

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NANOTÜP VE NANOTEL YAPILARININ XRD İLE KARAKTERİZASYONU

Irmak ÖZGÜR

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2008

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Irmak Özgür tarafından hazırlanan “Nanotüp ve Nanotel Yapılarının XRD Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 06.03.2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof.Dr.Yalçın ELERMAN

Jüri Üyeleri :

Prof.Dr.Yalçın ELERMAN
Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği ABD

Doç.Dr.Burhanettin ÇİÇEK
Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği ABD

Yrd.Doç.Dr.İlker DİNÇER
Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği ABD

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr.Orhan ATAKOL

Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. KARBON NANOTÜP NEDİR?.....	2
3. KARBON NANOTÜPLERİN ÖZELLİKLERİ	3
3.1 Karbon Nanotüplerin Kristal Yapıları ve Fiziksel Özellikleri	3
3.2 Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri.....	6
3.3 Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri	7
3.3.1 Karbon nanotüplerin esnekliği	8
3.3.2 Deneysel sonuçlar	9
3.3.3 Karbon nanotüplerin dayanıklılığı.....	9
3.4. Karbon Nanotüplerin Isısal Özellikleri.....	10
3.4.1 Özgül ısı.....	11
3.4.2 Isısal iletkenlik.....	12
3.4.2.1 Isısal iletkenlik: kuramsal	12
3.4.2.2 Deneysel: TDNT'lerin K(T) ölçümü.....	13
3.4.2.3 Deneysel: ÇDNT'lerin K(T) ölçümü.....	14
3.5. Kompozit Malzemeler.....	16
3.6. Karbon Nanotüplerin Saflaştırma İşlemleri.....	19
3.6.1 Oksitlenme	19
3.6.2 Asit uygulama	19
3.6.3 Isıl işlem	20
3.6.4 Manyetik saflaştırma	20
3.6.5 Ultrases ile dağıtma.....	20
3.6.6 Filtreleme	21
4. KARBON NANOTÜPLERİN UYGULAMA ALANLARI	22
4.1 Sensörler ve Sondalar	22
4.2 İnce Ekranlar.....	23
4.3 Elektrik Alan Salımlı Aygıtlar	23
4.4 Enerji Depolama	25
4.5 Elektrokimyasal Aygıtlar	26
4.6 Nanometre-Boyutlu Elektronik Aygıtlar	27
5. KARBON NANOTÜP BÜYÜTME YÖNTEMLERİ	28
5.1 Ark Plazma Yöntemi.....	28
5.2 Lazerle Buharlaştırma Yöntemi	29
5.3 Kimyasal Buhar Depolama Yöntemi.....	30
5.3.1 Kimyasal buhar depolamanın diğer yöntemlere göre üstünlükleri	32
6. KARBON NANOTÜP BÜYÜTME ÇALIŞMALARI	34
7. NANOTÜPLERİN X-IŞINI KIRINIMI	54
7.1 Kuramsal Bilgiler	54
7.1.1 Bragg yasası	54
7.1.2 X-ışını toz kırınımı	55

7.1.3 Toz kırınımmetresi.....	55
7.1.4 X-ışını tek kristal kırınımı	57
7.1.5 Arıtım programı: FullProf	58
8. X-IŞINI KIRINIM ÖLÇÜMLERİ VE SONUÇLARI.....	62
9. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	69
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ.....	73

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANOTÜP VE NANOTEL YAPILARININ XRD İLE KARAKTERİZASYONU

Irmak ÖZGÜR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Yalçın ELERMAN

Bu tez çalışmasında, karbon nanotüplerin özellikleri, uygulama alanları, saflaştırma yöntemleri, üretim yöntemleri ve x-ışını kırınımı ile yapısal karakterizasyon çalışmaları anlatılmıştır. Toz karbon nanotüpler ark plazma yöntemi ile, karbon nanotüp filmler ise, ısısal kimyasal buhar depolama yöntemiyle silisyum alttaş üzerine üretilmişlerdir. Karbon kaynağı olarak ise metan veya etanol, katalizör olarak toz demir, ferritin veya demir nitrat, taşıyıcı gaz olarak ise azot kullanılmıştır. Elde edilen toz karbon nanotüplerin yapısal karakterizasyonu, x-ışını toz kırınım yöntemi ile belirlenmiştir. Bu çalışma ile karbon nanotüplerin örgü zorlanması ve parçacık boyutları bulunmuştur. Ark plazma tüpünün giriş, orta ve çıkış bölgelerinden alınan nanotüp örnekleri ayrı ayrı incelenmiştir. Çalışmalarımız sonunda, ark plazma yöntemindeki verimin, ark plazma tüpünün ortasında en fazla olduğu anlaşılmıştır. Isısal kimyasal buhar depolama yönteminde ise, katalizör film kalınlığına göre, ince filmle tek duvarlı ardışık nanotüpler, kalın filmle ise, çok duvarlı karmaşık nanotüpler büyümektedir. Karbon kaynağı olarak metan kullanıldığında düşük verimli ardışık nanotüpler, etanol kullanıldığında ise, yüksek verimli karmaşık nanotüplerin büyüdüğü belirlenmiştir. Katalizör tavlama süresine göre, kısa tavlama süresinde yüksek verim, uzun tavlama süresinde ise, düşük verim elde edilmiştir. Katalizör indirgeme süresinde ise kısa süre yüksek verim, uzun sürede ise, düşük verim elde edilmiştir.

Mart 2008, 73 sayfa

Anahtar Kelimeler: Karbon nanotüp, x-ışını toz kırınımı, kimyasal buhar depolama

ABSTRACT

Master Thesis

XRD CHARACTERIZATIONS OF NANOTUBES AND NANOWIRES

Irmak ÖZGÜR

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Yalçın ELERMAN

In this study, properties of carbon nanotubes and their applications, purification methods, production methods, and studies of structural characterization by x-ray diffraction are explained. While carbon nanotube powders are produced by arc discharge, carbon nanotube films are produced by thermal CVD on Si substrate. Gases which are methane or ethanol and catalysts which are powder iron, ferritin or ironnitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) are used for source of carbon. Also, nitrogen is used for carrier gas. Structural characterization of carbon nanotube powders is obtained by x-ray powder diffraction method. Lattice strain and particle dimensions are found in our study. Each one of samples taken from inlet, central and outlet areas of arc discharge tube is investigated separately. From our study, we can say that in arc discharge method the best yield is obtained at the centre of arc discharge tube. In thermal CVD method while submonolayer single wall nanotubes grow with thin film according to catalyst film thickness, high density multi wall nanotubes are grow with thick film. It is described that according to gas submonolayer nanotubes grow with methane and high density nanotubes grow with ethanol. According to catalyst annealing time we obtain high yield with short annealing time and low yield with long annealing time. In catalyst reduction time we obtain high yield with short time and low yield with long time.

March 2008, 73 pages

Key Words: Carbon nanotube, x-ray powder diffraction, chemical vapor deposition

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımı yönlendiren, araőtırmalarımın her aőamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar beőeri iliőkilerde de engin fikirleriyle yetiőme ve geliőmeme katkıda bulunan danışman hocam Sayın Prof.Dr.Yalçın ELERMAN'a, karbon nanotüp üretimini bana öğreten ve çalıőmalarım sırasında bilimsel katkıları ile yardımcı olan Bilkent Üniversitesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği bölümünden Yrd.Doc.Dr.Özgür AKTAŐ'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca gösterdikleri özveri ve desteklerinden dolayı aileme ve tezimi bitirme aőamasında öneri ve yardımlarıyla katkıda bulunan Sayın Semih Koray EKEN'e ve bu aőamada yanımda olan Sayın Dr.Ali Nihat DİLEK'e teőekkürü bir borç bilirim.

