de yeterince uygundur [50,91]. Kullanılan alev sentezi tekniğinde başlangıç malzemesi olarak kolay uçuculuğa sahip metal halojenürler ve bunların yakılması ile gaz fazındaki bu reaksiyonların bir sonucu olarak atomik yapıların oluşumu meydana gelir. Bunların birleşimi sonucunda da nanopartiküller oluşmaktadır [83, 92, 93].

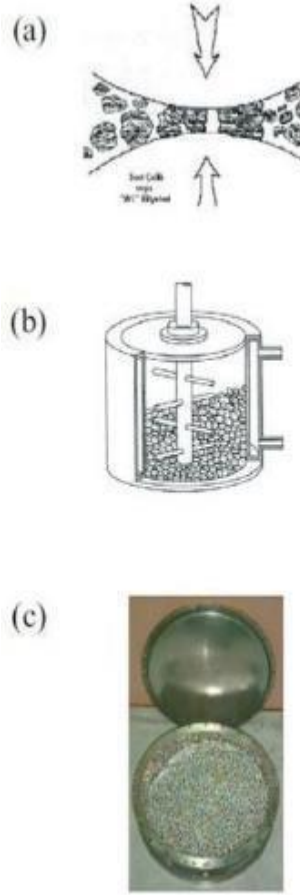


Şekil 2.23: Kabuk/çekirdek yapılı nanopartiküllerin üretimi [83, 91, 92].

### 2.3.2.2 Mekanik aşındırma yöntemi

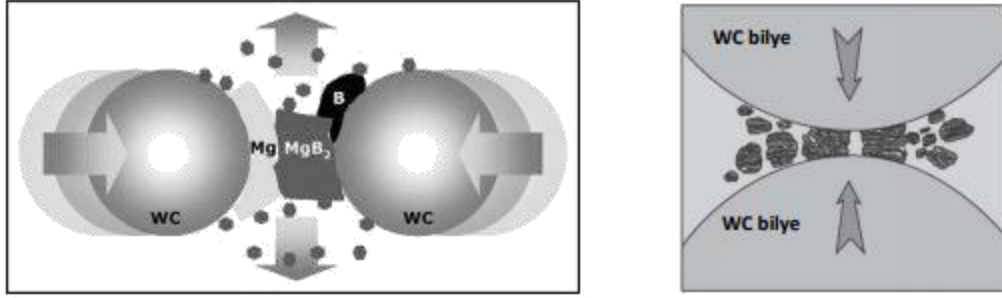
Mekanik aşındırma (MA) yöntemi ile nanopartiküllerin üretilmesi uygulamaları ilk defa 1970'li senelerde geliştirilmeye başlanmıştır. Bu üretim tekniği ile yeni tip alaşım ve faz karışımlarının üretimi başarı ile yapılmıştır. Bu onu atomik veya moleküler düzeyden kümesel toplanma şekline dayanan diğer yöntemlerden ayırır. Mekanik aşındırma yöntemi ile nanopartiküllerin üretilmesi yöntemi ile geniş bir bileşim aralığında alaşım, intermetalik gibi malzemelerin üretimi yapılır. Üretimi yapılan malzemelerin endüstriyel kullanımda kolaylıkla kırılabilen ve sert gevrek özellikli malzemeler olarak iki sınıflandırmaya tabi tutulduğu görülür. Eldeki kaba ve toz halindeki büyük boyutlara sahip partiküllerin, ince partikül boyutlarına inebilmesi için yüksek frekans ve düşük genlikli titreşimler üretme enerjisine sahip olan cihazlara ihtiyaç vardır. Bunlardan biride uygulamada kullanılan farklı bilya türüne sahip olan öğütücülerdir. Bu öğütücüler piyasada, Aşındırma Öğütücüler, Gezegen Öğütücüler, Titreşimli Öğütücüler, Yüksek Enerjili Bilyalı Değirmenler olarak sınıflandırılmaktadır [94, 95].

Numunenin boyut küçültme işleminin temelinde kullanılan mekanik öğütücülerle enerji uygulaması sonucunda, öğütücü ortam ve numune arasındaki çarpışmalar olmaktadır [50, 95].



**Şekil 2.24:** Mekanik aşındırma işlemleri (a), (b) şematik görünüm ve (c) bilyalı öğütücü [94, 95].

Şekil 2.24’de görülen işlemde mekanik aşınma sırasında öğütülen malzeme değişik elementlerden oluşmaktadır. İşlem sırasında bu elementler üretilen nanoyapıların içerisine karışmaktadır. Bu durum üretilen nanoyapıların safsızlığını etkilemektedir, bu durum bu yöntemin dezavantajıdır. Bunun dışında açık atmosfer koşullarında gerçekleştirilen proseslerin metalik partiküllerde oksitlenme veya yüzeyde azotlu yapılar oluşmasına sebep olduğu görülmektedir. Bu kullanılan sistem için meşakkatli bir sorun olup, öğütücü haznesinin asal gaz ile doldurulması ve sızdırmaz yapıda uygun contaların kullanılması ile kısmen giderilmiştir [53, 94].



**Şekil 2.25:** Büyük parçacıkların mekanik aşındırma yöntemi ile küçültülmesi [96, 97,98].

Bilyeler arasına konan tozlar, ilk aşamada bilyelerin hareketi ile sıkışmaya neden olur ve yeniden bir yığın oluşturarak düzenlenmesine neden olur. Bu düzende parçacıklar en az deformasyon ve kırılma ile birbirlerini çekerek ince ve düzensiz bir yapı oluştururlar. İkinci aşamada ise yapılan sıkışmanın sonucu olarak parçacıklar elastik ve plastik deformasyona uğrarlar. Metalik uygulamalarda soğuk kaynama görülebilir. Üçüncü ve son aşamada parçacıkların daha fazla deformasyona uğramaya devam etmesinden ötürü küçüldükleri görülür [96 - 98]. Öğütme işlemi sonucunda meydana gelen tozlardan ayırarak 20 nm'ye kadar olan boyuttaki nano malzemeler üretilir [51].

### 2.3.2.3 Elektro patlama yöntemi

Bu yöntem kısa sürede çok yüksek sıcaklıklarda soy ya da reaktif gaz ortamında oldukça ince yapılı metal tel içinde çok yüksek akım oluşturulması temeline dayanır. Bu akım sayesinde çok yüksek alanlar oluşması sonucu tel 20.000 - 30.000 °C dereceye kadar ısınıp sıkışarak plazma haline geçer. Bu kadar yüksek sıcaklıklarda telin sonsuza yakın sayılacak bir seviyede olduğundan akımın akış hızı kesintiye uğrar ve hatta durma noktasına gelir. Elektromanyetik alan kaybolduğundan dolayı bu aşırı ısınmış haldeki metal plazma süpersonik bir hızla genişerek etrafındaki iyonize olmuş gaz ortamında şok dalgası meydana getirir. Şok dalgası sonucunda 106 - 108 °C derece/saniye olan bir hızlı soğuma gerçekleşir. Kullanılan yöntem ile metalik tellerden diğer yöntemlerle elde edilen tozlara kıyasla daha büyük kimyasal ve metalürjik reaktiviteye sahip olan 100 nm boyutunda metalik tozlar elde edilir. Ayrıca bu yöntem ile geçiş sıcaklığına ısıtıldıklarında ve ısı vererek kendi kendilerine sinterlenerek mikron altı küresel yapılı tanecikli hallerine döndürülebilmektedirler [50, 99, 100].

#### **2.3.2.4 Lazer ablasyonu yöntemi**

Lazer ablasyonu ile nano parçacıkların üretimi yöntemi diğer kullanılan yöntemlere kıyasla enerji dönüşümünün etkisiz olması nedeniyle pahalı bir donanımın kullanımını gerektirmektedir. Ayrıca kimyasal yöntemler ile karşılaştırıldığında çöktürme hızının oldukça düşük olduğu görülür [101]. Bu alanda son yirmi yılda yapılan araştırmalar sonucunda katılardan gaz veya vakum altındaki lazer ablasyonu ile nano parçacıklar oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan darbeli lazer biriktirme (PLD) işleminin kontrolü ile geniş bir alanda değişik bileşiklerin biriktirilmesinde ve küme oluşumların mekanizmasının anlaşılmasında faydalanılmıştır. Sıvı ortamda bu yöntemle yapılan nanoparçacık üretimi çalışmaları ise hala istenen seviyeden uzaktadır [102, 103].

#### **2.3.2.5 Litografi ve aşırı ultraviyole litografi (EUV) yöntemleri**

Litografi ve aşırı ultraviyole litografi (EUV) yöntemleri ile nanoparçacıkların üretimi özellikle yeni nesil mikro elektronik endüstrisi için oldukça önemli hale gelmiş ve bu alanda yapılan çalışmalar için kullanılan özel ve kamu fonlarının miktarları arttırılmıştır. Bu alanda akademik ve endüstriyel alanlarda yapılan araştırmaların hızlandırılması istenmektedir. Bu yöntem kullanılarak 13 nm EUV litografisi kullanılarak 45 nm ve altı boyuta sahip nanoparçacıklar üretilmiştir [102, 103].

#### **2.3.2.6 Yumuşak litografi (desenleme) ile nano-damgalama yöntemleri**

Nano damgalama ve yumuşak litografi teknikleri ile nanoparçacık üretimi laboratuvar koşullarında ucuz ve hızlı çalışılabilen bir yöntemdir. Bu yöntemde esas olarak kendiliğinden düzenlenebilen ve tek bir katman oluşturabilen bir mürekkeple, elastomerden oluşan bir baskı damga tabaka üzerine kaplama yapılmaktadır. Bu oluşturulan katman sonra oyma ya da yüzey reaksiyonu gibi işlemler ile maske işlevi görür. Yöntemde kullanılan damganın kendisi ise önce bir kalıptan dökülmekte ve litografiyle şekillendirilmektedir. Sonrada elektron ışınlarının yardımı ile yüksek çözünürlüklü oyma teknikleri kullanılması ile 10 nm kadar küçük boyutlardaki parçacıklara indirgenmektedir [102, 103].

### 2.3.2.7 Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD)

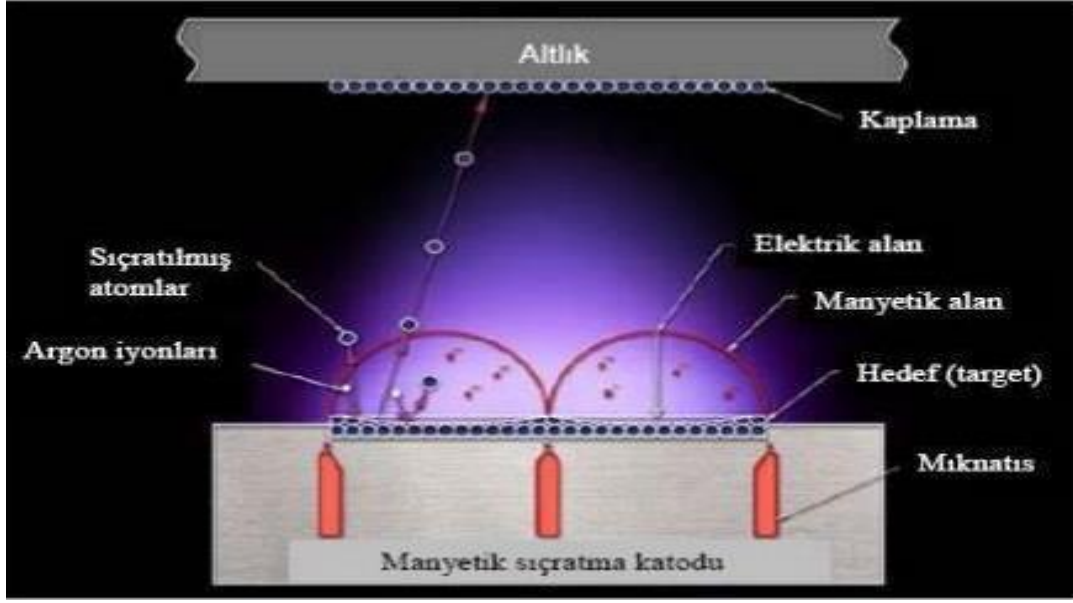
Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi ile nanoparçacık üretimi yönteminde kullanılan bazı üstün özellikli proses işlemler bulunması nedeniyle, kimyasal buhar biriktirme yöntemine (CVD) göre kaplama teknolojilerinde daha fazla yer almaktadır. Tribolojik amaçlı kaplamaların üretiminde bu prosesler son 10 yıldır kullanılmaktadır. Yöntemin temelinde katı bir kaynaktan vakum altındaki atomizasyon veya buharlaştırılması işlemi sonucunda maddenin altlık üzerinde biriktirilerek kaplama işlemi yapılması vardır. Endüstriyel ölçekte kullanım için pahalıdır ve az bir ürün elde edilir. Üretim maliyetini kurtarmak için elde edilen malzeme miktarının arttırılması şarttır [104].

Fiziksel Buhar biriktirme (PVD) prosesleri kullanmanın bazı üstünlükleri mevcuttur.

Bu özellikler:

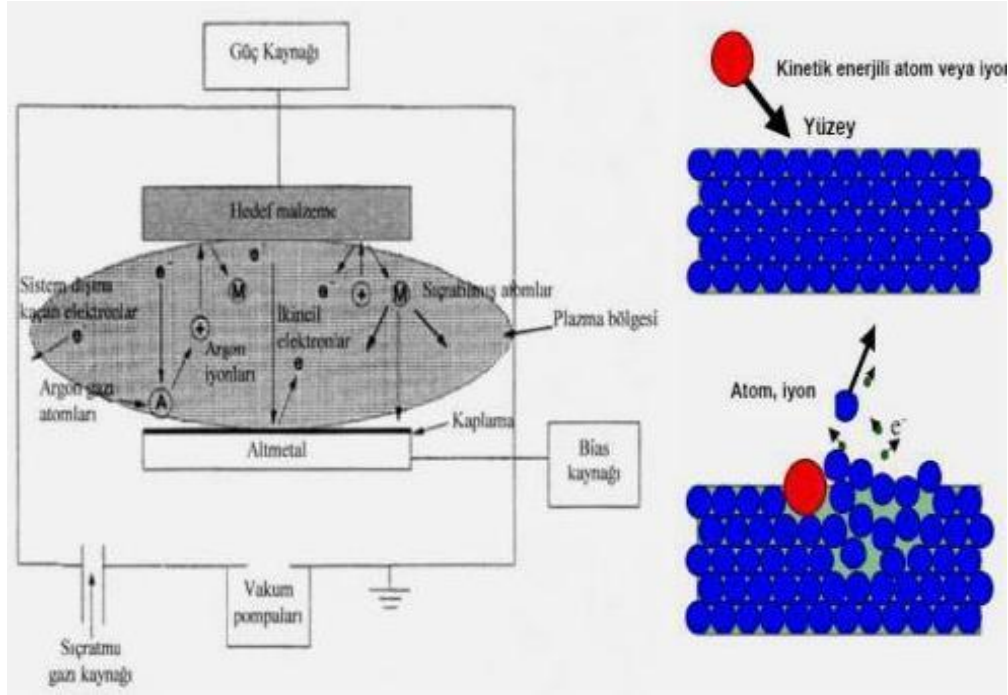
- a) Bu yöntemde tüm metal alaşım, seramik ve polimer kaplamaların elde edilmesi teorik olarak mümkün olmaktadır. Hemen her türlü kaplama, kullanılan her taban malzeme üzerine biriktirilebilir.
- b) Bu teknoloji ile kaplamaların dışında saç, folyo, boru gibi parçalarında üretim amaçlı biriktirilmesi yapılır.
- c)Yapılan kaplamalarda mükemmel yapışma özelliğine sahip olduğu görülmüştür.
- d) Yüksek hızda üretim yapıldığından dolayı biriktirme hızı aralığı oldukça geniş olmaktadır.
- e)Yöntemde kaplama sonrası yüzey işlemlerinden zımparalama ve parlatmaya ihtiyaç duyulmaz. Kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğü,taban malzemenin yüzey pürüzlülüğüyle aynı düzeydedir.
- f) Kullanılan proseslerde çevresel problemlere yol açan zehirli atıklar oluşmaz.
- g) Yöntemde kontrollü bir vakum ortamı olması ve kullanılan kaynak malzemelerinin saf olması sonucu yüksek saflık oranında birikim yapılabilir [104].





Şekil 2.26: Manyetik alanda sıçratma yöntemi [104].

h) Fiziksel buhar biriktirme yönteminde (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD) yönteminde altlık özelliklerini olumsuz yönde etkilemekte olan yüksek sıcaklık etkisi olmamaktadır. Bu sebeple de çok daha düşük sıcaklıklarda kullanılmaktadır. Bu yöntem ile sert metal ve yüksek jiz çeliklerine bu düşük sıcaklıklarda kaplanma yapılması daha uygun olacaktır [104].



Şekil 2.27: Sıçratma yöntemi ve sıçratma mekanizmasının şematik gösterilişi [104].