Irmak ÖZGÜR
Ankara, Mart 2008

SİMGELER DİZİNİ

NT	Nanotüp
KNT	Karbon Nanotüp
TDNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
ÇDNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
CVD	Kimyasal Buhar Depolama
PECVD	Plazma Artırmalı Kimyasal Buhar Depolama
lpm	Dakika Başına Litre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Karbon nanotüp.....	2
Şekil 3.1 İki boyutlu grafin yapısı üzerinde kiral vektör, birim hücre vektörü ve katlanarak nanotüpün birim hücrelerini oluşturan grafin parçası.....	3
Şekil 3.2 Zig-Zag yapıdaki tüp (10,0).....	4
Şekil 3.3 Kiral yapıdaki tüp (3,5).....	4
Şekil 3.4 Sandalyekolu yapıdaki tüp (5,5).....	4
Şekil 3.5 Yalıtılmış TDNT'lerin hesaplanan ısısal iletkenliği.....	13
Şekil 3.6 Yüksek manyetik alanda sıralanan yığın TDNT örneklerinin ısısal iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı.....	13
Şekil 3.7 Farklı çaplardaki TDNT örneklerinin ısısal iletkenliğinin, sıcaklığa oranı....	14
Şekil 3.8 Tek ÇDNT için ısısal iletkenlik ölçümü.....	15
Şekil 3.9 Gerilme zor/zorlanma eğrileri.....	17
Şekil 3.10 Manyetik saflaştırma için kullanılan düzeneç.....	20
Şekil 3.11 Mikrofiltreleme düzeneği.....	21
Şekil 4.1 a. Karbon nanotüp kullanılarak yapılan alan salımlı aygıt modeli b. Karbon nanotüp kullanılarak Samsung tarafından yapılan ilk alan salımlı aygıt örneği.....	24
Şekil 4.2 Nanotüplerde hidrojen depolama.....	25
Şekil 5.1 Ark plazma ile nanotüp elde etme düzeneği.....	28
Şekil 5.2 Ark plazma düzeneği.....	29
Şekil 5.3 Grafit hedef ve karbon nanotüpler için soğutulmuş toplayıcı kullanılan lazerle buharlaştırma yöntemiyle 1200°C'ye ısıtılan kuvars tüpte TDNT üretimi.....	30
Şekil 5.4 Karbon nanotüp büyüme şekilleri.....	31
Şekil 5.5 Kimyasal buhar depolama sistemi şematiği.....	31
Şekil 6.1 Kullandığımız ısısal kimyasal buhar depolama sistemi.....	35
Şekil 6.2 Ürettiğimiz ilk karbon nanotüpler.....	36
Şekil 6.3 Metanla üretilen ardışık nanotüpler.....	37
Şekil 6.4 Katalizör olarak ferritin kullanılan ve metan ile büyütülen karbon nanotüp...38	
Şekil 6.5 Metanla üretilen ardışık nanotüpler.....	39
Şekil 6.6 Nanotüplerin AFM görüntüsü.....	40
Şekil 6.7 Silisyum altaşın oksitlenip farklı kalınlıklarda demir nanoparçacık.....	41
kaplanmasıyla farklı boylarda karbon nanotüp büyütülmesi.....	42
Şekil 6.8 Katalizör olarak demirnitratın elde edilen demir kullanılan ve etanol ile büyütülen karbon nanotüpler.....	43
Şekil 6.9 Katalizör olarak demirnitrat kullanılan karbon nanotüpler.....	44
Şekil 6.10 Katalizör olarak demirnitrat kullanılan karbon nanotüpler.....	45
Şekil 6.11 Katalizör olarak ısısal buharlaştırma ile silisyum oksit üzerine kaplanan demir kullanılan ve etanol ile büyütülen karbon nanotüpler.....	45
Şekil 6.12 Etanol ile büyütülen yoğun tüpler.....	46
Şekil 6.13 Etanol ile büyütülen yoğun tüpler.....	47
Şekil 6.14 Etanol ile büyütülen yoğun tüpler.....	48
Şekil 6.15 Etanol ile büyütülen yoğun tüpler.....	49
Şekil 6.16 Etanol ile büyütülen yoğun tüpler.....	50
Şekil 6.17 Etanol ile büyütülen yoğun tüpler.....	51

Şekil 6.18 Silisyum oksit üzerine fotolitografi ile maskeleme a. optik mikroskop	
b. SEM görüntüsü.....	52
Şekil 6.19 Şekillendirilerek büyütülen yoğun karbon nanotüpler.....	53
Şekil 6.20 Şekillendirilerek büyütülen yoğun karbon nanotüpler.....	54
Şekil 7.1 Bragg yansıması.....	54
Şekil 7.2 x-ışını toz kırınım metre şematiği.....	55
Şekil 7.3 4-çember kırınım metre.....	58
Şekil 8.1 X-Işını Kırınım metre Sistemi Rigaku D/Max- 2200/PC.....	62
Şekil 8.2 Ark plazma tüpünün girişinden alınan toz nanotüplerin (CDNT1), x-ışını toz kırınım deseni.....	63
Şekil 8.3 Ark plazma tüpünün girişinden alınan toz nanotüpler (CDNT1) için hesaplanan $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} / \frac{\sin \theta}{\lambda}$ grafiği.....	64
Şekil 8.4 Ark plazma tüpünün ortasından alınan toz nanotüplerin (CDNT2), x-ışını toz kırınım deseni.....	65
Şekil 8.5 Ark plazma tüpünün ortasından alınan toz nanotüpler (CDNT2) için hesaplanan $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} / \frac{\sin \theta}{\lambda}$ grafiği.....	66
Şekil 8.6 Ark plazma tüpünün çıkışından alınan toz nanotüplerin (CDNT3), x-ışını toz kırınım deseni	67
Şekil 8.7 Ark plazma tüpünün çıkışından alınan toz nanotüpler (CDNT3) için hesaplanan $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} / \frac{\sin \theta}{\lambda}$ grafiği.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Karbon nanotüp parametreleri.....	5
Çizelge 3.2 Karbon nanotüplerim mekanik özellikleri: Karşılaştırmalı.....	8
Çizelge 3.3 Nanotüp/epoksi kompozitlerin gerilme özellikleri.....	18
Çizelge 4.1 Farklı malzemeler için $10\text{mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda eşik elektrik alan değerleri.....	24
Çizelge 4.2 Karbon nanotüplerden diğer karbon malzemelere kadar hidrojen depolama.....	26
Çizelge 5.1 Nanotüp üretim yöntemleri özeti.....	34
Çizelge 9.1 Tüp yoğunluğunu etkileyen büyüme parametreleri.....	69
Çizelge 9.1 Tüp yoğunluğunu etkileyen büyüme parametreleri (devam).....	70

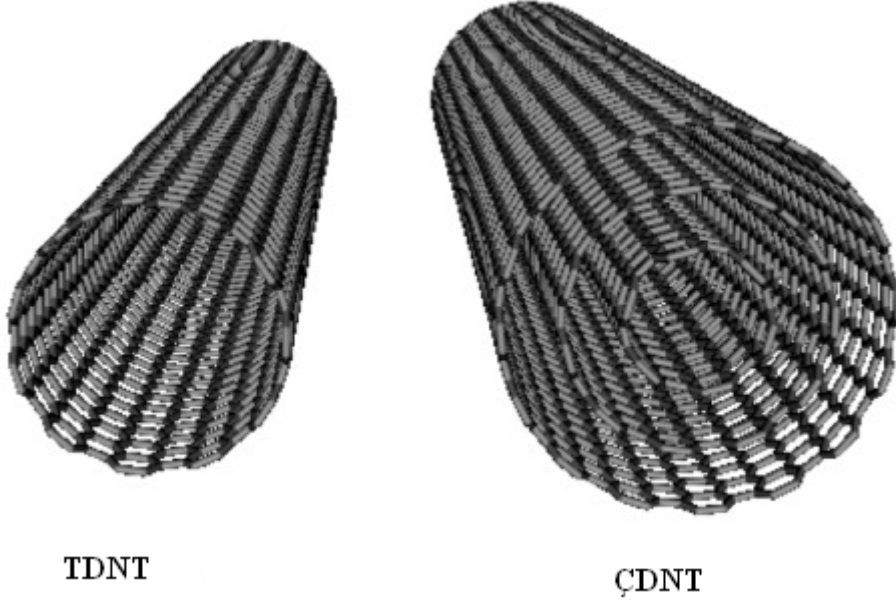
1. GİRİŞ

Karbon nanotüpler, kendilerine has özelliklerinin pek çok uygulama alanına yol açacak olmaları nedeniyle, tüm bilim dünyasında büyük ilgi uyandıran ve sayısız uygulama alanı olan üstün özellikli malzemelerdir. Üretim tekniklerinde önemli gelişmeler olmasına rağmen, bu teknikleri daha da ileri noktalara götürme çalışmaları sürmektedir. Karbon nanotüpler, inanılmaz dayanıklılık ve iletkenlikleri ile şaşırtıcı mekanik ve elektronik özelliklere sahiptirler. Karbon nanotüpler, neredeyse sınırsız uygulama alanları ile dünyada devrim yaratmışlardır. Karbon nanotüpler bilinen en sağlam malzeme olma özelliğine sahiptir. Çok esnek ve sağlam olmaları nedeniyle, tüp ekseninde çekilmeye karşı hasar görmeksizin direnç göstermeleri, onların ayrı bir özellikleridir. Bu yapılardan, nanotüp fiberler gerilmeye karşı en sağlam malzemelerdir.

Kimyasal sensörler, elektrik alan salımı malzemeleri (FED), elektronik aygıtlar, nanoboyutlu parçacıklar için yüksek duyarlılıklı teraziler, nanocımbız, meteoroloji, biyomedikal ve kimyasal incelemelerde, nanosondalar, pillerde, nanoelektronik aygıtlar, süperkapasitörler ve hidrojen depolamayı da içeren pek çok potansiyel uygulama alanına sahiptirler. Yeni uygulamalar, uygun katalizörün bulunmasıyla yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında karbon nanotüplerin elmasa dönüştürülebileceğini gösteren deneysel sonuçlardan sonra elmas endüstrisi için de gelecek vaat etmektedir.

2. KARBON NANOTÜP NEDİR?

Karbon nanotüpler, nanometre ölçeğinde çapa sahip, karbondan yapılan tüp şeklindeki malzemelerdir. Karbon nanotüpler farklı boyda, kalınlıkta, çok katmanlı ve spiral tipte pek çok farklı yapıya sahiptirler. Tek bir grafit plakasının silindir şeklinde kıvrılmasından ibaret ve 1-5nm çapa sahip tek duvarlı nanotüpler ve ortak eksenli tüplerin biraraya gelmesinden elde edilen iç çapı:1.5-15nm, dış çapı: 2.5-30nm olan çok duvarlı nanotüpler, karbon nanotüp çeşitleridir. Aynı grafit katmandan oluşmalarına rağmen elektriksel özellikleri, geometrilerine göre değişir, metal ve yarıiletken olabilirler.