### **2.3.2.8 Dağlama yöntemi**

Dağlama yöntemi özellikle mikro elektromekanik sistemler için nanoparçacıkların üretiminde kullanılan, direkt maske kullanılmadan elektrokimyasal ve foto elektrokimyasal dağlama prosesleri kullanılması ile düz yüzeyler üzerine istenen boyutta nano yapılar sentezleyebilmektedir. Bu yöntemde dağlama işlemi için HF gibi kuvvetli asitler kullanılır. Bu tür kuvvetli asitler elektrolit olarak kullanılır ve dağlama sonucu silikon alt taş üstünde gözenekli yapılar oluşturur [100, 105].

Kimyasal dağlama yönteminde ise Gümüş/HF banyosunda dağlama işlemi gerçekleştirilir. Oluşan kalıntı gümüşler, asit içinde bekletilerek ortadan kaldırılır. Yapılan bu işlemler sonucunda çapları bir kaç nm de başlayarak birkaç yüz nm'ye kadar, olan nano teller elde edilir [105, 106].

### **2.3.2.9 Yüksek enerji yöntemi**

Yüksek enerji yöntemi ile nano boyutta parçacık üretiminde yüksek akım arkı, lazer ve güneş enerjisi altında buharlaştırma gibi enerji türleri kullanılmaktadır. Bunlar değişik kaynaklar kullanılır ve bu kaynakların bir yüzeye (tercihen bir plaka) yönlendirilmesi sonucu nanoparçacık sentezlenmiş olur. Yüksek enerji yönteminde eğer kullanılan enerji türü güneş enerjisi olursa, bundan ortalama 3000 - 4000°C civarında sıcaklık elde edilebilmektedir. Bu yöntemle karbon nano tüplerin deneysel üretimi başarı yapılmıştır. Deneysel karbon nano tüplerin üretimi katalitik demir, molibden veya krom parçaları içeren plaka üzerindeki grafitten yapılmaktadır [51].

Bu açıklanan yöntemlerin dışında uygulamalarda kullanılan bazı diğer yöntemlerde vardır. Bunlardan mikrodalga tekniklerinin verimsiz enerji dönüşümlerine sahip olmalarından dolayı pahalı olduğundan çok yaygın kullanım alanı mevcut değildir. Diğer bir yöntem ise süper kritik akışkan (SKA) biriktirme işlemidir. Bu yöntemde pahalı donanım isteyen çok karmaşık bir uygulamadır. Ancak son yapılan geliştirme ve iyileştirmelerin sonucunda daha iyi sonuçlar alınmıştır. Piyasadan yeterli talep gelmesi halinde yüksek saflıkta nano parçacıkların üretimi için kullanılması beklenmektedir [102,107].

## 2.4 Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

Metalik nanoparçacıkların günümüzdeki umut vaat eden pek çok alandaki uygulamalarına bakıldığında uzun yıllar bu alandaki çalışmaların önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Üretilen bu nanoparçacıkların kuantum büyüklüğü etkisi olan optik ve elektronik gibi özellikleri sebebiyle piyasadaki optik, optoelektronik, kataliz, tıp, kimyasal veya biyokimyasal sensör alanlarında yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir.

Bu yapılan çalışmada Bi nanoparçacıkları ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) ile Fe nano parçacıklar ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ile başarıyla doplama işlemi yapılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen  $\text{Bi}_2\text{S}_3@Fe_3O_4$  manyetik nanoparçacıkları XRD, TEM, VSM, SEM-EDX ve FTIR yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Sentezlenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanotaneciklerinin yapıları için, SEM görüntüleri alınarak EDX analizi, manyetik ölçümler için VSM, fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR, kristal yapısını aydınlatmak için XRD analizleri yapıldı. Farklı sürfektant kullanarak ve farklı sürelerde elde edilen  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanotaneciklerinin yapıları için ise SEM görüntüleri alınarak EDX analizi yapıldı.

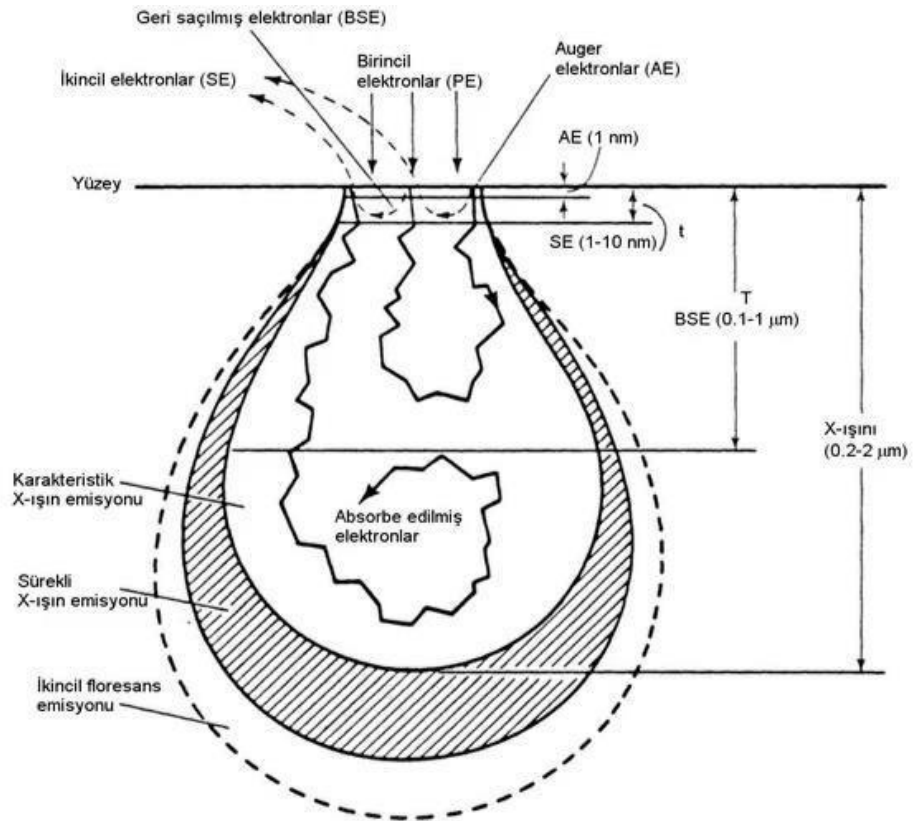
### 2.4.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)'in çalışma prensibi yüksek elektrik alan ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine gönderilmesi prensibine dayanır. Gönderilen elektron demetinin numune yüzeyini taraması sırasında elektron ve arasında girişim ve kırınım oluşur. Bu girişim ve kırınım desenleri cihaz dedektörü tarafından saptanır ve elde edilen sinyal sinyal güçlendiriciler den geçirildikten sonra da bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılarak görüntüleme yapılır [108].

Gelen elektron demetindeki birincil elektronların kullanılan malzemedeki atomlarla elastik olmayan çarpışma yapması sonucunda malzeme yüzeyinde bulan atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederler. Ve örnek yüzeyinde yaklaşık 10 nm'lik bir derinliğe, 50 eV civarında enerjiye sahip olan ikincil elektronlar ortaya çıkar. Bu ikincil elektronlar bir fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanarak tarama sinyalinin konumu ile ilişkilendirilmesi sonucunda yüzey görüntüsü oluşur. İkincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyon yapısı hakkında bize bilgi verir [109].

İncelenecek malzemenin yüzeyi ile elektron demetinin arasındaki etkileşim sonucunda geri saçılma elektronları denen diğer bir elektron grubu ortaya çıkmaktadır. Geri saçılma elektronları, yüzeye gelen elektron demeti ile  $180^{\circ}$  açı yaparak malzeme yüzeyinin 300 nm'ye kadar olan derin bölgesinden gelen yüksek enerjiye sahip elektronlardır. Bu kadar yüksek enerjiye sahip elektronlar fotoçoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemezler. Bunları tespit etmek için bir katı hal dedektörü olan quadrant foto dedektörler kullanılır [109].

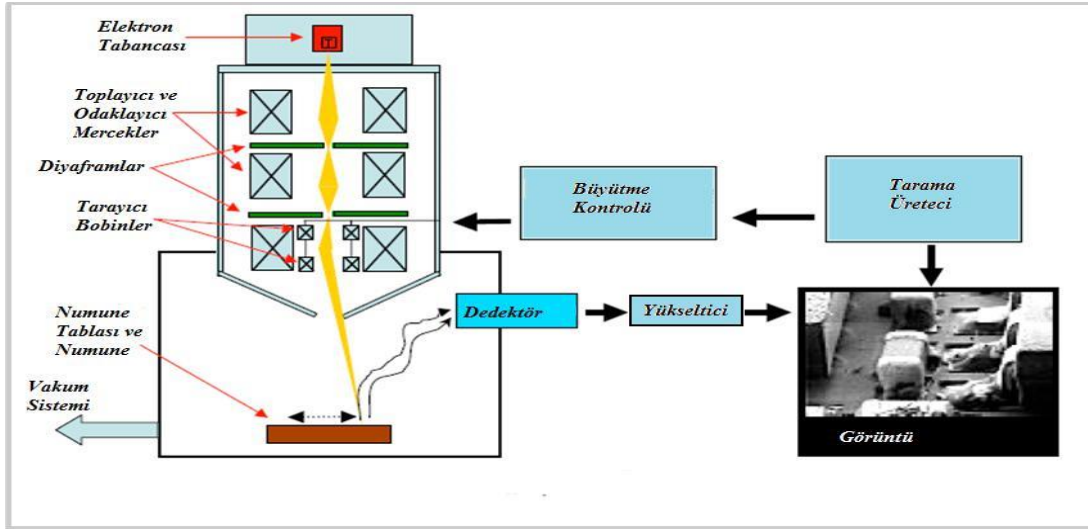
SEM'in numune yüzeyinden yüksek çözünürlüklü 3 boyutlu görüntü almasını kullarılan ikincil (seconder) elektronlar sağlarlar. SEM numunenin yüzeyini yüksek enerjili bu elektronlarla taraması sonucunda görüntüyü elde etmektedir. Elektron elde etmek için ise genellikle filament lamba kullanılmaktadır. Üretilen bu yüksek enerjili elektronlar elektro mıknatıslar yardımıyla aynı dedektör kamerada olduğu gibi yönlendirilerek görüntüyü yakalaması sağlanır. Elde edilen bu görüntü ekrana yüksek çözünürlüklü bir halde yansıtılır [110].



**Şekil 2.28:** Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim [110].

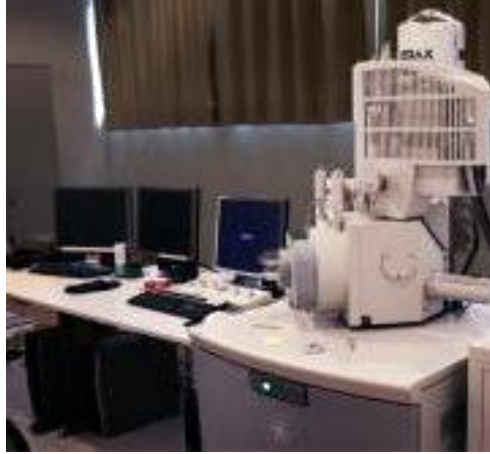
SEM’de meydana gelen diğer bir durum ise enerjileri keV mertebesinde olan karakteristik x-ışınlarından gelen elektron demetinin, incelenen örnek yüzeyi ile yaklaşık 1000 nm derinlik seviyesinde yapmış olduğu etkileşimdir. Örnek yüzeyine vuran elektron yüzeyde atomun iç yörüngesinden bir elektron koparır. Bu durumun bir sonucu olarak enerjinin dengelenmesi için bir üst yörüngedeki elektron daha alt seviyeye geçer. Bu geçiş sırasında elemente ait karakteristik bir x-ışını salınır. Bu ışın  $10 \text{ mm}^2$  çapında bir SiLi dedektör ile algılanır ve ana bilgisayara gönderilmektedir. Sonuç olarak enerjisi her atoma özel olan karakteristik x-ışını ile taramalı elektron mikroskopunda gözlemlenen numunenin elementel analizi elde edilir [110].

SEM kullanmanın avantajları, ikincil elektronlar kullanıldığından dolayı 3 boyutlu ve net görüntüler elde edilir. Optik mikroskoba oranla daha iyi bir fokus derinliğine ve geniş bir büyütme alanına sahiptir. Kesit yapısı teknik olarak düzgün olmayan yüzeyli numunelerde de kullanılabilir. Dezavantajı ise kullanımının pahalı bir teknik olmasıdır [111]. SEM ile numunenin morfolojisi, dokusu görülebilir.



**Şekil 2.29:** Taramalı elektron mikroskopu (SEM)'in şemantik görünüşü.

SEM-EDX (Taramalı elektron mikroskopu/enerji dağılımı x-ışını kırınımı) analizi için, ODTÜ Merkez Laboratuvarında, FEI Quanta marka 400F model cihaz kullanıldı. Örnekler 3 nm kalınlığında altın-paladyum kaplama yapıldıktan sonra oda sıcaklığında yüksek vakum koşullarında Field Emission elektron tabancası ile hazırlanan desteklerin ve immobilize desteklerin görüntüleri alındı.



**Şekil 2.30:** QUANTA 400F field emission SEM cihazı.

#### **2.4.2 X-ışını difraktometresi (XRD)**

X-ışını difraktometresi ultraviyole ışıktan daha kuvvetli fakat gamma ışınından daha zayıf enerjili x-ışınlarının analizlerde kullanılmasını esas alır. Çalışma prensibi olarak bragg kanununu baz almaktadır. Uygulamalarda yaygın olarak kullanılan x-ışını difraksiyonunun 2 varyasyonu mevcuttur. Bunlardan tek kristal x-ışını difraksiyonunu fizikçilerin yaptıkları araştırmaları için daha çok kullandıkları ve daha çok benimsedikleri görülmüştür. Diğer bir yöntemde toz x-ışını difraksiyonudur. Bu yöntem ile tüm kayaçların analizi ve kil analizi yapılabilir. Bu yöntemde normal çekim, glikollü çekim, ısıtılarak yapılan çekim türleri mevcuttur.

XRD, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak x-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-ışını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. X-ışını kırınım cihazıyla kayaçların, kristal malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. Bu analiz metodunun avantajı analiz sırasında numuneyi tahrip edip ona zarar vermez ve çok az numune miktarları ile çalışmayı mümkün kılar. Analizi yapılacak numuneye x-ışınları gönderilmesi sonucu oluşan kırılma ve dağılma verileri toplanarak numunelerin hassas bir biçimde analizleri yapılmaktadır. Bu duruma en güzel benzetme olarak klasik fizikteki kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kırınım indisi - açı soruları verilebilir.

Numune odası ile XRD cihazının buldukları odalar birbirinden ayrıdır. Analiz edilecek numuneler dövülerek yaklaşık 22 mikron boyutunun altında toz hale getirilir. Bu işlem sırasında sağlıklı ve hassas bir sonuç alabilmek için kullanılan öğütücü ve havanın temizliğine dikkat edilmesi önemlidir. Kullanılan numunenin miktarı 1 - 2 gram seviyesini geçmemesi tavsiye edilir. Toz halindeki numune en az yönlendirme ile dik presleme yapılarak analiz için uygun hale getirilir. Kil numunelerde saf su killer arası katyonu bozmadığından dolayı saf su kullanılarak süspanse edilir. Stocks kuralı gereğince killer ayrılır. Tane boyutu 2 mikrondan büyük olanlar çöker, 2 mikrondan küçük olanlar yukarda kalır. Elde edilen sonuçlar grafiklendirilir. Grafikteki oluşan pikler ile önceden belirlenmiş mineral kataloglarına karşılaştırma amaçlı bakılır. Ve bu sayede yapılan analiz işlemi sonucunda numunenin kristal yapısı hakkında bilgi elde edilmiş olunur [112].

Polarizan mikroskop gibi optik yöntemlerin ile kayaç, cevher, kil mineralleri, endüstriyel hammaddeler, kristal malzemeler ile böbrek taşları incelemelerinin sınırlı ve yetersiz olduğu yerde x-ışınları kırınımı analizleri kullanılarak nitel ve nicel analizler başarı ile yapılmaktadır. Önceden toz haline getirilen numuneler, XRD cihazlarındaki özel numune tutucularına konmuş bir halde özel örnek localarına yerleştirilerek analiz işlemi yapılmaktadır [113,114].



**Şekil 2.31:** X-ışını difraktometresinin iç kısmı [114].

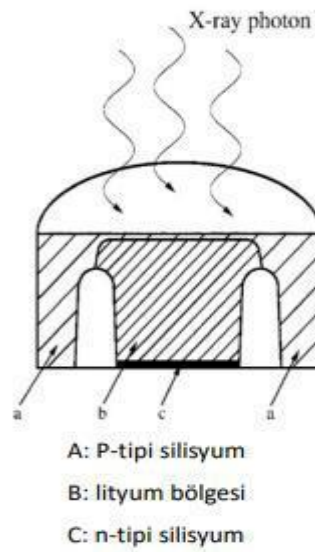
X-ışını kırınım desenleri,  $10 < 2\theta < 90$  tarama aralığında Ni filtreli Cu Ka kaynağı ile donatılmış bir rigaku miniflex 600 x-ışını difraktometresi üzerinde elde edilmiştir [115].