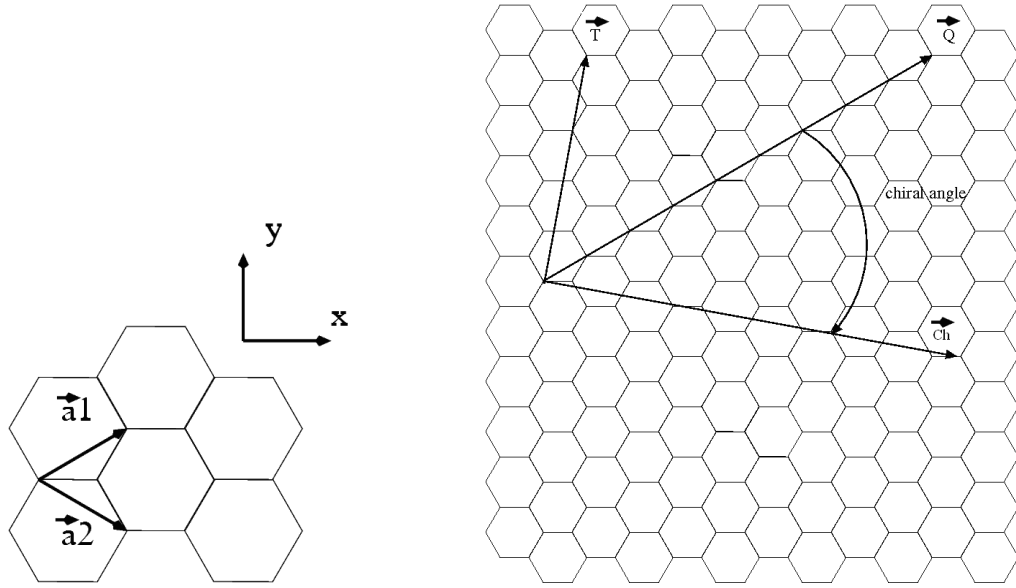


Şekil 2.1 Karbon nanotüp (www-ibmc.u-strasbg.fr/ict/images/SWNT_MWNT.jpg)

3. KARBON NANOTÜPLERİN ÖZELLİKLERİ

3.1 Karbon Nanotüplerin Kristal Yapıları ve Fiziksel Özellikleri

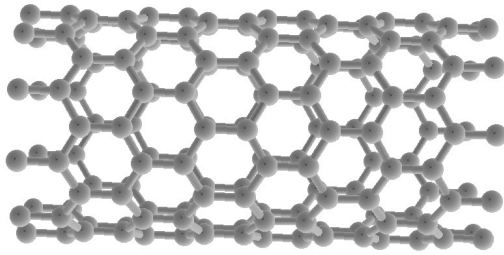
Karbon nanotüplerin kristal yapısı, silindir şeklinde katlanmış grafin katmanı olarak tanımlanabilir. Şekil 3.1'de gösterilen grafin kristali üzerinde silindir şeklinde katlanarak nanotüp yapısını oluşturacak grafin parselini tarif etmek için kullanılan kiral vektör ve birim hücre vektörü çizilmiştir. Kiral vektör, Şekil 3.1'de gösterilen taban vektörleri cinsinden $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ olarak yazılır. Kiral vektör, nanotüp yapısını özgün olarak tanımladığı için nanotüp yapıları kısaca (n,m) nanotüp olarak da anlatılır. Kiral vektörü (n,m) ve (m,n) olan tüpler birbirine denk olduğu için nanotüplerin betimlenmesi sırasında $n > m$ olarak seçilir. Birim hücre vektörü \vec{T} kiral vektör ile aynı merkezden başlayarak, kiral vektöre dik olarak çizilir. Birim hücre vektörü taban vektörleri cinsinden $\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2$ olarak yazılabilir.



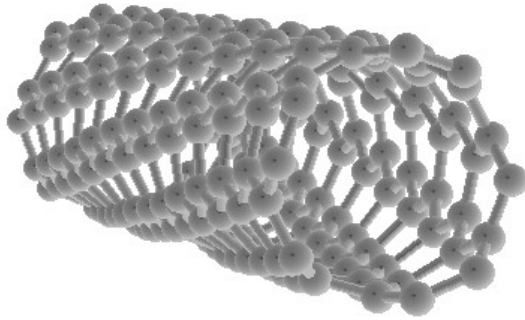
Şekil 3.1 İki boyutlu grafin yapısı üzerinde kiral vektör, birim hücre vektörü ve katlanarak nanotüpün birim hücreğini oluşturan grafin parçası (Dresselhaus *et al.* 1998)

Yapısına göre 3 tip karbon nanotüp vardır: “zig-zag”, “sandalyekolu” ve 2 boyutlu grafit plakanın nasıl rulo yapıldığına bağlı olan “kiral”. Nanotüpün kiral vektörü

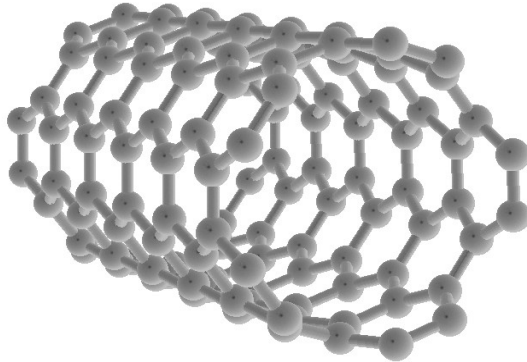
$\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ (n, m tamsayı; \vec{a}_1, \vec{a}_2 hegzagonal örgüde birim vektörlerdir.) n ve m 'nin farklı değerleri, farklı nanotüp yapıları oluşturur. $n=0$ yada $m=0$ ve kiral açı $\theta=0^\circ$ ise, Zig-Zag tüptür. Zig-Zag tüpler iyi ve zigzag inen karbon örgülerine sahiptirler. Zig-Zag yapıdaki karbon nanotüpler, metallere göre daha iyi elektrik iletirler. $n=m$ ve kiral açı $\theta=30^\circ$ ise, nanotüp, sandalyekolu yapısındadır. Sandalyekolu yapısındaki nanotüplerde karbon örgüleri, dikeydir ve bu nanotüpler, yarıiletken özellik taşırlar. Kiral açısının $0^\circ < \theta < 30^\circ$ arasında aldığı diğer tüm değerler için nanotüp kiral yapıdadır. Kiral yapıdaki nanotüpler, yarımetal gibi davranırlar ve elektriği yeterince iletirler (Endo *et al.* 1996).



Şekil 3.2 Zig-Zag yapıdaki tüp (10,0)



Şekil 3.3 Kiral yapıdaki tüp (3,5)



Şekil 3.4 Sandalyekolu yapıdaki tüp (5,5)

Çizelge 3.1 Karbon nanotüp parametreleri (Endo *et al.* 1996)

Sembol	İsim	Formül	Değer
a_{c-c}	Karbon-karbon mesafesi		1.421 Å (grafit)
A	Birim vektör boyu	$\sqrt{3} a_{c-c}$	2.46 Å
\vec{a}_1, \vec{a}_2	Birim vektörler	$(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2})a, (\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2})a$	(x,y) koordinatlarında
\vec{b}_1, \vec{b}_2	Ters birim vektörler	$(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1)\frac{2\pi}{a}, (\frac{1}{\sqrt{3}}, -1)\frac{2\pi}{a}$	(x,y) koordinatlarında
\vec{C}_h	Kiral vektör	$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n,m)$	n,m: tamsayı
L	Nanotüp çevresi	$L = \vec{C}_h = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	$0 \leq m \leq n$
d_t	Nanotüp çapı	$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} a$	
θ	Kiral açı	$\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$ $\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$ $\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}$	$0 \leq m \leq 30^\circ$
D	(n,m)'in en büyük ortak böleni		
d_R	(2n+m, 2m+n)'in en büyük ortak böleni	$d_R = \begin{cases} d & n - m \text{ 3d'nin katı değilse} \\ 3d & n - m \text{ 3d'nin katı ise} \end{cases}$	
\vec{T}	1-boyutlu birim hücrenin geçiş vektörü	$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2)$ $t_1 = (2m+n) / d_R$ $t_2 = -(2m+n) / d_R$	t_1, t_2 : tamsayı
T	T'nin boyu	$T = \sqrt{3} L / d_R$	
N	Her 1-boyutlu birim hücre için altıgen sayısı	$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}$	$2N \equiv n_c / \text{br hücre}$
\vec{R}	Simetri vektörü	$\vec{R} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 \equiv (p, q)$ $d = mp - nq, 0 \leq p \leq n/d, 0 \leq q \leq m/d$	p,q: tamsayı
M	2π devir sayısı	$M = \frac{(2n + m)p + (2m + n)q}{d_R}$	M: tamsayı
R	Temel simetri operatörü	$NR = M\vec{C}_h + d\vec{T}$	
Ψ	Dönme (rotasyon) operatörü	$R = (\Psi \tau)$ $\Psi = 2\pi \frac{M}{N}, (\chi = \frac{\Psi L}{2\pi})$	Ψ : radyan
τ	Geçiş operatörü	$\tau = \frac{dT}{N}$	τ, χ : uzunluk

3.2 Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri

Karbon nanotüplerin enerji bant yapısı, bu konudaki çok çeşitli kuramsal yaklaşımlardan herhangi biri ile incelenebilir. Fakat karbon nanotüpleri periyodik sınır koşulları ile kısıtlanmış grafin parçaları olarak inceleyen “grafin modeli” basitliği ve nanotüp kiral vektörünün nanotüp bant yapısına olan etkisini doğrudan öne çıkarmasıyla birçok analiz için uygundur. Bu nedenle grafin modelini özetleyip ve daha sonra bazı özel tüpler için sayısal sonuçları verirsek, hem grafin modelinin tahminlerini doğrulayacak ve hem de bazı önemli tüpler için ayrıntılı bant yapılarını göstermiş olacağız.

Grafin modeli, tek duvarlı tüpleri grafin katmanından kiral vektör \vec{C}_h ve öteleme vektörü $\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi m$, $m \in \mathbb{Z}$ boyunca kesilmiş grafin parçalarının öteleme vektörü boyunca birleştirilmesinden oluşturulan birim hücrelerin peş peşe eklenmesi ile oluşturulmuş uzun yapılar olarak tanımlanır. Bu model çerçevesinde kiral vektörün kısıllığından dolayı, kiral vektör doğrultusunda kuvantumlama etkileri görülür. Silindir şeklindeki tüp yapısının merkezine paralel olarak uzanan öteleme vektörü boyunca ise, boyutlar büyük olduğu için kuantum etkileri görülmez. Buna göre grafin modeli çerçevesinde nanotüpün bant yapısı grafin katmanının bant yapısının kuvantumlama nedeni ile sınırlanmış bir alt kümesinden ibarettir. Bu sınırlama için gerekli olan koşul bir periyodik sınır koşulu olarak şöyle yazılabilir:

$$\vec{\Psi}(\mathbf{r}) = \vec{\Psi}(\mathbf{r} + \vec{C}_h) \quad (3.1)$$

Bu nedenle elektronların dalga vektörleri için aşağıdaki bağıntı sağlanmalıdır:

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi m, m \in \mathbb{Z} \quad (3.2)$$

Bu şekilde nanotüp yapısının izin verilen durumlarının grafin yapısının ters örgüsünde kiral vektör yönünde kuantize olarak $2\pi/C_h$ mesafe ile sıralanmış paralel çizgiler halinde olacağını görebiliriz.

Karbon nanotüplerin nasıl büküldüğünü gösteren n ve m yapısal parametrelerinin belirli kombinasyonları ile yüksek iletkenlik gösterebilirler, bu yüzden metalik oldukları söylenebilir. İletkenlikleri, KNT’lerin kiralliklerinin işlevini göstermektedir. KNT’ler

hem metalik hem de yarıiletken elektriksel davranışa sahip olabilirler. Sandalyekolu yapılı KNT'lerin bazı tipleri, diğer metalik KNT'lerden daha iyi iletkenlik gösterirler.

TDNT iplerinin iletkenliği ve direnci, KNT'lerin farklı kısımlarında yerleşmiş elektrotlar yardımıyla hesaplanmıştır. TDNT iplerinin direnci 27°C'de 10⁴ohm.cm olarak ölçülmüştür. Bunun anlamı, TDNT'ler bilinen en iletken karbon fiberlerdir. Yapılan deneylerde akım yoğunluğu 10⁷A/cm² olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte kuramsal olarak 10¹³A/cm² hesaplanmıştır. TDNT'ler transistör olarak da kullanılabilir. Ayrıca, KNT'ler transistör gibi aygıtlara eklenirler. Metalik ve yarıiletken iki KNT molekülünün uç uca eklenmesiyle oluşan birleşme noktası, alternatif akımı doğru akıma çevirmekte kullanılan diyot gibi davranmaktadır (Saito and Dresselhaus 1998).

3.3 Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri

Grafitin tek katmanındaki karbon atomlarının herbiri üç komşu atoma güçlü kimyasal bağlanma yoluyla, düzlemsel bal peteği kafes yapısını oluşturmaktadırlar. Bu güçlü bağlanmalardan dolayı esneklik katsayısı en büyük malzeme grafitir. Bundan dolayı karbon nanotüplerin en dayanıklı fiber olması beklenen tek duvarlı nanotüpleri, çelikten daha sağlam ve fiziksel kuvvet uygulandığında hasara karşı oldukça dirençlidir. Kuramsal ve deneysel çalışmalar, karbon nanotüpün Young modülünün en az grafitinki kadar yüksek, hatta küçük çaplı TDNT'lerin daha yüksek olabileceğini göstermiştir. Deneyler, ÇDNT'lerin Young modülünün tüp duvarlarının düzen derecesine bağlı olduğunu göstermiştir. Düzensizliğin artmasıyla Young modülü azalır. Nanotüp uç üzerine baskı yapıldığında eğilmesine neden olabilir fakat uç hasar görmez. Kuvvet kaldırıldığında nanotüp eski orijinal durumuna geri döner. Bu özellikleri yüksek çözünürlüklü taramalı uç mikroskopunda (HRSPM) kullanılan sonda uçları için elverişlidir.

Küçük çaplı karbon nanotüpler, geleneksel mikron boyutlu grafitik fiberlere kıyasla önemli mekanik özelliklere sahiptirler. Bu nanotüplerin en dikkat çekici özelliği, yüksek esneklik, yüksek dayanıklılık ve yüksek sertliği bir araya getirmesidir. Bu özellikler karbon nanotüplere yeni nesil yüksek performanslı kompozitler için yol

açmaktadır. Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri üzerindeki kuramsal çalışmalar, nanotüp üretiminin kolay anlaşılabilmesi ve nanometre boyutundaki malzemelerin kolay işlenememesi nedeniyle deneysel çalışmalardan çok daha ileridedir. Ancak, HRTEM ve AFM'deki gelişmeler, dikkate değer deneysel sonuçlar vermektedir. Mekanik özellikler, nanotüplerin yapısına bağlı olarak değişim göstermektedir (Salvetat *et al.* 1999).

Çizelge 3.2 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri: Karşılaştırmalı (Hall 2001)

	Young modülü (GPa)	Gerilme kuvveti (GPa)	Yoğunluk (g/cm ³)
ÇDNT	1200	~150	2.6
TDNT	1054	75	1.3
TDNT yığını	563	~150	1.3
Grafit	350	2.5	2.6
Çelik	208	0.4	7.8

3.3.1 Karbon nanotüplerin esnekliği

Young modülünün bilinmesi, çeşitli uygulamalarda malzemenin yapı elemanı olarak kullanılması için ilk adımdır. Young modülü, doğrudan katının yapısına bağlıdır ve bundan dolayı katıyı oluşturan atomların kimyasal örgüsüne bağlılık göstermektedir.

Malzemeye kuvvet uygulandığında şekli değişebilir, kuvvet kaldırıldığında ise, tekrar eski haline dönebilir. Bu durum, malzemenin esnekliğine bağlıdır. Şekil değişikliğinden dolayı oluşan iç kuvvet, malzemeye uygulanan dış kuvveti dengeler. Malzemeye etki eden dış kuvvet (F) ile etki ettiği yüzey (A) oranına “Zor”; malzemenin boyu δl kadar uzamışsa $\delta l/l$ oranına “Zorlanma” denir. Zor/Zorlanma oranı Young modülünü ($E=(F/A)/(\delta l/l)$) verir.

Zayıf van der Waals bağlarından (tipik olarak 0.1eV) dolayı moleküler katılar düşük Young modülüne sahiptirler (genellikle 10Gpa). Oysa grafit, elmas, SiC, BN gibi kovalent bağlı olan malzemeler, yüksek Young modülüne sahiptir (100Gpa'dan yüksek).

Kristalin örgü parametresinin küçük değişimleri, onun esneklik katsayısında büyük değişimlere neden olabilir. Karbon nanotüplerin Young modülü, sp^2 bağ kuvvetine bağlıdır ve yarıçapı çok küçük olmadığı ve C-C bağların önemli şekilde bozulmadığı durumlarda grafin katmanınkine eşittir (Salvetat *et al.* 1999).

3.3.2 Deneysel sonuçlar

Genleşmeölçerlerin kullanılması sayesinde, malzemelerin Young modülleri ölçülebilmektedir. Bu, doğruluğu yüksek ve kuramsal tahminlerin ötesinde deneysel gözlemlere dayanan bir yöntemdir. Karbon nanotüplerin nanometre boyutunda olması, simulasyon ve deneysel verilerle doğrudan karşılaştırmak için moleküler dinamik benzetişimlere izin vermektedir. Bu nanometre boyutuyla birlikte deneylerin zorluğu ve duyarlılığı artar.

ÇDNT'lerin ilk Young modülü ölçümü, Treacy ve arkadaşları (Treacy *et al.* 1996) tarafından gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığından 800°C 'a kadar ark plazmada üretilmiş ÇDNT'lerin boyutlarını ölçmek için TEM kullanılmıştır. Young modülünün 11 tüp için ortalama değeri 1.8TPa, en düşük değeri 0.40TPa'dan başlayıp en yüksek değeri 4.15TPa olarak elde edilmiştir. Treacy ve arkadaşları (Treacy *et al.* 1996), yüksek modülün küçük tüp çapı ile eğilim gösterdiğini öne sürmüşlerdir. TEM ile ısıl titreşim genliklerini ölçen bu yöntem TDNT'ler için 27 tüpün ortalaması $E = 1.3 \pm_{0.4}^{0.6}$ TPa ölçümlerini vermektedir. Fakat ölçümde sıcaklık ve tüp boyu olmak üzere iki sistematik hata olduğundan E, beklenen değerinin altında çıkmaktadır. Nanotüp için E'nin bütün değerleri, grafit modülünün bugünkü kabul edilen değerinden daha fazla olduğunu göstermektedir. Karbon nanotüplerin silindir yapısında olmaları, grafitten daha büyük dayanıklılığa sahip olmalarını sağlar. (Salvetat *et al.* 1999).