Şekil 2.32: Xrd rigaku miniflex 600 x-ışını difraktometresi cihazı [115].

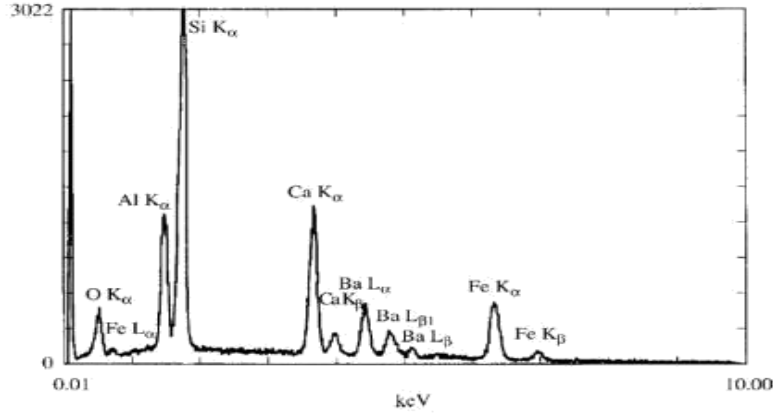
### 2.4.3 Enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi (EDX)

Enerji dağıtıcı x-ışını spektrometresi (EDX) ile yapılan analiz işlemlerinde sistemde bir küçük silindir içindeki p-tipi silisyum ve lityumun, diyot şeklinde bir araya getirilmesi ile oluşan Si(Li) detektörler kullanılmaktadır. Bu dedektör tarafından ortalama enerjideki karakteristik x-ışını fotonları toplanır. X-ışını fotonları detektöre gelmeden önce 10 mm gibi oldukça ince sayılabilecek bir berilyum camdan geçmektedirler. Bu toplanan fotonlardan yüksek enerjilerde olanlar Si(Li) diyotta elektron delik çifti oluşmasını sağlar [116].



Şekil 2.33: X-ışını fotonlarının dedektöre gelmeden önce berilyum camdan geçmesi [116].





**Şekil 2.34:** Camın EDX analizi [116].

EDX, SEM ile birlikte kullanılabilir. Elektron mikroskoplarının içlerine EDX dedektörü yerleştirilmiştir. Bu ikisinin birlikte kullanımı sonucunda her türlü malzemede yaşanan kırılma, yorulma, aşınma, korozyon, yüzey hataları gibi konularda malzeme karakterizasyonu bilgisi elde edilmektedir. Uygulamalarda WDS (dalga boyu saçınım spektrometresi) yerine EDX kullanımı daha basit olduğundan ve mikro yapıların elementel analizini başarı ile yapabilmesi nedeniyle daha çok tercih edilmektedir. Elektron mikroskop içindeki EDX 'de elektron demeti ile mikro yapıda belirli bir bölgenin analizi yapılır. Bu mikro analiz tekniği olarak literatüre girmiştir [117].

EDX, elektron mikroskobu dışında XRF(X-Ray Fluorescence) ile birlikte kullanılmaktadır. EDX ve XRF'in birlikte 2D ve 3D optik sistemler olarak 2 temel uygulaması mevcuttur. Bu sistemlerin her birinde bir enerji kaynağı ve bir enerji dağılımlı dedektör vardır. Farklı tarafları ise x-ışınlarının izlediği optik yoldur. 2D optik sistemlerde x-ışını tüpünden çıkan ışınlar örnek üzerine direkt olarak gönderilmektedir. Bu örnekten üretilen floresans ışınları ile x-ışını tüpünden saçılan ışınların birlikte dedektörde algılanması sonucunda spektrumda gürültü oluşmasına neden olur. Bu yüzden düşük pikli konsantrasyona sahip elementlerin belirlenmesi çok zorlaşmaktadır.

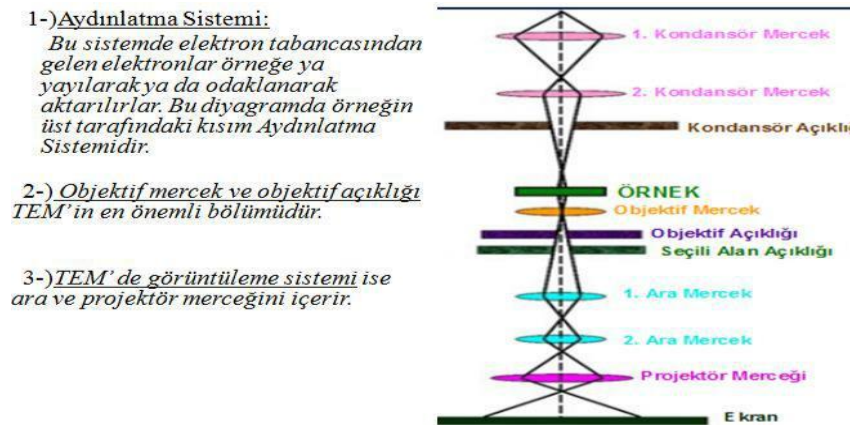
Bu kullanılan yöntemler ile oluşan grafikte pik alanı veya pik yüksekliği ölçülerek yoğunluk hesaplanmaktadır. Belirlenen net yoğunluk, konsantrasyona çevrilir. Bu işlem öncesinde ise cihaz bir veya iki adet kalibrasyon malzemesi ile kalibrasyonu yapılarak hata oranı en aza indirilir [117].

## 2.4.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

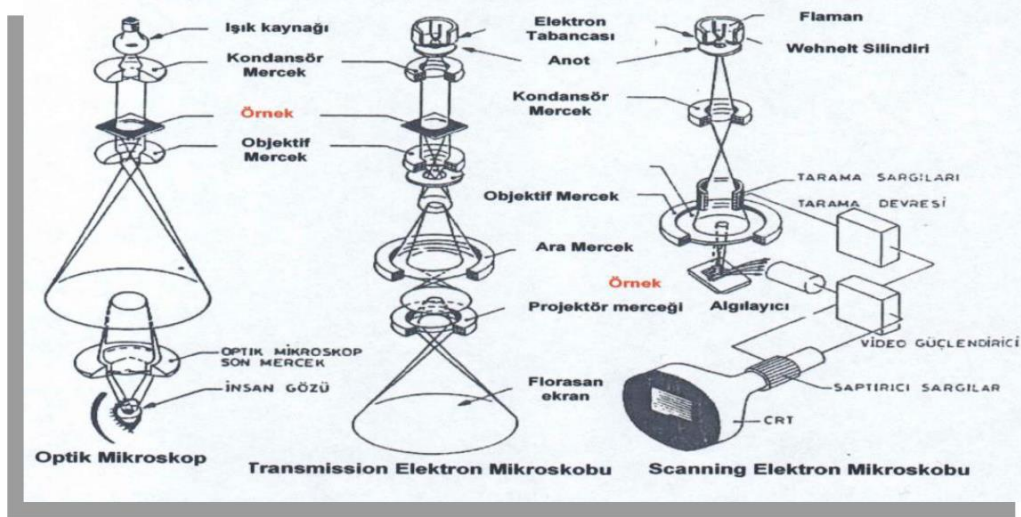
SEM'e göre kıyaslandığında geçirimli elektron mikroskobu (TEM) daha gelişmiş bir mikroskop türüdür. TEM'de çalışma prensibi olarak 200 nm den küçük ince katı numuneler yüksek mono enerjili elektronlarla bombardımana tutulurlar. Bu elektronlar enerji seviyelerine bağlı olarak numuneden geçerler veya kırınımına uğramaktadırlar. Malzemenin atomik yapısı hakkında bilgiyi kırınımına uğrayan kısımdan,atomik yapı ve malzeme kusurları hakkında bilgi ise geçen kısımdan alınır. Numunenin 2 boyutlu görüntüsü alınır. Maddelerin çoğunlukla mekanik özellikleri incelenir [118].

TEM kullanmanın avantajları;

- TEM analizi maddenin fiziksel özellikleri ile mikro yapıları arasındaki bağlantının anlaşılmasını sağlar.
- TEM maddelerin mekanik özellikleri, ısı iletkenliği, oksidasyon içeren bilimsel problemlerin yeniden çözümünü sağlar.
- Kil materyaller TEM tarafından çok iyi incelenir. Kil parçacıklarının bileşimi, yapısı, şekli ve boyutu belirlenebilir. Kil partiküllerinin kompozisyonun da kalın taneler,ince tanelere göre daha koyudur.
- Numunedeki yüksek elektron yoğunluğuna sahip bölgeler koyu renkli, düşük elektron yoğunluğuna sahip bölgeler ise açık renkli görülür.
- Atom numarası büyük olan elementlerin bulunduğu alanlar atom numarası düşük olanlara göre daha koyudur. Örneğin kil materyallerde Fe koyu, alüminyumlu silikatlar ise açık renklidir [118].



Şekil 2.35: TEM çalışma prensibi.



Şekil 2.36: TEM, SEM ve optik mikroskopların karşılaştırılması.

Jem Jeol 2100F 200kV HRTEM model cihaz ile inorganik malzemelerin yüksek çözünürlüklü incelemeleri yapıldı.



Şekil 2.37: Yüksek çözünürlüklü geçirmeli elektron mikroskobu (Jeol 2100F 200kV HR-TEM) [119].

#### 2.4.5 Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, organik bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizi için kullanılmaktadır ve moleküler yapı, kimyasal bağ ve moleküler ortam hakkında özel bilgiler sağlar. Cihaza ait dayanıklı, yüksek performanslı elmas ATR yüksek kalite spektral veri alınmasını sağlar. Ayrıca uçucu sıvıların analizine de olanak sağlar.

Yapı karakterizasyon analizi ve molekülün yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemek için kullanılır. Maddeyle infrared ışığı etkileştiğinde, kimyasal bağlar gerilir, sıkışır, eğrilir. Bunun sonucunda yapıdaki fonksiyonel gruplar, yapının geri kalanından bağımsız bir şekilde, belli dalga boyunda IR ışığını absorplarlar. FTIR spektroskopisi, malzeme testleri, kalite kontrol, araştırma ve akademik çalışmalarda bir altın standarttır [120].

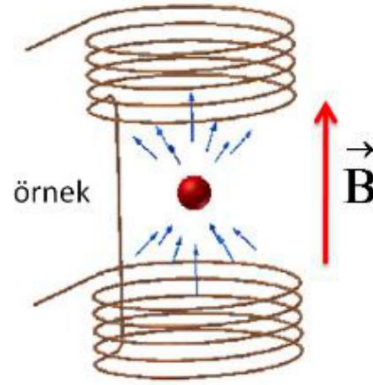
FTIR spektroskopisi titreşim üzerinde çalışmaktadır. IR ışınları, molekülün titreşim hareketleri sonucunda soğurulmaktadır. Karakterizasyon tanımlaması, film kalınlığı belirleme, gaz analizleri, mikroskop görüntüleme ve yarı iletken araştırmaları gibi materyal bazlı analizler için kullanılması çok uygun olan bir yöntemdir. Bu kullanılan yöntemde moleküler bağ karakterizasyonlarına bakılarak numunenin katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı gibi sonuç verileri elde edilir. Her dalga boyunda teker teker tarama yapılmasına gerek olmadığından hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilir. Kısa sürede az miktardaki örnek madde kullanarak sonuç almak mümkündür. FTIR spektroskopisinin ziraat, çevre, biyokimya, gıda ve içecek, toksikoloji, materyal analizleri, optik materyaller ve polimerler gibi pek çok kullanım alanı mevcuttur [121, 122].



**Şekil 2.38:** Jasco FT/IR-6700 model FTIR spektrofotometre [122].

FTIR spektrumları, JASCO FTIR-6700 model cihazı  $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$  dalgasayısı aralığında alındı.

#### 2.4.6 Titreşimli numune magnetometresi (VSM)



**Şekil 2.39:** Elektrik ve Manyetik Özellikler Ölçüm Sistemi-Merkezi Laboratuvarı (ODTÜ Merkez Lab) [124].

ODTÜ merkezi laboratuvarında Elektrik, Manyetik ve Optik Özellikler Ölçüm Laboratuvarı (EMOL)' daki Cryogenic Limited PPMS cihazındaki kapalı devre He sisteminde, 2 Kelvin den düşük sıcaklık ve yaklaşık 5 Tesla manyetik alan aralığına sahip NbTi tipi sarım süper iletken mıknatıs ile kullanılan numune miktarının en az 300 mg olacak şekilde ayarlanarak titreşimli numune magnetometresi (VSM) yöntemi ile başarılı şekilde manyetik histeresis ölçümü yapıldı.

VSM manyetometre cihazlarının çalışma prensiplerine yakından bakıldığında, her sıcaklık derecesinde kendine özgü mıknatıslanma eğrisine sahip olan yeni bir manyetik düzen formu oluşmaktadır. Demir başta olmak üzere bazı ferromanyetik maddelerin içlerinde belirli miktarda manyetik alanlar bulunmasından dolayı harici bir manyetik alana maruz kaldıklarında kalıcı veya geçici manyetiklik göstermeye başlarlar. Bu durumda maddelerin üzerlerini etkileyen elektromanyetik kuvvet kaldırılrsa bile mıknatıslanma özelliklerini korumaktadırlar. Buradaki manyetiklik malzeme üzerinde var olan manyetiklik ile ters yönde olduğundan dolayı ısı olarak enerji kaybına neden olurlar. Bu duruma histerezis kaybı denmektedir. Bu ferromanyetik maddelerdeki mıknatıslanma alanı değişirken oluşan manyetik akının ölçülmesi sonucu histerezis ölçümü yapılarak bu kayıp miktar belirlenir [123].

VSM ile malzemelerin histeresis döngüleri, manyetizasyon eğrisi, ısıtma ve soğutma eğrisi gibi temel manyetik özellikleri tespit edilip ölçülmektedir. Ayrıca bunun dışında doymuş manyetik alan kuvveti, Curie sıcaklığı, manyetik iletkenlik gibi parametrelerde ölçülmektedir. Manyetik malzeme karakterizasyonu için VSM yaygın

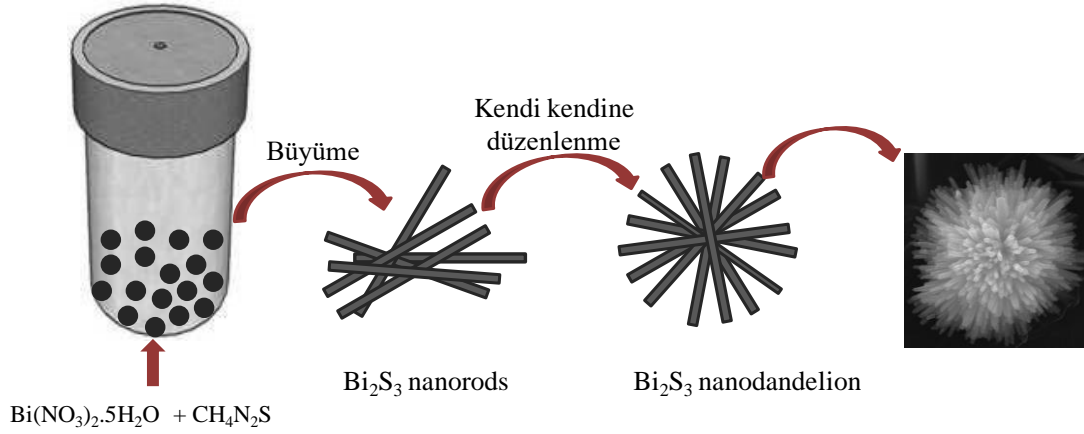
olarak kullanılan manyetometre türüdür. Manyetometre cihazları malzemelerin manyetik alan duyarlılığı ( $\mu$ ), doyum mıknatıslanma ( $M_s$ ), koersif alan ( $H_c$ ), artık mıknatıslanma ( $M_r$ ) gibi temel manyetik parametrelerini tespit eder [122 - 124].

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1 Bizmut(III)sülfür ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) Nanoyapıların Üretimi

Laboratuvar koşullarında hidrotermal üretim metodu ile  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nano yapıları sentezlendi. 0,25 g tıyoüre 40 mL deiyonize suda çözüldükten sonra üzerine 0,61 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ilave edildi. Çözelti 60 °C'de 20 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sarı renkli çözelti meydana geldi. Bu çözelti, paslanmaz çelik kaplı 40 mL kapasiteli teflon otoklava alınarak 150 °C'de 1 saat bekletildi. Elde edilen siyah çökelti santrifüj yardımıyla 8000 rpm de 20 dk santrifüjlenerek toplandı. Deiyonize su ve mutlak etanol ile birkaç kez yıkandı. Çökelti 80 °C'de 24 saat bekletildi. Aynı işlemler paslanmaz çelik kaplı teflon otoklavda ve 150 °C'de 12 ve 24 saat bekletilerek tekrarlandı [125].

Çözücü ortamının değişmesi ile  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanotaneçiklerinin yapısındaki değişimlerin gözlenmesi amacı ile aynı sentez yöntemi (1:3)  $\text{H}_2\text{O}$ :Etilen glikol çözücü ortamında tekrar edildi. Bu amaçla, 0,25 g tıyoüre 10:30 (v/v) mL  $\text{H}_2\text{O}$ :Etilen glikolde çözüldükten sonra üzerine 0,61 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ilave edildi. Çözelti 60 °C'de oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Berrak sarı renkli çözelti meydana geldi. Çözelti, paslanmaz çelik kaplı 40 mL kapasiteli teflon otoklava alındı ve 150 °C'de 1 saat bekletildi. Elde edilen siyah çökelti santrifüj yardımıyla 8000 rpm de 20 dk santrifüjlenerek toplandı ve deiyonize su ve mutlak etanol ile birkaç kez yıkandı. Çökelti 80 °C'de 24 saat bekletildi. Aynı işlemler paslanmaz çelik kaplı teflon otoklavda ve 150 °C'de 12 ve 24 saat bekletilerek tekrarlandı [126].



Şekil 3.1: Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nano yapılarının üretim aşamaları.



Şekil 3.2: 1 saat 150 °C 'de hazırlanan karahindiba görünümlü Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> yapılarının SEM görüntüsü.



Şekil 3.3: Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> yapılarının teflon otklavda üretim aşamaları.

### 3.2 Demir(II,III)oksit(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Manyetik Nanoyapıların Üretimi

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano yapılarının sentezi için hidrotermal metot kullanıldı. Bu amaçla, 0,656 g FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O alınıp, 40 mL deiyonize suda çözüldükten sonra üzerine 3,2 g NaOH ilave edildi. Çözelti 10 dk karıştırılıp teflon otklava alındı. Çözelti, paslanmaz çelik



kaplı 50 mL kapasiteli teflon otoklava alındı ve 150 °C'de 24 saat bekletildi. Oluşan siyah magnetitler miktarıslar yardımıyla çözeltilerden uzaklaştırıldı. Elde edilen siyah çökelti santrifüj yardımıyla 8000 rpm de 20 dk santrifüjlenerek toplandı ve deiyonize su ve mutlak etanol ile birkaç kez yıkandı. Çökelti, vakum etüvünde 40 °C'de 1 saat bekletildi. Aynı işlemler paslanmaz çelik kaplı teflon otoklavda ve 150 °C'de 6, 12 ve 24 saat bekletilerek tekrarlandı. İşlem sonunda elde edilen ürün miktarı 0,17 gr olarak tartıldı [127].



Şekil 3.4: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoyapılarının manyetik etkisi.

### 3.3 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Manyetik Nanotaneciklerin Sentez işlemi

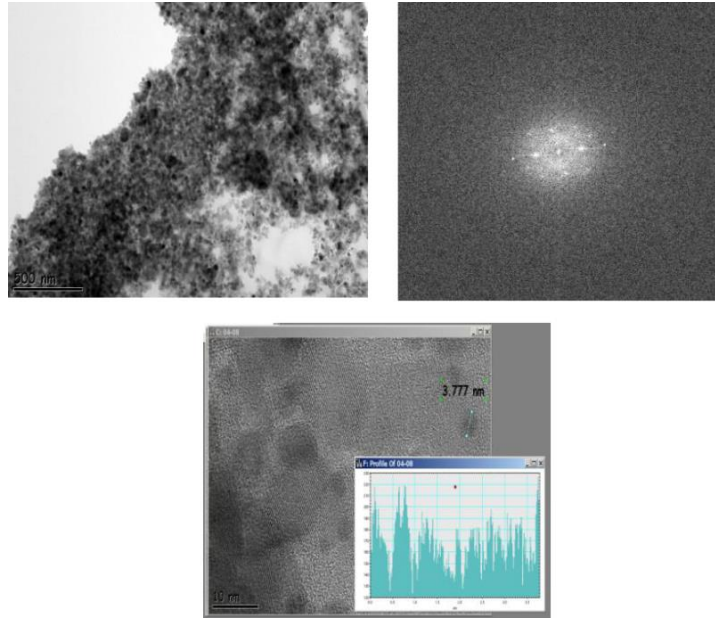
Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nano yapılarının üzerine 2:1 oranında Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile kaplanarak katkılama işlemi yapıldı. 0,2 gr Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tartılarak 20 ml deiyonize suda ultrasonik banyoda dispers edilerek karıştırıldı. Aynı bir beherde 0,328 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 20 mL deiyonize suda çözüldü. Üzerine 1,6 g NaOH ilave edilip 10 dk karıştırıldı. Yeşil çözelti oluştu. 5 dk karıştırma işleminden sonra hazırlanan çözelti Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> üzerine boşaltıldı ve paslanmaz çelik kaplı 40 mL kapasiteli teflon otoklava alındı ve 150 °C'de 1 saat bekletildi. Elde edilen siyah çökelti santrifüj yardımıyla 8000 rpm de 20 dk santrifüjlenerek toplandı ve deiyonize su ve mutlak etanol ile birkaç kez yıkandı. Çökelti 80 °C'de 24 saat bekletildi. Aynı işlemler paslanmaz çelik kaplı teflon otoklavda ve 150 °C'de 6, 12 ve 24 saat bekletilerek tekrarlandı. Elde edilen ürün miktarı 0,27 gr olarak tartıldı.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

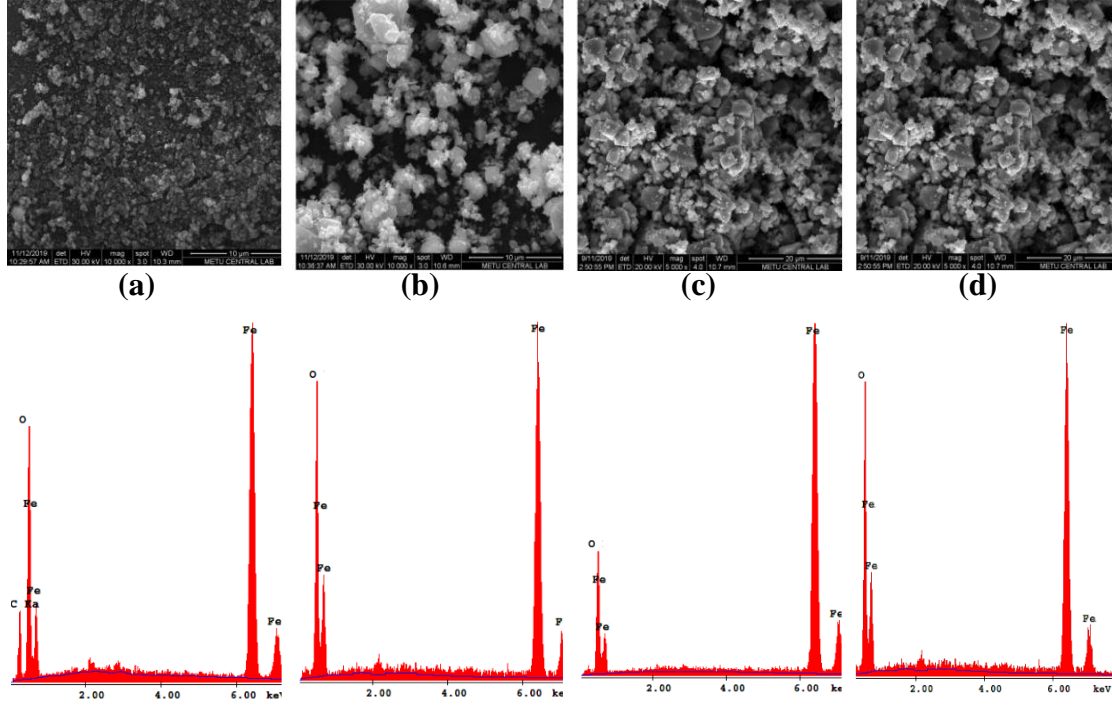
### 4.1 Nanoyapıların Mikroskobik Karakterizasyonu

#### 4.1.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotaneciklerin SEM-EDX ve TEM sonuçları

Nanotaneciklerin TEM görüntüsü de Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Burada manyetik özelliklerinden dolayı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotanecikler bir arada bulunma özelliği göstermektedirler. 1 saat tepkime süresine sahip olan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1 nanoyapılarının ortalama tanecik çapı 3,77 nm olmuştur. Bu nanoyapılar 6 ve 12 saat tepkime süresine sahip olduklarında ise ortalama tanecik çapının 5,118 nm olarak değiştiği görülmüştür. Bunun dışında Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotaneciklerin farklı tepkime süreleri sonunda elde edilen SEM-EDX sonuçları Şekil 4.2’de görülmektedir. Bu elde edilen SEM-EDX görüntülerine bakıldığında Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanopartiküllerin tek biçimli oktahedral morfolojiye sahip olduğu anlaşılmıştır. Nanopartiküllerin tepkime süresi uzadığında çekirdek büyümesi ile birlikte partikül boyutlarının da değişim olduğu saptanmıştır.



**Şekil 4.1:** 1 (bir) saat sonunda elde edilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1 manyetik nanotaneciklerinin TEM görüntüsü.

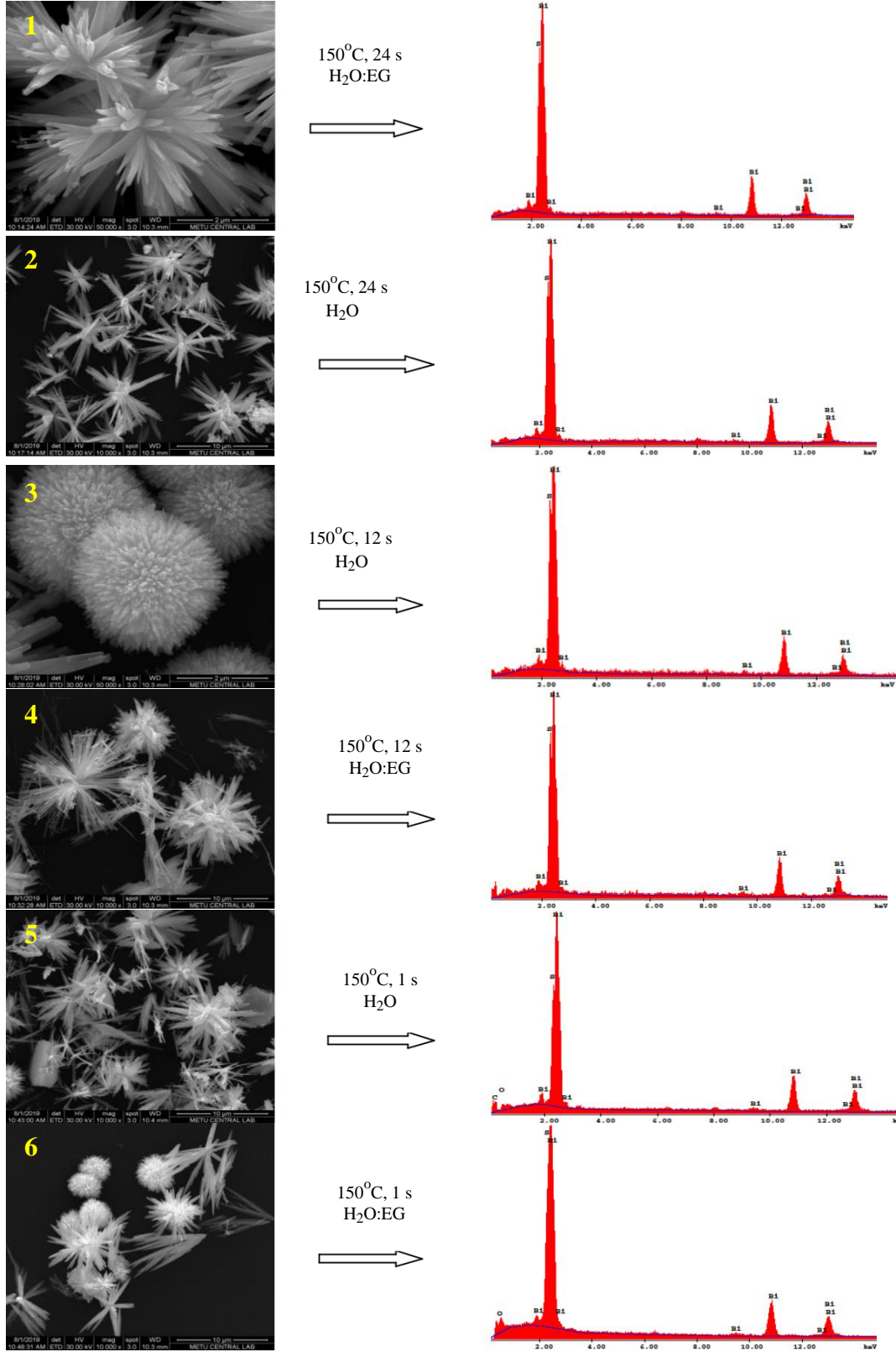


**Şekil 4.2:** Farklı tepkime sürelerinde elde edilmiş Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> numunelerine ait SEM görüntüleri (a) 1 saat, (b) 6 saat, (c) 12 saat, (d) 24 saat.

#### 4.1.2 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanotaneçiklerin SEM-EDX sonuçları

Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanotaneçiklerinin farklı çözücü ortamı ve tepkime sürelerinde elde edilen SEM-EDX sonuçları Şekil 4.3’de görülmektedir. Buradaki şekilde 24 saat etilen glikol (EG):su (Şekil 4.3a), 24 saat su (Şekil 4.3b), 12 saat su (Şekil 4.3c), 12 saat EG:su (Şekil 4.3d), 1 saat su (Şekil 4.3e), 1 saat EG:su karışımı kullanılarak elde edilmiş numunelere ait SEM-EDX görüntülerinin değerlendirilmesi yapılmıştır. Buna göre Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanotaneçiklerinin üretim sürecinde uygulanan sıcaklığın ve stabilizörün değişimine göre farklı tepkiler verdiği sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan 1 saatlik ısıl işleme bakıldığında nanoyapılar dikensi hal almaktadır. Bu dikensi yapılar bir arada istiflenmiş ya da organize olmamış bir şekilde rastgele bir araya gelmiş durumdadır. Bu yüzden etilen glikol katılan numunelerde daha çok çiçekleşme görüldüğü, etilen glikol olmayan numunelerde ise çiçeksi ve dikensi olmayan büyük yapılara da rastlanıldığı sonucuna varılmıştır. 12 saatlik ısıl işleme tabii tutulan nanoparçacıklara bakıldığında ise çiviye benzeyen nanoyapıların bir araya gelerek çiçek yapılar oluşturduğu gözlenmiştir. Burada yığın halinde bulunan çivi tarzı nanoyapılardan daha ziyade çiçek oluşumunun tamamlandığı

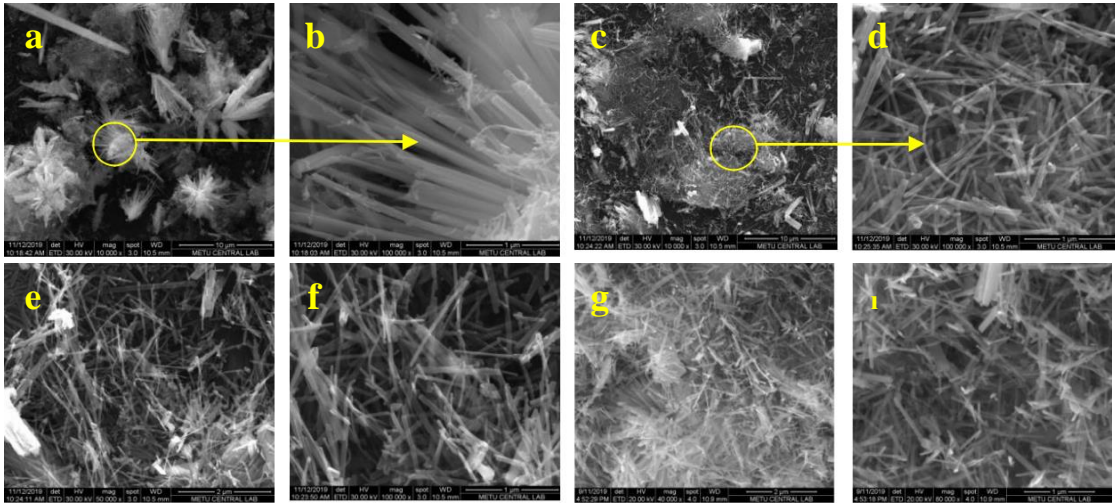
görülmektedir. Bunun sonucunda EG katkılanmasının nanoyapıların girintilerini arttırdığı anlaşılmıştır. Saf su ile üretilen nanoparçacıklarda daha küçük ve aralarındaki girintiler az olur iken EG katkılaması yapılan nanoparçacıklarda ise girintilerinin fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Nanoparçacıklar 24 saat ısıtılma maruz kaldıklarında ise tamamen çiçek oluşumu meydana gelmiştir. EG ile üretilen nanoparçacıklarının boyutlarının su ile üretilen nanoparçacıklara göre nispeten daha küçük olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin EG katkısı yapılan nanoparçacıkların girintilerinin fazla olduğundan dolayı çiçeği oluşturan çivimsi yapıların bir arada durma eğilimi göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.3'e bakıldığında EG katkısındaki çivi tarzı yapıların daha kısa ve kalın, su ile üretilen nanoparçacıklarda ise çivi benzeri yapıların daha uzun ve ince olduğu görülmüştür. Bu tarz çivi benzeri yapıların bir araya gelme eğilimleri nispeten daha azdır. Bu yüzden 24 saat ısıtılma tabii tutulan numuneler için oluşan çiçek yaprakları sayıldığında EG ile üretilmiş çiçeklerin yaprak sayısının saf su ile üretilmiş çiçeklerden daha fazla olduğu anlaşılmıştır. Özetle  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanotaneciklerinin SEM-EDX sonuçlarına göre bir saatlik ısıtılma tabii tutulan numunelerde çiçeksi yapılar oluşmaya başladığı görüldü. 12 saatlik ısıtılma sonunda ise bunun tamamen çiçeksi görüntü aldığı anlaşıldı 24 saat sonundaki ısıtılma işlemde ise çiçeksi morfolojinin bozularak nanoçubuk formuna geldiği sonucuna varıldı.