3.3.3 Karbon nanotüplerin dayanıklılığı

Malzemenin dayanıklılığı, Young modülü kadar iyi tanımlı değildir. Çünkü dayanıklılık, malzemenin çeşidine, atmosfer, basınç, sıcaklık ve ölçüm sistemine bağlıdır. Sadece kuramsal sınırlarla yaklaşılabilen dayanıklılık, malzemede olabilen

yapısal kusur ve eksikliklere bağlıdır. Dayanıklılık, zor/zorlanma eğrilerinin farklı türleri ile katıların iki durumu arasında ayırt edilmektedir. Bunlardan birincisi kırılma koşullar ve kırılma gerçekleşmesi gibi plastikliğin olmamasının karakterize edilmesidir. Dayanıklılık, kırılma mukavemeti ile ölçülür. Seramik ve camlar, genelde kırılma bir yapı sergilerler. İkinci davranış, eğilebilir koşullar ve metaller ve basit iyonik katılarla karşılaştırmadır. Malzemenin dayanıklılığı, malzemenin elastik davranışı kesildiğinde esneme mukavemeti ile ilişkilidir. Kırılma katının dayanıklılığının örneğin boyutuna bağlı olduğu sıkça gözlenmektedir. Grafit fırçaları 20GPa kadar yüksek dayanıklılık sergilerler, fakat tipik dayanıklılık daha geniş teller için 1GPa'dır. Bu davranış, fırçadaki kusur sayısının epeyce azalması gerçeği ile açıklanmaktadır (Salvetat *et al.* 1999).

Sıcaklık, kusurları hareket ettirdiğinden dolayı malzemenin dayanıklılığı üzerinde önemli bir parametredir. Bütün eşdeğerli malzemeler gibi karbon nanotüpler düşük sıcaklıkta kırılındır. Karbon nanotüplerin oda sıcaklığındaki esnekliği, hiç plastik deformasyon olmamasına bağlı değildir. Fakat yüksek dayanıklılıkları ve hegzagonal örgünün kendine özgü kabiliyeti, gerilimi gevşetmek için biçimini değiştirmeye olanak sağlar. Bu durum, kuramsal ve deneysel olarak ispat edilmiştir (Salvetat *et al.* 1999).

Büyük çaplı ÇDNT'lerin bükülme dayanıklılığı, Wong ve arkadaşları (Wong *et al.* 1997) tarafından ortalama değeri $E = 14.2 \pm 0.8$ GPa olarak hesaplanmıştır (Grafit tellerde tipik değer 1GPa'dır). Karbon nanotüplerin yüksek bükülme dayanıklılığı, yüksek esneklikleriyle ilişkilidir. Sonuçta, şimdiye kadar karbon nanotüplerde bükülme deneyleri yapıldıysa da nanotüpler, çok yüksek Young modülü ile çok yüksek dayanıklılıkta esnek katı olabilen ideal karbon tel davranışı göstermişlerdir. Bundan dolayı karbon nanotüpler, yüksek Young modülü, yüksek dayanıklılık gerektiren uygulamalar için büyük potansiyele sahiptirler (Salvetat *et al.* 1999).

3.4 Karbon Nanotüplerin Isısal Özellikleri

Karbon nanotüpler, yalnızca elektronik ve mekanik özellikleriyle değil, ısısal özellikleriyle de büyük ilgi çekmektedirler. Küçük boyutlarından dolayı, kuvantum

etkileri önemlidir ve düşük sıcaklık özgül ısı ve ısısal iletkenlik, fonon yapısının tek boyutlu kuvantumlamasının kanıtıdır. Bir karbon nanotüpte, fonon sayısını saptamak için düşük sıcaklık özgül ısı ve yığın içinde tüplerin komşuları arası etkileşimi hesaba katılır. Nanotüplerin ısısal özellikleri hem kuramsal hem de deneysel olarak incelenmiştir. Kuramsal tahminlere göre, oda sıcaklığında ısısal iletkenlikleri grafit ve elmasinkinden büyüktür. Ölçümler oda sıcaklığında ısısal iletkenliğin TDNT'lerde 200W/mK'in üstünde, ÇDNT'lerde ise 300W/mK'in üstünde olduğunu göstermiştir (Hone 2004).

3.4.1 Özgül ısı

Malzemenin özgül ısısı $C(T)$ düşük enerji uyarmalarının hassas noktasıdır. 3-boyutlu grafit, 2-boyutlu grafin ve nanotüpler, fononlar baskın uyarmalardır ve fonon özgül ısısı $C_{ph} C(T)$ 'de pek çok sıcaklıkta etkindir. C_{ph} fonon durum yoğunluğu $\rho(\omega)$ 'ye bağlıdır ve bunu, $\rho(\omega)$ 'nin integralini alarak bulabiliriz.

$$C_{ph} = \int k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)}}{\left(e^{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)} - 1 \right)^2} \rho(\omega) d\omega \quad (3.3)$$

Verilen T sıcaklığında kıvrılma faktörü, $\omega=0$ 'da 1'den, $\hbar\omega=k_B T/6$ 'da ~ 0.1 'e kadar azalmaktadır. Bundan dolayı fononlar, bu enerjinin üstünde özgül ısıya önemli ölçüde katkıda bulunmazlar. Eşitlik 3.3, genelde sayısal olarak değerlendirilmelidir.

Düşük sıcaklıklarda, C_{ph} sadece en düşük enerjili fononlar için incelenir. Güç kanununda ifade edilen dağılımda akustik kipler vardır, $\rho(\omega) \propto T^{(d/\alpha)}$. Tek kip için, eşitlik 3.3 sadeleştirildiğinde,

$$C_{ph} \propto T^{(d/\alpha)} \quad (3.4)$$

(d : sistem boyutu) yazılımı ile verilmektedir. Doğrusal dağılım kipi ($\alpha=1$) için, özgül ısı 1-boyutlu sistem için T 'de doğrusal ve 3-boyutlu sistem için Debye davranışı ($C \propto T^3$) göstermektedir.

Metalik TDNT, Fermi düzeyi yakınındaki durumların akım yoğunluğu ile tek boyutlu metaldir. Düşük sıcaklıklarda, sıcaklıkta doğrusal olan elektronik ısı sığasına sahip olacaktır.

$$C_{el} = \frac{4\pi k_B^2 T}{3\hbar v_F \rho_m} \quad (3.5)$$

Fonon ve elektron özgül ısısı arasındaki oran:

$$\frac{C_{ph}}{C_{el}} \approx \frac{v_F}{v_{ph}} \approx 100 \quad (3.6)$$

Bundan dolayı, tahmin edildiği gibi, fonon dağılımı elektron dağılımına baskındır.

ÇDNT'lerde radyal ısısal iletkenliğin grafitin ısısal iletkenliğinden de düşük olacağı tahmin edilmektedir. Grafitin ısısal iletkenliği, katmanları arası zayıf van der Waals etkileşiminden dolayı düşüktür. ÇDNT'lerde iç içe geçen nanotüplerdeki ayrılma, grafitteki düzlemlerarası ayrılmaya benzer ve ayrıca iç içe geçen tüpler arasındaki kuvvet yalnızca van der Waals kuvvetidir.

Karbon nanotüplerin ısısal genişmesi, karbon tellerden temel olarak farklı ve grafit kadar iyi olacaktır. Kusursuz karbon nanotüpler için izotropik genişleme katsayısı avantajlı olabilir. Nanotüpler için çok düşük ısısal genişleme katsayısı tahmin edilmektedir.

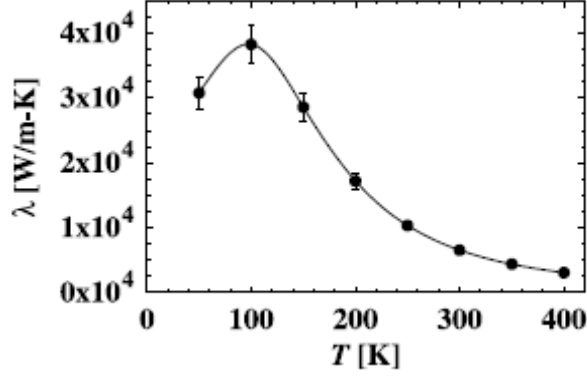
3.4.2 Isısal iletkenlik

Elmas ve grafitin yüksek ısısal iletkenliklerinden dolayı, nanotüplerin de yüksek ısısal iletkenlik gösterip göstermeyecekleri merak uyandırmıştır. Bu özellik, tek-tüpler için kuramsal olarak, yığın tek duvarlı tüpler ve çok duvarlı tüpler için deneysel olarak gösterilmiştir.

3.4.2.1 Isısal iletkenlik: kuramsal

Berber ve arkadaşları, yalıtılmış nanotüplerin fonon ısısal iletkenliğini hesaplamışlardır (Berber *et al.* 2000). Yalıtılmış TDNT'lerin fonon ısısal iletkenliğinin kuramsal

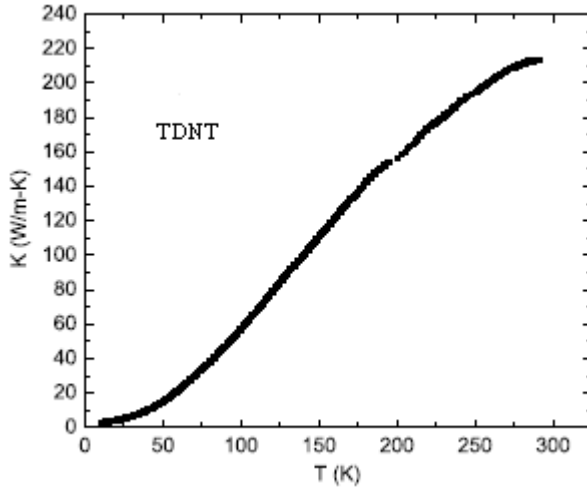
hesaplama sonuçları şekil 3.5’de gösterilmektedir. $K(T)$ pikleri, 100K civarındadır ve artan sıcaklıkla bu değer azalmaktadır. K pik değeri (37000 W/mK), ölçülen en yüksek ısısal iletkenlik değeri ile (41000 W/mK) kıyaslanabilir (41000 W/mK, 104K’de saf elmas örnek için ölçülen değer).



Şekil 3.5 Yalıtılmış TDNT’lerin hesaplanan ısısal iletkenliği (Berber *et al.* 2000)

3.4.2.2 Deneysel: TDNT’lerin $K(T)$ ölçümü

TDNT’lerin yığın örnekleri için ölçülen $K(T)$ grafiği şekil 3.6’da gösterilmektedir. $K(T)$, 300K’e kadar artan sıcaklıkla artmaktadır (Hone 2004).



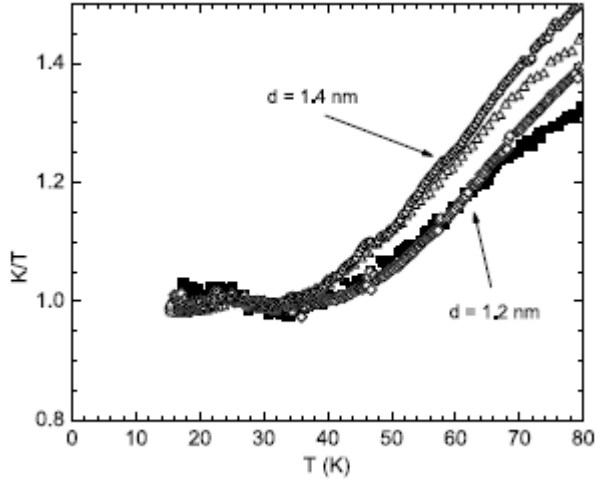
Şekil 3.6 Yüksek manyetik alanda sıralanan yığın TDNT örneklerinin ısısal iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı (Hone *et al.* 2000)

Düzensiz “hasır gibi” örneklerde, oda sıcaklığında bile ısısal iletkenlik ~ 35 W/mK’dir. Karmaşık tüplerdeki ısısal yol, iki doğrusal nokta arasındaki yola göre daha uzundur.

Bu etki, nanotüplerin sıralı büyümesiyle azaltılabilir. Manyetik alanda sıralanan nanotüplerin ısısal iletkenliği önemli ölçüde artmaktadır. Bu değer, 200 W/mK'in üstüne çıkabilmektedir. Hatta bu örnekler, ısısal iletkenlik muhtemelen tüp-tüp eklemleriyle sınırlıdır. Bu nedenle, gerçekte tek-tüp ısısal iletkenliği kesinlikle daha fazladır.

Bütün örneklerde, elektrik ve ısısal iletkenliğin eşzamanlı ölçümleri, ısısal iletkenliğe elektronik katkının sadece %1 olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı, bütün sıcaklıklarda $K(T)$ 'ye fononlar hakimdir (Hone 2004).

Düşük sıcaklıklarda, TDNT örnekler doğrusal $K(T)$ sergilerler. Yığın örneklerdeki çok sayıda nanotüp, doğrudan ısısal iletkenlik göstermeyebilir. Bununla birlikte, değişen çaplardaki TDNT'lerin $K(T)$ değeri ölçülebilmektedir. Şekil 3.7'de birinin ortalama çapı 1.2nm ve diğerinin ortalama çapı 1.4nm olan iki nanotüp örneğin ısısal iletkenliğinin sıcaklığa oranı (K/T) gösterilmektedir.



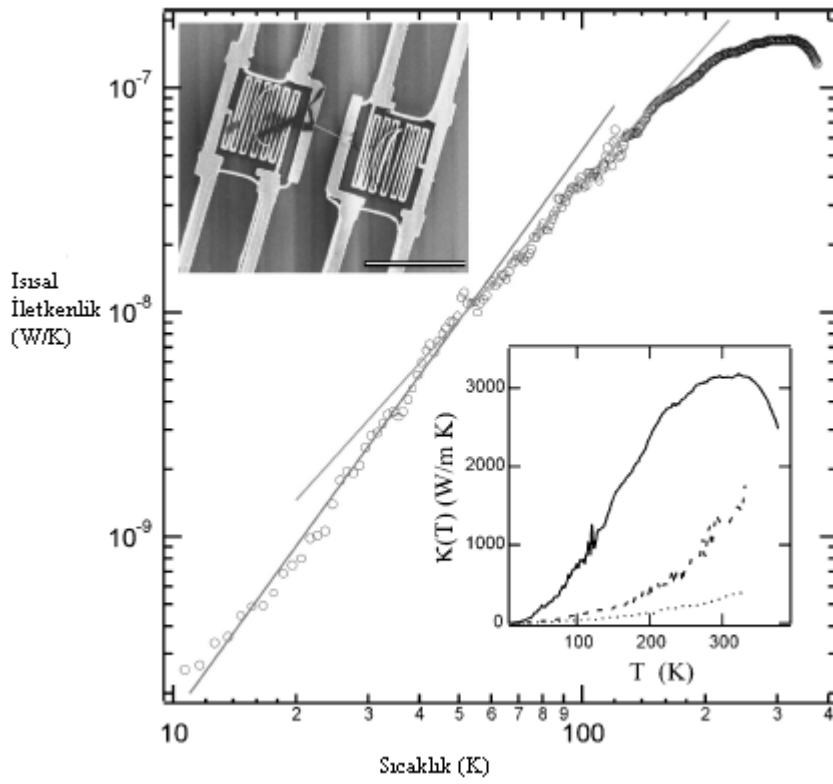
Şekil 3.7 Farklı çaplardaki TDNT örneklerin ısısal iletkenliğinin, sıcaklığa oranı (Hone *et al.* 2002)

3.4.2.3 Deneysel: ÇDNT'lerin $K(T)$ ölçümü

ÇDNT'lerin büyük çaplarından dolayı, kuvantum etkileri için sıcaklık derecesi oldukça küçük olmalıdır. Yi ve arkadaşları ÇDNT'lerin yığın örnekleri için $K(T)$ değerini

ölçmüşlerdir (Yi *et al.* 1999). Oda sıcaklığında, bu örneklerin ısısal iletkenliği sadece ~ 25 W/mK'dir. Bu, belki de tüp-tüp teması veya diğer örneklerdeki grafitlenme kusurlarının sonucu olmaktadır.

Kim ve arkadaşları, mikroüretilmiş yapı kullanarak tek ÇDNT'ün ısısal iletkenliğini ölçmüştür (Kim *et al.* 2001). Bu ölçüm verileri, şekil 3.8'de gösterilmektedir. $K(T)$, $T^2 \sim 100$ K'in üzerindeyken artmaktadır. Pikler, 300K civarındadır ve artan sıcaklıkla azalmaktadır. Oda sıcaklığında $K(T)$ değeri 3000W/mK'in altındadır.



Şekil 3.8 Tek ÇDNT için ısısal iletkenlik ölçümü (Kim *et al.* 2001)

Isısal iletkenlik, malzemenin yüksek sıcaklık bölgesinden, düşük sıcaklık bölgesine ısı taşıma yeteneğidir. Bu nicelik, en iyi şekilde

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad (3.7)$$

ile gösterilebilir. Burada;

q : birim alan başına birim zamanda ısı değimi,

k: ısısal iletkenlik katsayısı,

$\frac{dT}{dx}$: malzeme boyunca sıcaklığın gradyentidir.

Katılarda ısısal iletimi, örgü titreşim dalgaları (fononlar) ve serbest elektron tarafından gerçekleştirilmektedir. Elmasın ısısal iletkenliği 1000-2600 W/mK ve grafitin ısısal iletkenliği 100°C'de 120 W/mK'dir. Hone ve arkadaşları tek bir TDNT ipin ısısal iletkenliğinin oda sıcaklığında 1800-6000 W/mK olduğunu, elektriksel iletkenlikteki değişimleri kullanarak nümerik olarak hesaplamışlardır (Hone 1999). Che ve arkadaşları bu değeri 2980 W/mK olarak açıklamışlardır. Berber ve arkadaşları da moleküler dinamik benzetimlerinden, ısısal iletkenliğe bağlı sıcaklık değerlerini bulmuşlardır. Oda sıcaklığında ısısal iletkenliği 6600 W/mK olarak hesaplamışlardır (Berber 2000). Isısal iletkenlik ölçümleri 200 W/mK'den 6000 W/mK'e geniş aralıkta değerler göstermiştir. Isısal iletkenlik çalışmaları oda sıcaklığında TDNT ve ÇDNT yığınlarının 1800 ve 6000 W/mK arasında değerler aldığı göstermiştir. Tek bir ÇDNT için ısısal iletkenliğin 3000 W/mK üzerinde olduğu da yapılan çalışmalarda açıklanmıştır (Kim 2001).