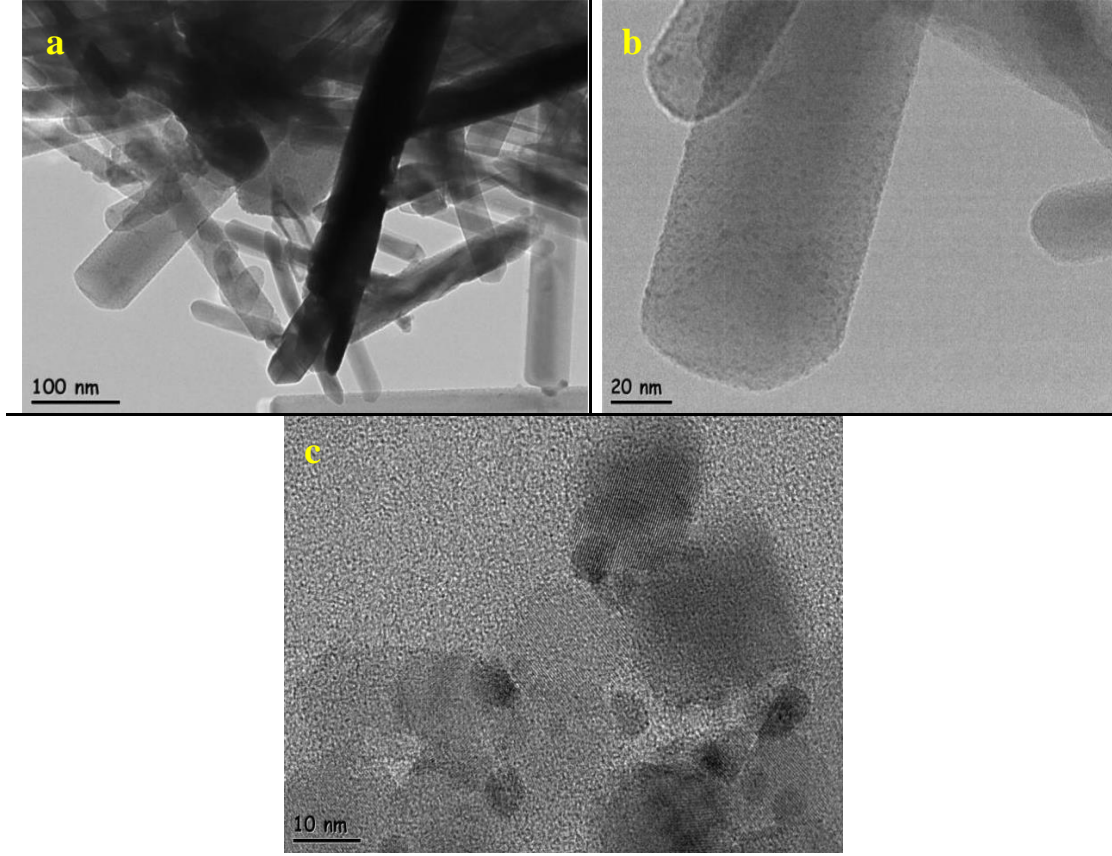
**Şekil 4.3:** 24 Saat (EG):su (1), 24 saat su(2), 12 saat su (3), 12 saat EG:su (4), 1 saatsu (5), 1 saat EG:su (6) karışımı kullanılarak elde edilmiş numunelere ait SEM görüntüleri.

#### 4.1.3 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacıkların SEM-EDX ve TEM sonuçları

Şekil 4.4'te Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacıkların SEM görüntüleri ayrıntılı olarak gösterilmektedir. SEM görüntüleri yakından incelendiğinde 1 saatlik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile doplama işlemi yapılan Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparçacıklarda morfolojik çiçek yapısının kısmen de olsa korunduğu görülmüştür. Ancak 6, 12 ve 24 saatlik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile doplama işlemi yapılan Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparçacıklar da ise bu çiçek yapısının bozulduğu ve nanoçubuklara dönüştükleri görülmüştür. Şekil 4.5'de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoçubuklarına ait TEM görüntüsü vardır. Şekil 4.5b'de ise Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile doplanan nanoçubuklar net bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.5c'de doplama yapılan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için HRTEM görüntüsüne bakıldığında ortalama çapın yaklaşık 5,83 nm olduğu anlaşılmıştır. Kompozit yapının EDX spektrumuna bakıldığında ise bu oluşan nanoçubuklar da Fe atomlarının varlığı tespit edilmiştir. Buda onun Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanotanecğine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile doplama yapılması sonucu oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.4:** (a) Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1, (c) Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-6, (e) Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-7, (g) Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-8 nanoyapılarının FESEM görüntüsü (b), (d), (f), (i) nanoyapıların büyütülmüş FESEM görüntüsü.

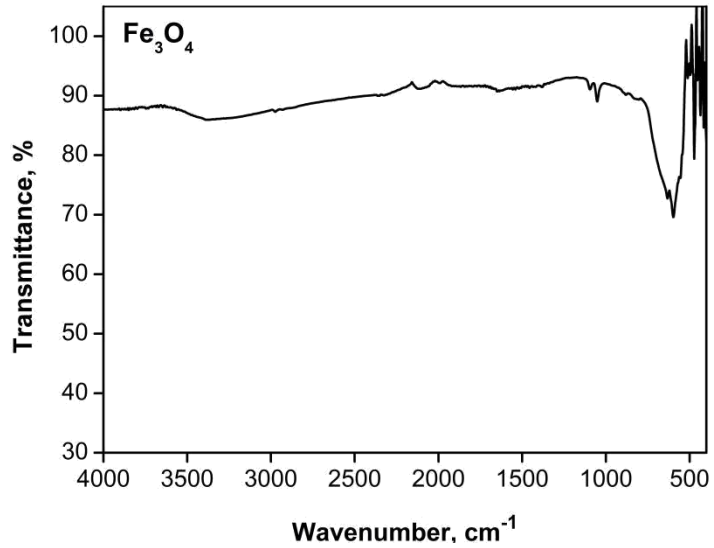


**Şekil 4.5:**  $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-8}$  manyetik nanopartikülünün (a) TEM görüntüsü (b) büyütülmüş TEM görüntüsü (c) HRTEM görüntüsü.

## 4.2 Nanoyapıların Kimyasal Karakterizasyonu

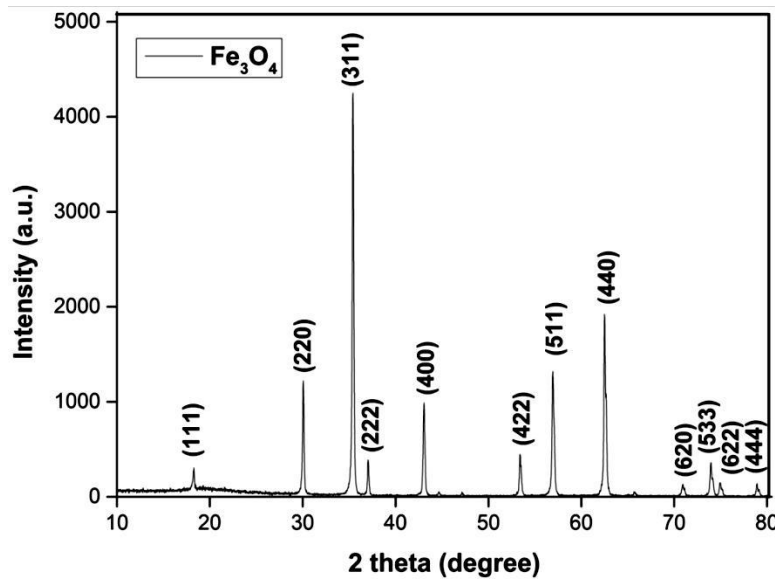
### 4.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ manyetik nanotaneceklerin FTIR spektrumu ve XRD deseni

Manyetik nanopartiküllerin FTIR spektrumu alınarak kimyasal bileşimlerine bakıldı. Buna göre yaklaşık  $583$  ve  $456\text{ cm}^{-1}$  bandına tetrahedral bölgede ( $\text{Fe}_{\text{tetra}}\leftrightarrow\text{O}$ ) ve oktahedral bölgede ( $\text{Fe}_{\text{octa}}\leftrightarrow\text{O}$ ) metalin içsel gerilme titreşimlerinin neden olduğu sonucuna varılmıştır [127, 128].



**Şekil 4.6:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-3 manyetik nanopartikülünün FTIR spektrumu.

Şekil 4.7’de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanotaneçiklerin XRD deseni görülmektedir. Yakından desene bakıldığında keskin tepeler görülmesi sonucu hidrotermal sentez yöntemi ile saf ve iyi kristalize Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ürünlerinin elde edildiğini anlaşılmıştır. Bu XRD deseninde kırınım piklerine bakıldığında (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0), (6 2 0), (5 3 3), (6 2 2) ve (4 4 4) yüzey merkezli kübik (fcc) faz düzeylerine dayanarak 2θ değerleri sırasıyla 18,3°, 30,4°, 35,6°, 37,08°, 43,3°, 53,36°, 57,3°, 62,8°, 70,98°, 74,12°, 74,98° ve 78,94° olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çıkan duruma göre yüzey merkezli kübik yapıda manyetik nanotaneçiklerin oluştuğu gözlemlenmiştir [127, 129].



**Şekil 4.7:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-3 manyetik nanopartikülünün XRD deseni.



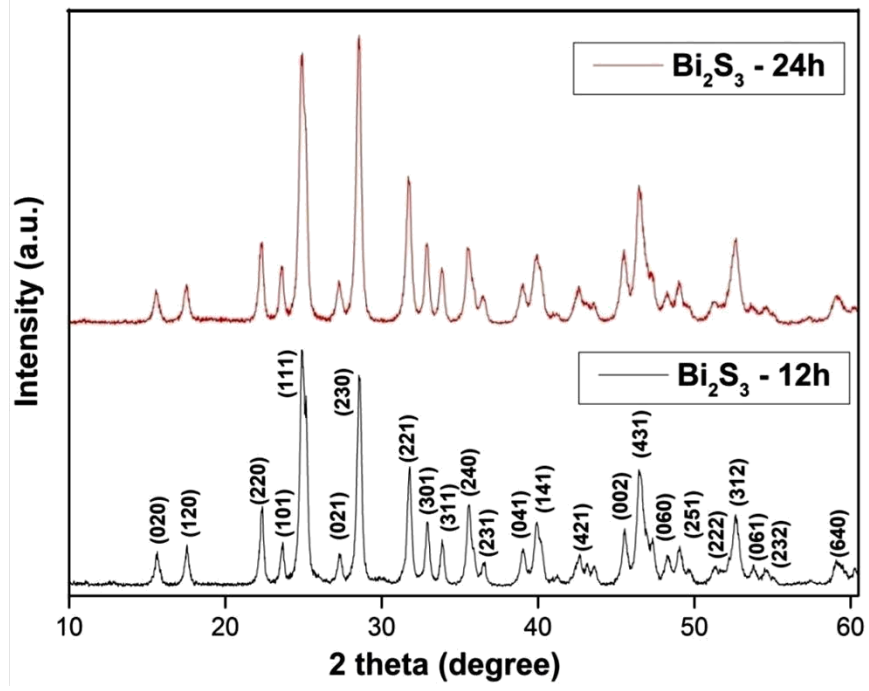
#### 4.2.2 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanotaneceklerin EDX analizi ve XRD deseni

Çizelge 4.1’de her bir numune için yapılan EDX analizleri verilmiştir. Buna göre tüm numunelerin başarılı bir şekilde Bi ve S'den üretildiği tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.1:** Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanotanecekleri için numune kodları ve üretim koşullarını

Numune	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -1	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -2	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -3	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -4	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -5	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -6
Süre (saat)	1	1	12	12	24	24
Sülfektant	-	EG	-	EG	-	EG

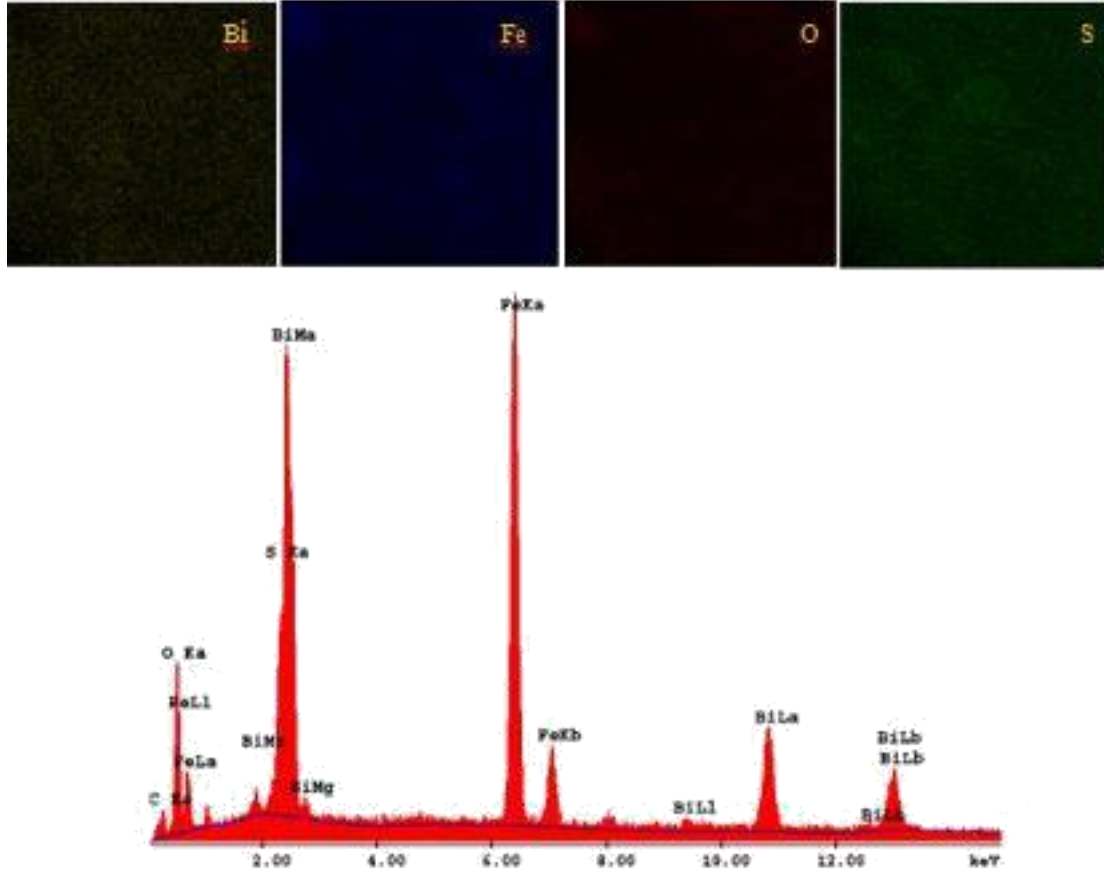
Şekil 4.8'deki grafikte gösterilen x-ışını kırınımı (XRD) analizi ile bu sentezlenen nanoyapıların faz kompozisyonları ve kristaliteleri araştırılmıştır. Buna göre 150 °C’de 12 ve 24 saat sonunda elde edilen Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanopartikülü için XRD spektrumunun kırınım tepeleri (0 2 0), (1 2 0), (2 2 0), (1 0 1), (1 1 1), (0 2 1), (2 3 0), (2 2 1), (3 0 1), (3 1 1), (2 4 0), (2 3 1), (0 4 1), (1 4 1), (4 2 1), (0 0 2), (4 3 1), (0 6 0), (2 5 1), (2 2 2), (3 1 2), (0 6 1), (2 3 2) ve (6 4 0) karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla 15,74°, 17,65°, 22,44°, 23,74°, 25,07°, 27,42°, 28,67°, 31,86°, 32,7°, 33,96°, 35,69°, 36,61°, 39,13°, 40,06°, 42,69°, 45,60°, 46,60°, 48,38°, 49,16°, 51,41°, 52,71°, 52,92°, 54,67° ve 59,29° olarak belirlenmiştir. Buda saf ortorombik fazda oluşan Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün ilgili pik konumlarını bize göstermektedir. X-ışını kırınımı (XRD) analizi grafiğindeki görülen güçlü ve keskin kırınım tepeleri, üretilen Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoyapılarının kristalitelerinin iyi olduğunu gösterir. 24 saat sonunda elde edilen Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparçacıklarının grafikte karakteristik (1 1 1) ve (2 3 0) kırınım tepelerine bakıldığında 12 saatlik olana göre daha keskin ve şiddetli kırınım tepeleri oluşturduğu görülür. Bu sebeple de tepkime süresinde artış olmasının, nanoyapıların kristalitesinin miktarının artmasında olumlu bir etkisi olduğu anlaşılmıştır.



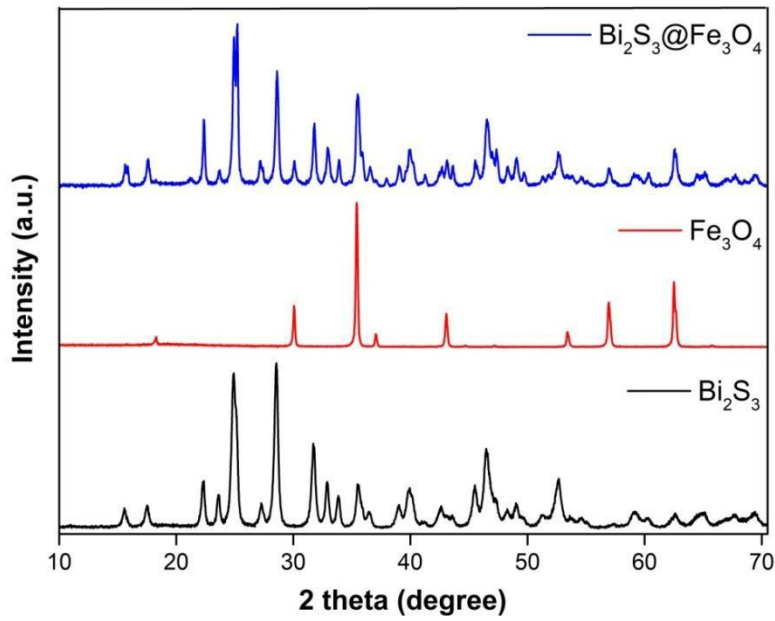
Şekil 4.8: Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-3 ve Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-5 kodlu nanotaneçiklerine ait XRD deseni.

#### 4.2.3 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanotaneçiklerin EDX analizi ve XRD deseni

Şekil 4.8'de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-8 manyetik nanoparçacıklara ait XRD deseni görülmektedir. Ayrıca şekil 4.9'da Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-8 manyetik nanoparçacıklara ait EDX spektrumu görülmektedir. Şekil 4.10'daki grafikte ise sırasıyla saf Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-4 manyetik nanopartikülü, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-5 nanopartikülü ve Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoçubuklarına ait XRD desenleri görülmektedir. Grafikteki XRD kırınım desenlerine bakıldığında Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün kübik spinel yapıda, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün ise ortorombik fazda olduğu görülmüştür. Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoçubukları 24 saatlik termal işlem sonucunda üretilen Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nano yapılarına Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> doplanması sonucu üretilmiş olduklarından dolayı manyetik nanoçubukların XRD modelinde, her iki Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano yapının kırınım tepeleri korunmuştur.



Şekil 4.9:  $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ -8 manyetik nanoparçacıklarına ait EDX-haritalama ve EDX spektrumu.



Şekil 4.10:  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -5,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -4 ve  $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ -8 nanotanciklerinin XRD deseni.

### 4.3 Nanoyapıların Manyetik Karakterizasyonu

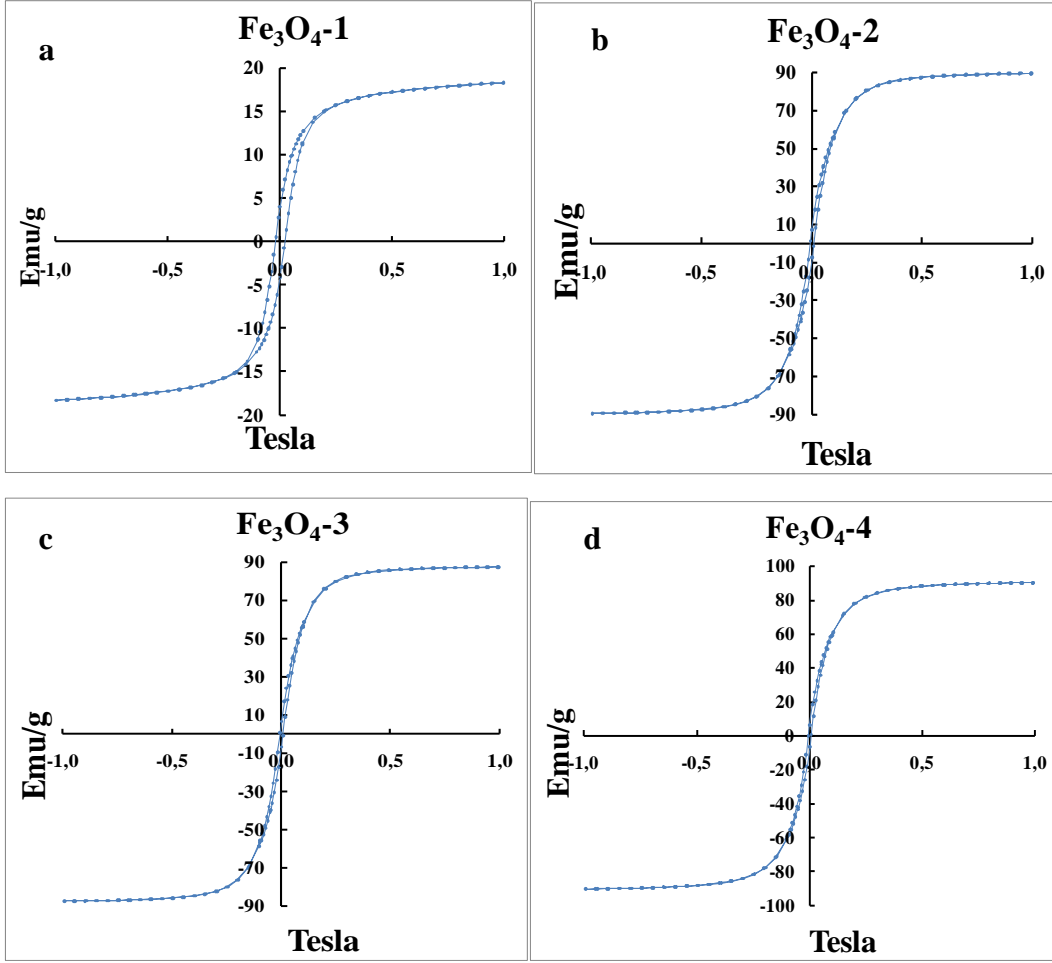
#### 4.3.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoyapıların manyetik karakterizasyonu

Çizelge 4.2’de üretilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotaneçiklerinin numune kodları, üretim koşulları ve manyetik doygunluk değerleri gösterilmiştir.

**Çizelge 4.2:** Numune kodlar, üretim koşulları ve manyetik doygunluk değerleri.

Numune Kodu	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -4
Tepkime Süresi(saat)	1	6	12	24
Doygun Mıknatıslama Değeri (emu/g)	18,4	89,8	87,7	90,4

Şekil 4.11’de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotaneçiklerinin manyetizasyon eğrileri karşılaştırılması verilmiştir. Bu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotaneçiklerinin farklı tepkime sürelerindeki manyetizasyon eğrilerine bakıldığında 1 saatlik tepkime ile üretilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotaneçiklerinin 6, 12 ve 24 saatlik tepkime sonunda elde edilenlere kıyasla daha düşük histerezis gösterdiği görülür. Bunun sebebi ise 6, 12 ve 24 saat sonunda elde edilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanotaneçiklerinin oda sıcaklığında süper paramanyetik karakterde olmalarıdır. Oda sıcaklığındaki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-3 ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-4 nanotaneçikleri için doygun mıknatıslanma değerleri sırasıyla 18,4 emu/g, 89,8 emu/g, 87,7 emu/g ve 90,4 emu/g olarak ölçülmüştür. Buna göre 1 saatlik tepkimeden sonra elde edilen manyetik nanotaneçiklere kıyasla 6, 12 ve 24 saatlik tepkime ile elde edilen manyetik nanotaneçiklerin manyetiklik özelliği 5 kat daha fazladır. Bu konudaki diğer yapılan akademik çalışmalara karşılaştırma amaçlı bakıldığında ise Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının üretiminde ikili çöktürme yöntemi kullanılması durumunda, doygun mıknatıslanma değerlerinin hep daha düşük çıktığı anlaşılmıştır [130].



**Şekil 4.11:** Farklı tepkime süresi sonunda elde edilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotaneçiklerin manyetik histerezis eğrileri (a:1 saat, b:6 saat, c:12 saat ve d: 24 saat).

Buna göre yapılan diğer araştırmalardaki mıknatıslama değerleri ile bu tez çalışması için üretilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotaneçiklerin mıknatıslanma değerleri arasında fark olduğu görülmektedir. Bu oluşan mıknatıslama değeri farkı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotaneçiklerinin yüksek kristal özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bunun dışında Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotaneçikleri 4 ayrı tepkime süresinde üretiminin yapılmış olmasından dolayı taneik çapları değişiklik göstermiştir. Manyetik nanotaneçiklerin ortalama çapı azaldıkça yüzey alanı artmaktadır. Nanotaneçiklerin manyetik karakterininin yükselmesinde asıl olarak demir miktarındaki bu artış neden olmaktadır. Bu yüzden de mıknatıslık değerlerinde bir değişim meydana gelme durumu mevcuttur. 6, 12, 24 saatlik tepkime sonunda üretilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotaneçiklerinin çapları büyük olsa da, kristalitelerinin daha yüksek olması nedeniyle 1 saatlik tepkime sonunda elde edilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotaneiklerine kıyasla mıknatıslanma değerleri daha yüksek çıkmaktadır [130].

### 4.3.2 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanotaneciklerin Manyetik Karakterizasyonu

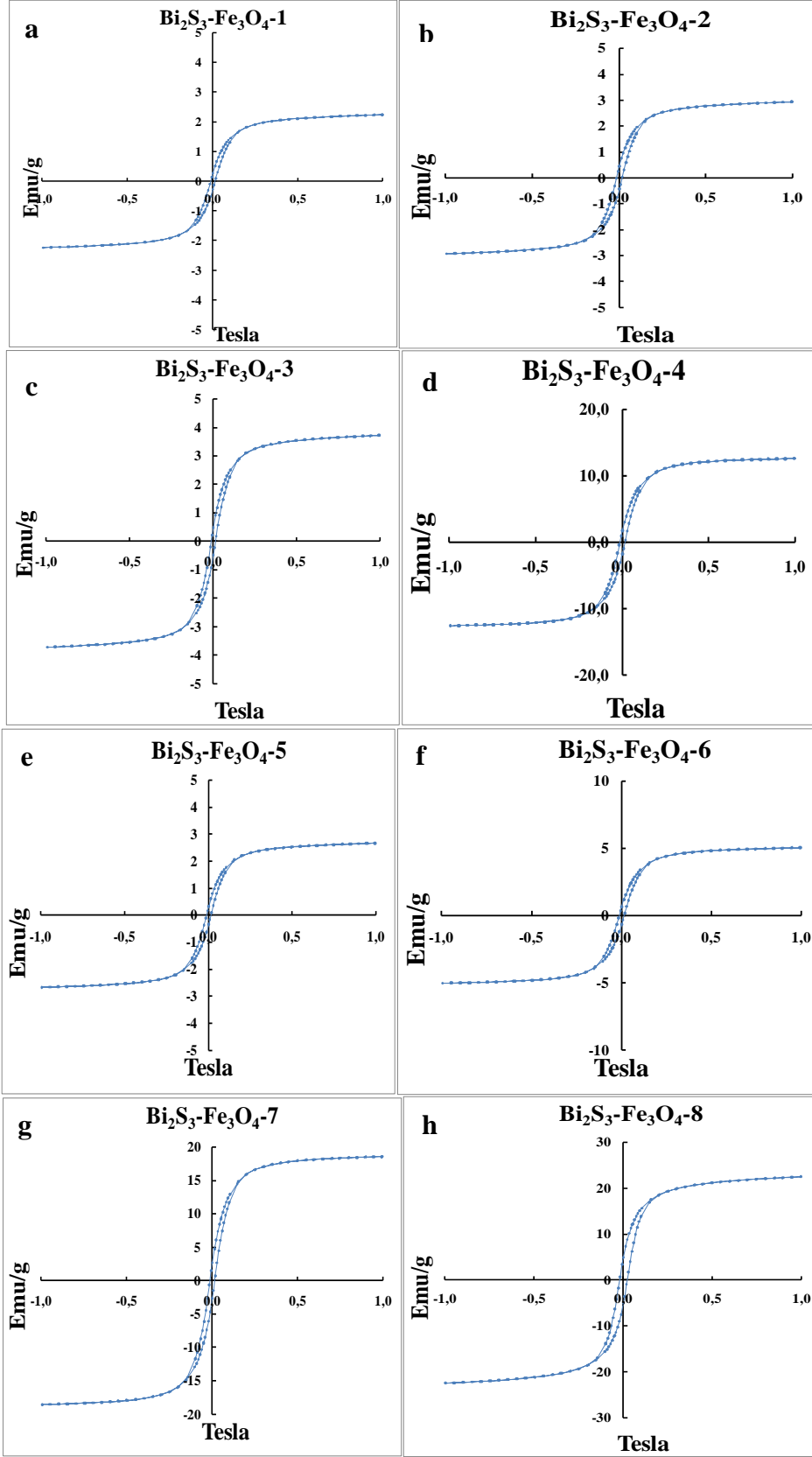
Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanotaneciklere manyetik özellik kazandırmak için Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile doplanma yapılarak Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoçubukların üretimi başarı ile yapılmıştır.

Çizelge 4.3'te bu Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanotaneciklerinin üretim süreleri, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> doplama süreleri ve doygun mıknatıslama değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

**Çizelge 4.3:** Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoçubuklarının üretim aşamaları ve doygun mıknatıslama değerleri.

Numune Kodu	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> üretim süresi (saat)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> doplama süresi (saat)	Doygun Mıknatıslama Değeri (emu/g)
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -1	12	1	2,24
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -2	12	6	2,93
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -3	12	12	3,73
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -4	12	24	12,6
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -5	24	1	2,67
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -6	24	6	5,05
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -7	24	12	18,6
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -8	24	24	22,5

Şekil 4.12'deki grafiklerde farklı tepkime sürelerindeki Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-3 ve Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-5 nanoparçacıklarının Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile katkılanması işlemi sonucu üretilen Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotaneciklerin manyetizasyon eğrileri gösterilmiştir. Grafiklerdeki bu eğrilere bakıldığında Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-8 nanotaneciğinin diğer bileşiklere oranla manyetik alan içerisinde daha yüksek histerezis değeri gösterdiği görülmektedir. Bunun nedeni ise üretim tepkime süreleri farklı olan Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-3 ve Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-5 bileşiklerinin morfolojilerinin de farklılık oluşması ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile katkılanmaları sonucunda manyetizmaları farklı bileşikler oluşmasıdır. Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-5 nanoparçacıklar özellikle nanoçubuk formunda daha fazla Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> doplanabilecek yüzey alanına sahip olurlar. Buda onların manyetik özelliğinin yüksek olmasına neden olmaktadır. 1, 6, 12, 24 saatlik doplama işleminde sırasıyla tepkime süresi uzadıkça manyetik nanotaneciklerin doygun mıknatıslama değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu alanda daha önce çalışma yapan araştırmacıların verileri ile karşılaştırıldığında ise Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-8 nanotaneciğinin en yüksek doygun mıknatıslama değerini taşıdığı tespit edilmiştir [131].



**Şekil 4.12:** Farklı tepkime süresinde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  doplanması sonunda elde edilen manyetik nanotaneçiklerin histerezis eğrileri (a, b:1 saat; c, d:6 saat; e, f:12 saat; g, h:24 saat doplama).

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoçiçek yapılar ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoyapılar başarılı bir şekilde üretildi.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoçiçek yapılara  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoyapıların katkılama işlemi yapılması sonucu  $\text{Bi}_2\text{S}_3@ \text{Fe}_3\text{O}_4$  yapıdaki nano kompozitler üretildi. Yapılan bu katkılama işleminin hem  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  hem de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ün kristal yapısında herhangi bir değişikliğe yol açmadığı anlaşıldı. Dolayısıyla üretilen  $\text{Bi}_2\text{S}_3@ \text{Fe}_3\text{O}_4$  yapının kompozit formda oluştuğu kabul edildi. Yapılan çalışmada üretim koşullarının ve üretim sürelerinin üretilen nanoyapıların ve nano kompozitlerin morfolojilerine, kristal yapılarına, manyetik özelliklerine olan etkileri araştırıldı. Üretim sürecinde uygulanan belli prosedürlerin elde edilen yapıların morfolojik ve manyetik özelliklerini değiştirdiği görüldü. Örneğin  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  yapılara üretim sürecinde uygulanan ısı işlemin süresinin artmasının  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  yapıların çiçeksi formlarının bozulmasına sebep olduğu anlaşıldı.  $\text{Bi}_2\text{S}_3@ \text{Fe}_3\text{O}_4$  yapıdaki nano kompozitlere üretim aşamasında uygulanan sıcaklık süresinin arttırılması ile elde edilen yapıların manyetik doygunluk oranında azalma olduğu görüldü.