3.5 Kompozit Malzemeler

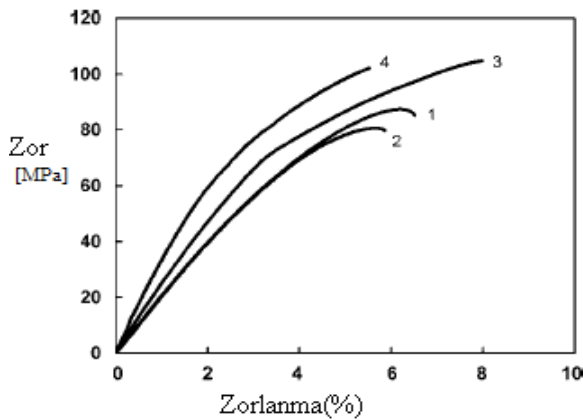
Kompozit malzemeler, makroskobik olarak birbirinden ayrı iki ya da daha fazla malzemenin bir araya getirilmesi ile oluşan malzeme türleridir. Her kompozit malzeme genellikle matris ve takviye malzemesi olmak üzere iki tip madde bulunmaktadır. Bu malzemeler birbirlerinden farklı fiziksel özelliklere sahiptirler ve biraraya getirilmeleri ile oluşan kompozit malzeme her ikisinden farklı fiziksel özelliklere sahip olur. Genel olarak takviye malzemesi taşıyıcı görev üstlenir ve etrafında bulunan matris faz ise, onu bir arada tutmaya ve desteklemeye yarar.

Kompozit malzemelerin bütün yeni çeşitlerinde karbon nanotüp kullanabilmektedir. Çok duvarlı nanotüplerin ilk ticari kullanımı, polimer kompozitler içinde elektrik iletim malzemesi olarak gerçekleşmiştir. Karbon nanotüp ekleyerek polimerler, metal ya da metal oksit gibi kompozitlerin elektriksel özellikleri geliştirilebilir. Polimer nanokompozitlerde uygulamalar için karbon nanotüplerin esneklik ve kırılma özellikleri

ile nanotüp matris arayüzlerinde etkileşimler iyi bilinmelidir. Karbon nanotüplerin, polimer veya seramik matris içindeki performansı, siyah karbon veya ultra ince metal tozlardan daha iyidir. Bu yapıların geleneksel fiber-takviye kompozitlerden temel farkı ölçüğün mikrometre yerine nanometreye düşürülmesidir.

Endüstriyel uygulamalarda kompozitler için çok miktarda nanotüpe ihtiyaç vardır. Yüksek kalite ve düşük fiyatlı nanotüpler üretmek için en iyi yol kimyasal buhar depolama yöntemidir. Fiyat faktörü, çok duvarlı nanotüplerin, tek duvarlı nanotüplerden daha fazla kullanılmasına yol açmaktadır. Plastiklere nanotüp katmak, yapısal malzemelerde esneklik ve dayanıklılık katsayısının çarpıcı şekilde artmasına yol açmaktadır.

Yapılan çalışmalar ile birçok nanotüp takviyeli kompozit başarıyla üretilmiştir. Tek duvarlı nanotüp kullanarak yapılmış tümüyle bütünleşmiş nanotüp kompozitler üzerindeki deneylerde mekanik özelliklerin çarpıcı şekilde arttığı ispat edilmiştir. Dikarboksil asid peroksit uygulanan tek duvarlı nanotüplere bağlı alkil grup ile terminal diaminlerin tepkimesiyle çeşitli kompozit malzemeler yapılmıştır. Epoksi polimer malzemelere sadece %1-4 oranda tek duvarlı nanotüp eklenmesiyle dayanıklılık ve bükülme katsayıları %30-70 oranında artmıştır. İşlenmiş nanotüplerin epoksi polimerlere doğrudan etkisi, gerilme kuvveti, Young modülü ve zorlanma bozuklukları ile değerlendirilmektedir. Epoksi kompozitlere küçük miktar işlenmiş nanotüp eklenmesiyle mekanik özelliklerde önemli gelişmeler gösterdiği şekil 3.9'da gösterilmektedir. Standart sapma ile ortalama değerler çizelge 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.9 Gerilme zor/zorlanma eğrileri (Zhu *et al.* 2004)

1) saf epoksi 2) %1 TDNT eklenen nanotüp-epoksi kompozit 3) %1 TDNT-R-NH₂ 4) %4 TDNT-R-NH

Çizelge 3.3 Nanotüp/epoksi kompozitlerin gerilme özellikleri (Standart sapma değerleri parantez içinde verilmiştir) (R=CH₃-C₆H₄-SO₂) (Zhu *et al.* 2004)

Epoksi kompozitler	Young modülü E [MPa]	Gerilim kuvveti σ [MPa]	Uzama [%]
Katkısız epoksi	2026 (78)	83 (3.3)	6.5 (0.17)
1% TDNT	2123 (93)	79.8 (4.1)	5.8 (0.33)
1% TDNT-R-NH ₂	2650 (125)	104 (3.7)	8.5 (0.72)
4% TDNT-R-NH ₂	3400 (253)	102 (5.4)	5.5 (0.21)

Kesin verilere ulaşmak için, en az beş olmak üzere, beşten ona kadar farklı örnek gruplarından oluşan numuneler test edilmiştir. Çok yüksek akışkanlık ve boşluk kusurlarından dolayı daha fazla nanotüp eklenen (%4) epoksi örneklerde standart sapmanın nispeten daha fazla olması beklenmektedir. Ortalama gerilme kuvveti çatlakta, 83 MPa'dan 104 MPa'a çıkmaktadır. Buna göre gerilme kuvveti, eski nanotüp epoksi sisteme göre %30 artmaktadır. %1 işlenmiş nanotüp eklenen örneklerde Young modülü, %30'dan fazla artış göstermektedir. Daha fazla işlenmiş nanotüp (%4) eklenen kompozitlerde Young modülü, %70'den fazla artış göstermiştir. Ayrıca, katkısız, kırılğan epoksi polimerlere göre, gerilme kuvveti %30 artan bu kompozitlere %1 amino-işlenmiş nanotüp eklenmesiyle en son uzama sınırlarında %8.5 daha artış gözlenmiştir (Zhu *et al.* 2004).

Nanotüp takviyeli kauçuk bileşikler, lastik endüstrisinde kullanılmaktadır. Siyah karbon yerine karbon nanotüp eklenmesiyle lastiklerde aşınmanın azaldığı deneysel çalışmalarla kanıtlanmıştır. Lastik endüstrisinde karbon nanotüpler kullanarak, gelecekte daha güvenli, daha hızlı ve sonuçta daha ucuz malzemeler üretilcektir.

Karbon nanotüplerin kompozitlerde kullanımına dair beklentiler yüksek olduğundan bazı polimer ve plastikler ile karıştırılıp yapılmalarına dair sonuçlara karşı bazı spekülasyonlar da vardır. Karbon nanotüpler tek başlarına üstün iletkenlerdir, fakat başka malzemeler içine yerleştirildiklerinde aynı düzeyde iletkenlik gösterememektedirler. Karbon nanotüplerin, malzemedeki atomlardan daha yüksek frekans titreşimlerinin olması, yüksek ısısal iletkenliğin sınırlanmasına neden

olmaktadır. Nanotüpler ve diğer malzemeler arasında daha güçlü bağlar oluşmasını sağlamak, bu sorunun çözümüne yardımcı olabilmektedir.

3.6 Karbon Nanotüplerin Saflaştırma İşlemleri

Nanotüp uygulamalarında problemlerden biri de saflaştırma. Grafit tabakaları, amorf karbon, metal katalizör ve daha küçük fullerenler gibi safsızlıklar TDNT'lerin özelliklerini olumsuz bir şekilde etkilemektedir. TDNT'lerin mümkün olduğu kadar homojen olması istenmektedir.

Saflaştırma teknikleri: Oksitlenme, asit uygulama, ısı işlem, ultrases uygulama, mikrofiltreleme, ferromanyetik ayırmadır (Daenen *et al.* 2003).

3.6.1 Oksitlenme

TDNT'lerin oksitlenmesi, karbonla ilgili safsızlıkları ortadan kaldırmak ve metal yüzeyi temizlemek için iyi bir yöntemdir. Bu süreçte yalnızca safsızlıklar oksitlenmemekte, bunun yanında TDNT'ler de oksitlenmektedir. Bu işlemin nanotüplere verdiği zarar, safsızlıklara verdiği kadar azdır. Bu safsızlıklar genelde metal katalizöre bağlı olup, oksidasyon katalizöre de etki etmektedir. Bu işlemin etkisi ve verimi metal içeriğine, oksitlenme zamanına, ortama, oksitlenme sıcaklığına oldukça bağlıdır. Örneğin, sıcaklık 600°C'nin üstüne çıktığında TDNT'ler de oksitlenmektedir. İyi bir oksitlenme işlemi için sıcaklık ve zaman iyi kontrol edilmelidir.