Bu çalışmamızda literatüre yüksek manyetik doygunluk özelliğine sahip  $\text{Bi}_2\text{S}_3@ \text{Fe}_3\text{O}_4$  nano kompozitlerin karakterizasyon işlemi kazandırılmıştır.  $\text{Bi}_2\text{S}_3@ \text{Fe}_3\text{O}_4$  nano kompozitler bilgisayarlı tomografi/manyetik rezonans dual kontrast ajanı potansiyeline sahip olmak ile birlikte, birçok katalitik, fototermal uygulamalar, katalitik uygulamalarda kullanılabilme potansiyeline de sahiptirler.

Ayrıca sahip olduğu yumuşak ferromanyetik özellikler sebebiyle  $H_a$  (Hartman sayıları) manyetik uygulamalarında kullanılabilceği gibi katalizör olarak kullanıldığında ise manyetik filtreleme işlemlerini başarılı bir şekilde yerine getirebilme potansiyeline sahiptir.



## KAYNAKLAR

- [1] **Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., Danquah, M K.** (2018). Review on Nanoparticles and Nanostructured Materials: History, Sources, Toxicity and Regulations, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **9**, 1050–1074.
- [2] **Singh, M., Manikandan, S., Kumaraguru, A. K.** (2011). Nanoparticles: A New Technology with Wide Applications, *Research J. Nanosci. Nanotechnol.*, **1**, 11-11.
- [3] **Khan, I., Saeed, K., Khan, I.** (2019). Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities, *Arabian J. Chem.*, **12**, 908-931.
- [4] **Wang, Z. L., Gao, R. P., Pan, Z. W., Dai, Z. R.** (2001). Nano-Scale Mechanics of Nanotubes, *Nanowires, and Nanobelts*, *Adv. Eng. Mater.*, **3(9)**, 657-661.
- [5] **Li, L., Zhai, T., Bando, Y., Golberg, D.** (2012). Recent Progress of One-Dimensional ZnO Nanostructured Solar Cells, *Nano Energy.*, **1**, 91-106.
- [6] **Abu-Dief, A. M., Hamdan, S. K.** (2016). Functionalization of Magnetic Nano Particles: Synthesis, Characterization and Their Application in Water Purification, *Am. J. Nanosci.*, **2 (3)**, 26-40.
- [7] **Estelrich, J., Sánchez-Martín, M. J., Busquets, M. A.** (2015). Nanoparticles in Magnetic Resonance Imaging: from Simple to Dual Contrast Agents, *Int J Nanomedicine.*, **10**, 1727–1741.
- [8] **Kishwar, K., Sarish, R., Hafeez, U. R., Qasim, K.** (2014). Synthesis and Application of Magnetic Nanoparticles, *Nanomagnetism journal.*, **6**, 135-159.
- [9] **Sun, C., Lee, J. S. H., Zhang, M.** (2008). Magnetic Nanoparticles in MR Imaging and Drug Delivery, *Adv Drug Deliv Rev.*, **60(11)**, 1252–1265.
- [10] **Blasiak, B., van Veggel, F. C. J. M., Tomanek, B.** (2013). Applications of Nanoparticles for MRI Cancer Diagnosis and Therapy, *J. Nanomater.*, **2013**, 1-12.

- [11] **Kim, M., Lee, J. H., Nam, J. M.** (2019). Plasmonic Photothermal Nanoparticles for Biomedical Applications, *Adv. Sci.*, **6 (1-23)**, 1900471.
- [12] **Ansari, S. A. M. K., Ficiarà, E., Ruffinatti, F. A., Stura, I., Argenziano, M., Abollino, O., Cavalli, R., Guiot, C., D'Agata, F.** (2019). Magnetic IronOxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Functionalization for Biomedical Applications in the Central Nervous System, *Mater.(Basel)*, **12 (3)**, 465.
- [13] **Shao, H., Min, C., Issadore, D., Liang, M., Yoon, T. J., Weissleder, R., Lee, H.** (2012). Magnetic Nanoparticles and MicroNMR for Diagnostic Applications, *Theranostics*, **2 (1)**, 55–65.
- [14] **Sahin, F., Turan, E., Tunturk, H., Demirel, G.** (2012). Core–shell Magnetic Nanoparticles: A Comparative Study Based on Silica and Polydopamine Coating for Magnetic Bio-Separation Platforms, *Anal.*, **137**, 5654-5658.
- [15] **Tunturk, H., Sahin, F., Turan, E.** (2014). Magnetic Nanoparticles Coated With Different Shells for Biorecognition: High Specific Binding Capacity, *Anal.*, **139**, 1093-1100.
- [16] **Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C., Kim, W. S.** (2015). Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies and Biomedical Applications, *Sci Technol Adv Mater.*, **16 (2)**, 023501.
- [17] **Prasad, C., Tang, H., Liu, W.** (2018). Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Based Layered Double Hydroxides (LDHs) Nanocomposites (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/LDHs): Recent Review of Progress in Synthesis Properties and Applications, *J. Nanostruct. Chem.*, **8**, 393 – 412.
- [18] **Zeng, H., Li, J., Wang, Z. L., Liu, J. P., Sun, S.** (2004). Bimagnetic Core/Shell FePt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles, *Nano Lett.*, **4 (1)**, 187-190.
- [19] **Hao, R., Xing, R., Xu, Z., Hou, Y., Gao, S., Sun, S.** (2010). Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Multifunctional Magnetic Nanoparticles, *Adv. Mater.*, **22**, 2729–2742.
- [20] **Shideh, A., Chin, H.C., Sarani, Z., Kasra, S., Nilofar, A.** (2012). Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals Using Hydrothermal Approach, *Elsivier J. Magn. Magn. Mater.*, **324**, 4147 – 4150.
- [21] **Naseri, N., Ajorlou, E., Asghari, F., Soltanahmadi, Y. P.** (2017). An Update on Nanoparticle-Based Contrast Agents in Medical Imaging, *Artif.CellsNanomed.Biotechnol.*, **46 (6)**, 1-11.
- [22] **Vega, J. C. D., Häfeli, U. O.** (2014). Utilization of Nanoparticles As X-ray Contrast Agents for Diagnostic Imaging Applications: Nanoparticles As X-ray Contrast Agents, *Contrast Media Mol. Imaging.*, **10 (2)**, 81-95.

- [23] **Cormode, D. P., Naha, P. C., Fayad, Z. A.** (2014). Nanoparticle Contrast Agents for Computed Tomography: A Focus on Micelles, *Contrast Media Mollmaging.*, **9** (1), 37–52.
- [24] **Pasternaka, J. J., Williamson, E. E.** (2012). Clinical Pharmacology, Uses, and Adverse Reactions of Iodinated Contrast Agents: A Primer for the Non-Radiologist, *Mayo Clin Proc.*, **87** (4), 390–402.
- [25] **Junior, J. E., Santos, A. C., Santos, M. K., Nogueira-Barbosa, M. H., Muglia, V. F.** (2008). Complications from the Use of Intravenous Gadolinium-Based Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging, *Radiol Bras.*, **41** (4), 263–267.
- [26] **Steger-Hartmann, T., Länge, R., Schweinfurth, H.** (1999). Environmental Risk Assessment for the Widely Used Iodinated X-ray Contrast Agent Iopromide (Ultravist), *Ecotoxicol. Environ.*, **3**, 274–281.
- [27] **Koç, M. M., Aslan, N., Kao, A. P., Barber, A. H.** (2019). Evaluation of X-ray Tomography Contrast Agents: A Review of Production, Protocols, and Biological Applications, *Microsc. Res. Tech.*, **82**, 812–848.
- [28] **Yeh, B. M., Gerald, P. F. F., Edic, P. M., Lambert, J. W., Colborn, R. E., Marino, M. E., Evans, P. M., Roberts, J. C., Wang, Z. J., Wong, M. J., Bonitatibus, P. J.** (2017). Opportunities for New CT Contrast Agents to Maximize the Diagnostic Potential of Emerging Spectral CT Technologies, *AdvDrug Deliv Rev.*, **113**, 201–222.
- [29] **Rivera, E. J., Tran, L. A., Rivera, M. H., Yoon, D., Mikos, A. G., Rusakova, I. A., Cheong, B. Y., Cabreira-Hansen, M. G., Willerson, J. T., Perin, E. C., Wilson, L. J.** (2013). Bismuth@US-tubes As a Potential Contrast Agent for X-ray Imaging Applications, *J Mater Chem B Mater Biol Med.*, **1**(37), 4792–4800.
- [30] **Shilo, M., Reuveni, T., Motiei, M., Popovtzer, R.** (2012). Nanoparticles As Computed Tomography Contrast Agents: Current Status and Future Perspectives, *Nanomed.*, **7** (2), 257-259.
- [31] **Algethami, M., Blencowe, A., Feltis, B., Geso, M.** (2017). Bismuth Sulfide Nanoparticles As a Complement to Traditional Iodinated Contrast Agents at Various X-Ray Computed Tomography Tube Potentials, *J. Nanomater Mol Nanotechnol.*, **6**, 2-9.
- [32] **Pellico, J., Ellis, C. M., Davis, J. J.** (2019). Nanoparticle-Based Paramagnetic Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging, *Contrast Media Mol Imaging.*, **2019**, 2-13.
- [33] **Kim, J., Lee, N., Hyeon, T.** (2017). Recent Development of Nanoparticles for Molecular Imaging, *Phil. Trans. R. Soc. A.*, **375**, 2-17.

- [34] **Rong, F., Xiaofeng, W., Xingli, W., Wei, M., Long, Y., Lu, G., Keke, H., Shouhua, F.** (2018). Low-Temperature Hydrothermal Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanostructured Solar Selective Absorption Films, *Elsivier J. App. Surf. Sci.*, **458**, 629–637.
- [35] **Chunjuan, T., Yongsheng, Z., Jianfeng, S., Changqing, W., Ruirui, S., Jiao, Z., Guanghai, L.** (2016). Synthesis and Photocatalytic Properties of Vertically Aligned Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Platelets, *Elsivier J. Solid State Sci.*, **51**, 24-29.
- [36] **Sharifzadeh, M.** (2006). Nanotechnology Sector Report, *Crouns Capital Markets., 1st Quarter.*
- [37] **Holister, P.** (2002). Nanotech: The Tiny Revolution, **CMP Cientifica.**
- [38] **Kempe, H., Kates, S. A., Kempe, M.** (2011). Nanomedicine's Promising Therapy: Magnetic Drug Targeting, *Expert Rev. Med. Devices.*, **8**, 291-294.
- [39] **Lines, M. G.** (2008). Nanomaterials for Practical Functional Uses, *J. Alloys Compd.*, **449**, 242-245.
- [40] **Scenihhr.** (2006). The Appropriateness of Existing Methodologies to Assess the Potential Risks Associated With Engineered and Adventitious Products of Nanotechnologies, *Committee Opinion.*, 58-59.
- [41] **Willems and van der Willenberg.** (2005). NRM Nanoroadmap Project: Roadmap Report on Nanoparticles.
- [42] <<https://ahmetakgonul.weebly.com/kullan305m-alanlar305.html>>, Alındığı tarih: 11.03.2020.
- [43] **Silva, G. A.** (2004). Introduction to Nanotechnology and Its Applications to Medicine, *Surg Neurol.*, **61(3)**, 216-220.
- [44] **Van Heeren, H.** (2005). Nanotechnology Aerospace Applications, *Nanotechnology and Lifestyle.*, **4**, 1-4.
- [45] **Luther, W.** (2004). International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology.
- [46] **Salazar-Alvarez, G., Qin, J., Sepelak, V., Bergmann, I., Vasilakaki, M., Trohidou, K. N., Ardisson, J. D., Macedo, W. A. A., Mikhaylova, M. Muhammed, M., Baro, M. D., Nogues, J.** (2008). Cubic versus Spherical Magnetic Nanoparticles: The Role of Surface Anisotropy, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13234-13239.
- [47] **Wolfgang, L.** (2004). Bottom-up Methods for Making Nanotechnology products. Alındığı tarih: 4.03.2020, Adres: <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1079>

- [48] **Bushan, B.** (2010). Springer Handbook of Nanotechnology, Third Edition, ISBN: 978-3-642-02524-2.
- [49] **Xu, J., Ju, C., Sheng, J., Wang, F., Zhang, Q., Sun, G., Sun, M.** (2013). Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticles and Its Application in Lipase Immobilization, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **34**, 2408-2412.
- [50] **Yazıcı, E.** (2009). *Ultrasonik Sprey Piroлиз Tekniğiyle Küresel Gümüş Nano-Parçacıklarının Üretimi* (Yüksek Lisans Tezi). İTÜ. Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [51] <[http://nanoteknolojinedir.com/upload/files/2013031905\\_40Nanoteknoloji-ve-uygulamalari.pdf](http://nanoteknolojinedir.com/upload/files/2013031905_40Nanoteknoloji-ve-uygulamalari.pdf)>, Alındığı tarih: 5.3.2020.
- [52] **Ates, H.** (2015). Nano Parçacıklar ve Nano Teller, *GU J Sci Part:C.*, **3(1)**, 437-442.
- [53] **Zaki, A.** (2006). Processing and Synthesis Techniques for the Preparation of Nanomaterials. Alındığı tarih: 12.03.2020, Adres: <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1710>
- [54] **Wang, Z. H., Choi, C. J., Kim, B. K., Kim, J. C., Zhang, Z. D.** (2003). Characterization of Fe-Co Alloyed Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation, *Mater.Lett.*, **57**, 3560-3564.
- [55] **Sigrist, M. W.** (2007). Nanoparticles Process Technoogy. Alındığı tarih:12.03.2020, Adres: [http://www.uni-duisburg-essen.de/ivg/nano/synthesis\\_nppt.shtml](http://www.uni-duisburg-essen.de/ivg/nano/synthesis_nppt.shtml)
- [56] **Wang, Z. H., Choi, C. J., Kim, B. K., Kim, J. C., Zhang, Z. D.** (2003). Microstructure and Magnetic Property of Fe-Co Nanoparticles Prepared by Chemical Vapor Condensation Process, *J. of All.and Comp.*, **351**, 319-323.
- [57] **Ekinci, H.** (2008). *Metal-Organik Kimyasal Buharlaştırma Yöntemi ile Kristal Büyütme (MOCVD) Sisteminin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Cumhuriyet Üniversitesi. Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [58] **Lee, J. S., Im, S. S., Lee, C. W., Yu, J. H., Choa, Y. H., Oh, S. T.** (2004). Hollow Nanoparticles of  $\beta$ -Iron Oxide Synthesized by Chemical Vapor Condensation, *J. Nanopart. Res.*, **6**, 627-631.
- [59] **Hahn, H.** (1997). Gas Phase Synthesis of Nanocrystalline Materials, *Nanostruct.Mater.*, **9**, 3-12.

- [60] **Wood, S., Jones, R., Geldart, A.** (2003). Physics at the Nanoscale, and Nanotechnology Production Methods with Special Focus on Biology. Alınan tarih: 5.03.2020, Adres: <http://www.azonano.com/Details.asp?ArticleID=1207>
- [61] **Downard, K. M.** (1997). Gas Phase Synthesis. Alınan tarih: 12.03.2020, Adres: <http://www.rpi.edu/dept/materials/COURSES/NANO/moraes/page2.html>
- [62] **Jang, H. D., Hwang, D. W., Kim, D. P., Kim, H. C., Lee, B. Y., Jeong, I. B.** (2004). Preparation of Cobalt Nanoparticles by Hydrogen Reduction of Cobalt Chloride in the Gas Phase, *Mater. Res. Bull.*, **39**, 63-70.
- [63] **Suh, H. J., Jang, H. D., Chang, H., Kim, W. B., Kim, H. C.** (2006). Size-Controlled Synthesis of Fe-Ni Alloy Nanoparticles by Hydrogen Reduction of Metal Chlorides, *Powder Tech.*, **161**, 196-201.
- [64] **Sadeghzadeh-Attar, A., Ghamsari, M. S., Hajiesmaeilbaigi, M. F., Mirdamadi, S.** (2007). TemplateBased Growth of TiO<sub>2</sub> Nanorods by Sol-GelProcess, Semiconductor Physics, *Quantum Electronics & Optoelectronics*, **10**, 36-39.
- [65] **Chemat Technology.** (t.y.). *A Total Sol-Gel Solution*. Alındığı tarih: 12.03.2020, Adres: <http://www.chemat.com/chemattechnology/SolGel.aspx>
- [66] **Chen, Q., Soutar, A. M.** (2009). Progress on Nanoceramics by Sol Gel Process, *Key Eng. Mater.*, **391**, 79-95.
- [67] **Brinker, C. J., Scherer, G. W.** (1990). Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Academic Pres.*, ISBN: 0- 12- 134970- 5.
- [68] **Raa, C. N. R.** (1993). International Union of Pure and Applied Chemistry, *Blackwell Scientific Publications*, ISBN: 0-63203-3851.
- [69] **Bayram, A. B.** (2018). *Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi ile Biriktirilmiş Titanyum Dioksit (TiO<sub>2</sub>) İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi. Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [70] **Tsai, S. C., Song, Y. L., Tsai, C. S., Yang, C. C., Chiu, W. Y., Lin, H. M.** (2004). Ultrasonic Spray Pyrolysis for Nanoparticles Synthesis, *J. of Mater. Science.*, **39**, 3647 - 3657.
- [71] **Gürmen, S., Ebin, B.** (2008). Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi*, **150**, 31-37. Alındığı tarih: 3 Nisan 2020, Adres: [http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi150/d150\\_3138.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi150/d150_3138.pdf)

- [72] **Kırcı, B.** (2013). *Demir-Çelik Endüstrisi Yüzey Temizleme Çözümlerinden Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi ile Mikron Altı Boyutta  $Fe_2O_3$  ve  $Fe_3O_4$  Partikül Üretimi* (Yüksek Lisans Tezi). İTÜ. Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [73] **Messing, G., Zhang, S., Jayanthi, G.** (1993). Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *J. Am. Ceram.Soc.*, **76**, 2707–2726.
- [74] **Gençer, Ö.** (2009). *Bakır ve Bakır Oksit Nano Parçacıklarının Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi ile Üretimi* (Yüksek Lisans Tezi). İTÜ. Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [75] **Gogotsi, Y.** (2006). *Nanomaterials Handbook*, CRC Press Taylor and Francis Group, 1st Edition, ISBN: 9780429117800.
- [76] **Arthur, J. R.** (2002). Molecular Beam Epitaxy, *Surf. Sci.*, **500**, 189–217.
- [77] **Schlom, D. G., Haeni, J. H., Lettieri, J., Theis, C. D., Tian, W., Jiang, J. C., Pan, X. Q.** (2001). Oxide Nano-Engineering Using MBE, *Mater. Sci. Eng., B*, **87**, 282–291.
- [78] **Ceylan, A., Rumaiz, A. K., Shah S. I.** (2007). Inert Gas Condensation of Evaporated Ni and Laser Ablated CoO, *J. Appl. Phys.*, **101**, 294-302.
- [79] **Beşergil, B.** (t.y.). Hidrotermal Sentez (hydrothermal synthesis), Alındığı tarih: 12.03.2020, Adres: <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/hidrotermal-sentez-hydrothermal.html>
- [80] **Zhumatayeva, U.** (2012). *Nano Çubuk Sentezi ve Elektro-Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Ü. Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [81] **Köçkar, H.** (t.y.). Süper Paramanyetik Nanoparçacık Sentezi Ve Karakterizasyonu, Alındığı tarih: 12.03.2020, Adres: [http://maycalistaylari.comu.edu.tr/lise1/sunumlar/danisman/Hakan\\_Kockar.pdf](http://maycalistaylari.comu.edu.tr/lise1/sunumlar/danisman/Hakan_Kockar.pdf)
- [82] **Kear, B., Skandan, G.** (1998). *Nanostructured Bulk Materials: Synthesis, Processing, Properties and Performance*, Alındığı tarih: 12.03.2020, Adres: [http://www.wtec.org/loyola/nano/us\\_r\\_n\\_d/05\\_02.htm](http://www.wtec.org/loyola/nano/us_r_n_d/05_02.htm)
- [83] **Swihart, M. T.** (2003). Vapor-Phase Synthesis of Nanoparticles, *Curr.Opin. Colloid Interface Sci.*, **8**, 127 – 133.
- [84] **Ward, M. B., Brydson, R., Cochrane, R. F.** (2006). Mn Nanoparticles Produced by Inert Gas Condensation, *J. Phys. Conf. Ser.*, **26**, 296–299.
- [85] **Türker, M.** (2002). Asal Gaz Yogunlaştırma Metodu ile Nano boyutlu Ag Tozlarının Üretimi ve Özelliklerinin Değerlendirilmesi, *Turkish J. Eng.Env.Sci.*, **26**, 147- 154.

- [86] **Vander Wal, R. L., Berger, G. M.** (2003). Flame Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes and Nanofibers, *NASA/CP-212376/REV1.*, 73-76. Alındığı tarih: 12.03.2020, Adres: <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20040053544.pdf>
- [87] **Qin, X., Ju, Y.** (2005). Flame Synthesis of  $Y_2O_3:Eu$  Nanophosphors Using Ethanol as Precursor Solvents, *J. Mater. Res.*, **20**, 2960-2968.
- [88] **Chen, M., Xie, Y., Lu, J., Xiong, Y. J., Zhang, S. Y., Qian, Y. T., Liu, X. M.** (2002). Synthesis of Rod, Twinrod, and Tetrapodshaped CdS Nanocrystals Using a Highly Oriented Solvothermal Recrystallization Technique, *J. Mater. Chem.*, **12**, 748–753.
- [89] **Tok, A. I. Y., Boey, F. Y. C., Su, L. T., Ng, S. H.** (2001). Flame Synthesis of Nanoparticles, *Chem. Eng. Res. Des.*, **82**, 1444-1452.
- [90] **Stark, W. J., Wegner, K., Pratsinis, S. E., Baiker, A.** (2002). Flame Synthesis of Vanadia/ Titania Nanoparticles for NO Removal, *Part. Part. Syst. Char.*, **19**, 306 – 311.
- [91] **Roth, P.** (2007). Particle Synthesis in Flames, *Proc. Combust. Inst.*, **31**, 1773-1788.
- [92] **Hu, Y., Li, C., Gu, F., Zhao, Y.** (2007). Facile Flame Synthesis and Photoluminescent Properties of Core/Shell  $TiO_2/SiO_2$  Nanoparticles, *J. Alloys Compd.*, **432**, 5-9.
- [93] **Chang, H., Park, J. H., Jang, H. D.** (2008). Flame Synthesis of Silica Nanoparticles by Adopting Two Fluid Nozzle Spray, *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, Volumes 313–314*, 140-144.
- [94] **Edelstein, A. S., Cammarata, R. C.** (2001). Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, *Institute of Physics Publishing*, **1145**, ISBN: 07503- 0358- 1.
- [95] <<http://users.ox.ac.uk/~engs0161/ballmill.jpg>>, Alındığı tarih: 12.03.2020.
- [96] **Claudio, L. D. C., Brian, S. M.** (2003). Nanoparticles from Mechanical Attrition, Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles, *American Scientific Publishers*, **323**, ISBN: 1-58883-009-8.
- [97] **Suryanarayana, C.** (2004). Mechanical Alloying And Milling, *Materials engineering Marcel Dekker Inc.*, **22**, ISBN 9780824741037.
- [98] **Dictionary of nanotechnology (Nanodictionary).** (t.y.). Alındığı tarih: 12.03.2020, Adres: [http://www.nanodic.com/nanofabrication/Mechanical\\_alloying.htm](http://www.nanodic.com/nanofabrication/Mechanical_alloying.htm)
- [99] **Vandana, S. P.** (2005). Nanometre Scale Surface Modification in a Needle– Plate Exploding System, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **17**, 5327-5334.
- [100] **Luther, W.** (t.y.). Alındığı tarih: 12.03.2020, Adres: <http://www.nanosafe.org/node/277>



- [101] **Dolgaev, S. I., Simakin, A. V., Voronov, V. V., Shafeev, G. A., Bozon-Verduraz, F.** (2002). Nanoparticles Produced by Laser Ablation of Solids in Liquid Environment, *Appl. Surf. Sci.*, **Volume 186, Issues 1–4**, 546–551.
- [102] **Menceloğlu, Y. Z., Kırca, M. B.** (2008). Nanoteknoloji ve Türkiye, *TÜSİAD*, Yayın No-T/2008-11/474.
- [103] **Ateş, H., Bahçeci, E.** (2010). Using Electroless Etching, *J. Appl. Phys.*, **108**, 124321.
- [104] <[http://eyupyaylaci.com/pvdfiziksel\\_buhar-biriktirme-yontemi/](http://eyupyaylaci.com/pvdfiziksel_buhar-biriktirme-yontemi/)>, Alındığı Tarih: 12.03.2020.
- [105] **Mantey, K, Shams, S., Nayfeh, M. H., Nayfeh, O., Alhoshan, M., Alrokayan, S.** (2015). Synthesis of Wirelike Silicon Nanostructures by Dispersion of Silicon on Insulator 498, *GU J Sci Part C.*, **3(2)**, 483-499.
- [106] **Silicon Nanoparticles Enhance Performance of Solar Cells.** (2007). *Nanomaterial News*, **14**, 7. Alındığı tarih: 12.03.2020, Adres: <https://www.sciencedaily.com/releases/2007/08/070820130641.htm>
- [107] **Gürmen, S., Stopic, S., Friedrich, B.** (2006). Synthesis of Nanosized Spherical Cobalt Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Mater. Res. Bull.*, **41**, 1882- 1890.
- [108] **Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezi.** (t.y.). *Dokuz Eylül Üniversitesi*. Alındığı tarih: 15.03.2020, Adres: <http://emum.deu.edu.tr/tr/olanaklar/cihazlar/karakterizasyon-cihazlari/sem-taramali-elektron-mikroskobu>
- [109] **Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) Nasıl Çalışır? Ne İşe Yarar.** (t.y.). *Türkiye Atom Enerjisi Kurumu*. Alındığı tarih: 15.03.2020, Adres: <https://www.taek.gov.tr/tr/sik-sorulan-sorular/148-malzeme-teknolojisi-sss/948-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasilcalisir.html>
- [110] **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).** (t.y.) *Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği*. Alındığı tarih: 15.03.2020, Adres: <https://www.metalurjik.net/taramali-elektron-mikroskobu-sem>
- [111] **Stokes, D. J.** (2008). Principles and Practice of Variable Pressure/ Environmental Scanning Electron Microscopy (VP- ESEM), *WileyPublisher*, 234. ISBN: 978-0-470-06540-2.
- [112] **X-Işınları Difraksiyonu (XRD).** (t.y.). Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, *Ankara Üniversitesi*. Alındığı tarih: 16.03.2020, Adres: <http://yebim.ankara.edu.tr/2013/04/25/x-isinlari-difraksiyonu-xrd/>

- [113] **XRD-X-ışını Kırınım Cihazı.** (t.y.). İleri Teknoloji Ve Araştırma Uygulama Merkezi Müdürlüğü, *Selçuk Üniversitesi*. Alındığı tarih: 16.03.2020, Adres: [https://www.selcuk.edu.tr/ileri\\_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/5877/tr](https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/5877/tr)
- [114] **Kaftelen, H.** (t.y.). Malzeme Karakterizasyonu Yöntemlerinin Genel Tanımı MET 1033 Ders Notu-2, *Fırat Üniversitesi*. Alındığı tarih: 16.03.2020, Adres: <https://docplayer.biz.tr/44066264-Malzeme-karakterizasyonu-yontemlerinin-genel-tanimi-yrd-doc-dr-hulya-kaftelen.html>
- [115] **X-ışını-Difraksiyon X-rd Cihazı.** (t.y.). Bilim Teknoloji Uygulama Ve Araştırma Merkezi, *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi*. Alındığı tarih: 16.03.2020, Adres: <https://btuam.nevsehir.edu.tr/tr/masaustu-x-isini-difraksiyon-x-rd-cihazı>
- [116] **Yalamaç, E.** (t.y.). Elementel Analiz İçin X-ışını Spektrometresi-Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği, *Manisa Celal Bayar Üniversitesi*. Alındığı tarih: 16.03.2020, Adres: <http://emreyalamac.cbu.edu.tr/wp-content/uploads/2018/05/XRF.pdf>
- [117] **Elementel Analiz Destekli Görüntü İnceleme (SEM/EDS).** (t.y.). Kayaç Mikro Analiz Ve Karakterizasyon Yer Bilimleri Danışmanlık Hizmetleri, *Sed Lab*. Alındığı tarih: 15.03.2020, Adres: <http://www.sedlab.com.tr/elementel-analiz-destekli-goruntu-inceleme-semeds.html>
- [118] **Williams, D. B., Carter, C. B.** (2009). Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science, *Springer US Publisher*, 775. ISBN: 978-0-387-76500-6.
- [119] **Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu (HRTEM).** (t.y.). Fuemlab (Fırat Üniversitesi Elektron Mikroskopi Laboratuvarı), *Fırat Üniversitesi*. Alındığı tarih: 15.03.2020, Adres: <http://web.firat.edu.tr/fuemlab/HRTEM.htm>
- [120] **FTIR– Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi.** (t.y.). Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezi, Erişim Tarihi, *Dokuz Eylül Üniversitesi*. Alındığı tarih: 15.03.2020, Adres: <http://emum.deu.edu.tr/tr/olanaklar/cihazlar/karakterizasyon-cihazlari/ftir-fourier-donusumlu-kizilotesi-spektroskopisi/>
- [121] [http://www.derilkim.com/urunler/analitik-cihazlar/ftir\\_spektrometresi/ftir-spektroskopisi-nedir/](http://www.derilkim.com/urunler/analitik-cihazlar/ftir_spektrometresi/ftir-spektroskopisi-nedir/), Alındığı tarih: 15.03.2020.
- [122] **FTIR(Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre).** (t.y.). Merkezi Araştırma Laboratuvarı(Çümerlab), *Çukurova Üniversitesi*. Alındığı tarih: 16.03.2020, Adres: <https://cumerlab.cu.edu.tr/cu/laboratuvarlar/cihazlar-listesi/ft-ir>

- [123] **VSM– Titreşimli Numune Manyetometresi.** (t.y.). Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi*. Alındığı tarih: 16.03.2020, Adres: <http://emum.deu.edu.tr/tr/olanaklar/cihazlar/karakterizasyon-cihazlari/vsm-titresimli-numune-manyetometresi-2/>
- [124] **Elektrik ve Manyetik Özellikler Ölçüm Sistemi.** (t.y.). ODTÜ Merkez Laboratuvarı, *ODTÜ*. Alındığı tarih:16.03.2020, Adres: <https://merlab.metu.edu.tr/tr/elektrik-ve-manyetik-ozellikler-olcum-sistemi>
- [125] **Sharma, S., Kumar, D., Khare, N.** (2019). Plasmonic Ag Nanoparticles Decorated Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanorods and Nanoflowers: Their Comparative Assessment for Photo Electro Chemical Water Splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*,**44**, 3538-3552.
- [126] **Sharma,S., Khare, N.** (2018). Hierarchical Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanoflowers: A Novel Photo Catalyst for Enhanced Photocatalytic Degradation of Binary Mixture of Rhodamine B and Methylene Blue Dyes and Degradation of Mixture of P-Nitrophenol and P-Chlorophenol, *Adv. Powder Technol.*, **29**, 3336–3347.
- [127] **Lei, W., Liu Y., Si, X., Xu, J., Du, W., Yang, J., Zhou, T., Lin, J.** (2017). Synthesis and Magnetic Properties of Octahedral Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Via a One-Pot Hydrothermal Route, *Phys. Lett. A.*,**381**, 314–318.
- [128] **Qu, F., Wang, Y., Liu, J., Wen, S., Chen, Y., Ruan, S.** (2014). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–NiO Core–Shell Composites: Hydrothermal Synthesis and Toluene Sensing Properties, *Mater.Lett.*,**132**, 167–170.
- [129] **Hong, R. Y., Zhang, S. Z., Di, G. Q., Li, H. Z., Zheng, Y., Ding, J., Wei, D. G.** (2008). Preparation, Characterization and Application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / ZnO Core / Shell Magnetic Nanoparticles, *Mater. Res. Bull.*,**43**, 2457-2468.
- [130] **Ma, F. X., Sun, X. Y., He, K., Jiang, J. T., Zhen, L., Xu, C. Y.** (2014). Hydrothermal Synthesis, Magnetic and Electromagnetic Properties of Hexagonal Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Microplates, *J. Magn.Magn.Mater.*, **361**, 161-165.
- [131] **Zhu, H., Jiang, R.,Li, J., Fu, Y., Jiang, S., Yao, J.** (2017). Magnetically Recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Microspheres for Effective Removal of Congo Red Dye by Simultaneous Adsorption and Photocatalytic Regeneration, *Sep. Purif.Technol.*, **179**, 184.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad** : Ramazan KARAÇAM

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Fatih 17.03.1991

**E-Posta** : ramazankaracam17@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, Anadolu Üniversitesi, İşletme Fakültesi, İşletme
- **Yükseklisans** : 2020, Kırklareli Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, Fizik

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Karaçam, R., Kurnaz Yetim, N., Koç, M. M.** (2019). Synthesis Of Dandelion Like  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  Nanostructures Using Hydrothermal Method, Presented at the International Natural Science. *Engineering and Material Technologies Conference*, September 9-10, 2019 İstanbul, Turkey.
- **Karaçam, R., Kurnaz Yetim, N., Koç, M. M.** (2020). Structural and Magnetic Investigation of  $\text{Bi}_2\text{S}_3@Fe_3O_4$  Nanocomposites for Medical Applications. *J. Supercond. Novel Magn.*, **33( 5)**, 1557-1939.