3.6.2 Asit uygulama

Bu yöntem, genellikle metal katalizörü kaldırmak için kullanılır. Bunun için öncelikle, metal yüzeye oksitlenme uygulanmalıdır. Daha sonra bu yüzey, asite maruz bırakılmalı ve çözünmesi sağlanmalıdır. Böylece metal safsızlıklar yok olur ve geriye yalnızca tek duvarlı karbon nanotüpler kalır. Eğer asit olarak HCl kullanılırsa bir miktar TDNT ve diğer karbon parçacıklarına da etki eder.

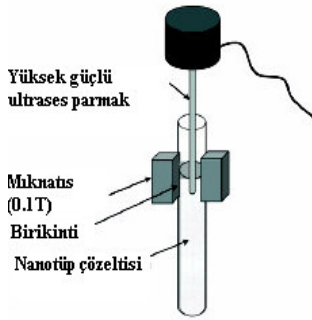
3.6.3 Isıl işlem

873-1873K arasında uygulanan ısıl işlem sonunda nanotüpler yeniden düzenlenmekte ve kusurlar kaybolmaktadır. Yüksek sıcaklık ayrıca grafitik karbon ve kısa fullerenlerin de yok olmasına yol açar. Yüksek sıcaklıkta (1873K) vakum uygulandığında metal eriyecektir ve böylece metal, yüzeyden kaldırılmış olacaktır.

3.6.4 Manyetik saflaştırma

Bu yöntemde, ferromanyetik (katalizör) parçacıklar diğer grafit tabakalardan mekanik olarak kaldırılır.

Ferromanyetik parçacıkları kaldırmak için TDNT süspansiyonu ultrases banyo içinde inorganik parçacıklarla (ZrO_2 veya $CaCO_3$) karıştırılır.



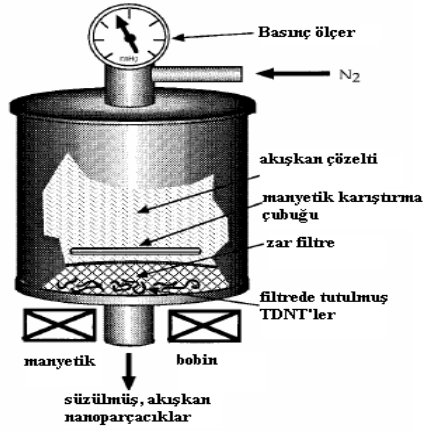
Şekil 3.10 Manyetik saflaştırma için kullanılan düzenek (Daenen *et al.* 2003)

3.6.5 Ultrases ile dağıtma

Bu teknikte, parçacıklar ultrases titreşimler nedeniyle birbirinden ayrılırlar. Farklı parçacıklardan oluşan topak, titreşim zoruyla dağılacaktır. Parçacıkları ayırmak için çözücü ve ayıraç kullanılır. Çözücü, metalden ayrılmış tüplerin sağlamlığını etkiler. Zayıf çözücülerde, eğer hala metale bağlıysa tüpler daha sağlamdır. Asit kullanıldığında, TDNT'lerin saflığı asite maruz kalma süresine bağlıdır. Eğer tüpler kısa süre asitte kalırsa sadece metal çözünür, fakat uzun süre kalırsa tüplerde kimyasal kesim olacaktır.

3.6.6 Filtreleme

Mikrofiltrleme, parçacık ayırımına dayanır. TDNT'ler ve az miktar karbon nanoparçacıklar filtrede tutulur. Diğer parçacıklar (katalizör metal, fulleren ve karbon nanoparçacıklar) filtreden geçerler. Şekil 3.11'de mikrofiltrleme dzenegi gsterilmektedir.



Şekil 3.11 Mikrofiltrleme dzenegi (Daenen *et al.* 2003)

Tek duvarlı nanotüplerden fullerenleri ayırmanın bir yolu da CS₂ çözeltisi kullanmaktır. İlk önce TDNT'ler CS₂ çözeltisiyle ıslatılır. CS₂, filtrede çözünmez. CS₂ içinde çözünmüş fullerenler de filtreden geçer.

4. KARBON NANOTÜPLERİN UYGULAMA ALANLARI

4.1 Sensörler ve Sondalar

Karbon nanotüpler algılama uygulamaları için bazı avantajlara sahiptirler. Geniş yüzeyleri ile küçük boyutları; yüksek duyarlılık, hızlı yanıt verme ve oda sıcaklığında uygun tersinirlikleri karbon nanotüpleri gaz molekül sensörü olarak kullanmakta olanaklı kılmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda elektrot olarak kullanıldıklarında elektron geçişini artırmaları ve potansiyel biyosensör olarak hatırlama yeteneğiyle proteinleri kolay tespit etme, istenen uygulamalar arasındadır. Çalışmalar, nanotüp sensörlerin duyarlılığında nanotüplerdeki yüzey değişikliklerinin rol oynadığını göstermektedir. Bu sensörlerin en önemli avantajı, nanotüplerin nanoboyutları element ve uygun nanoboyutlu malzemeleri hissetmesidir. Nanotüplerin mekanik sağlamlığı ve düşük ısı veya basınç ile bükülme kuvveti sonda ömrünü uzatır. Karbon nanotüplerin yüzeyde şiddetli kazaların tekrarlanmasındaki bozulmaları en azdır. Silindirik şekil ve küçük tüp çapı, dar ve derin yarıkların görüntüsünü almaya izin verir ve geleneksel sondalara kıyasla gelişmiş çözünürlükleri bilhassa girintili çıkıntılı örnekler için elverişlidir.

Karbon nanotüplerin elektronik özellikleri, elektrot malzemesi olarak kullanıldığında, elektron geçiş reaksiyonları ile çözeltilerdeki elektroaktif çeşitlerine aracılık edeceğini göstermektedir. Bu durum, minyatür kimyasal sensörlerde kullanılacak karbon nanotüp bazlı elektrotlar fikrinin gelişmesine yol açmıştır. Karbon nanotüplü malzemeler, geleneksel karbon elektrotlardan daha iyi iletkenliğe sahiptirler ve kimyasal kararlılıkları yüksektir. Tek duvarlı nanotüplerin elektriksel öz direnci, NO₂, NH₃ ve O₂ içeren gaz ortamlarda, duyarlılıklarındaki değişime göre bulunabilmektedir. Burada değişim izlenerek hangi gazların var olduğu saptanabilmektedir.

Sonuçlar, karbon nanotüplerin oda sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda algılama uygulamalarında kullanılacaklarını göstermiştir. Bu algılama uygulamaları, araç lastiklerinde kullanmak için de araştırılmaya başlanmıştır. Küçük bir sensör, aşırı sıcaklık ve titreşimlere dayanabildiği sürece, lastik basıncını sürücüye bildirebilir.

Tek duvarlı nanotüpler, iletkenliklerinden dolayı, taramalı tünelleme mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu ve elektrostatik kuvvet mikroskobu gibi mikroskop uçlarında tarama sondası olarak kullanılabilirler. Nanotüp uçlar ayrıca, yüksek çözünürlüklü görüntüleme ve yüzey işlemede de kullanılmaktadırlar.

Çok duvarlı karbon nanotüpler, biyosensörlerin geliştirilmesinde kullanılmaya başlanmıştır. Karbon nanotüplü elektrotlar, karbon nanotüp duvarlarında ve içinde enzimler ve diğer redoks proteinleri tespit etmek için kullanılırlar. Deneyler, küçük proteinlerin basit bir yöntemle karbon nanotüplerin içine yakalanabileceğini göstermiştir.

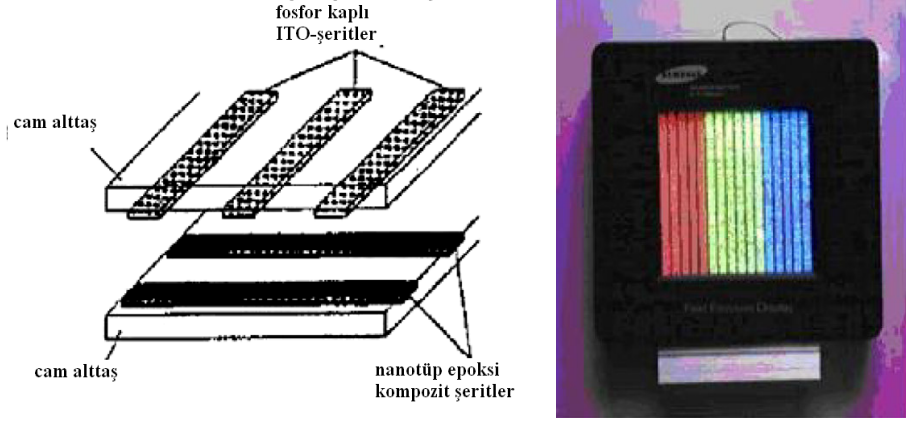
Yarıiletken karbon nanotüplerin temel elektronik özellikleri manyetik alan içinde değişmektedir. Küçük “bant aralığı” ile bilinen diğer malzemeler arasında eşsiz bir konuma sahiptir. Uygun bant aralıklarıyla nanotüplerin, bilgisayar endüstrisinde kullanım potansiyeli silikon ve galyum arsenide göre oldukça yüksektir. Nanotüplerin bant aralıklarının çok güçlü manyetik alanda neredeyse yok olabilmesi, bilgisayar endüstrisinde devrim yaratmıştır.

4.2 İnce Ekranlar

Nanotüp bazlı lambalar, fosfor kaplı alttaşa karşı nanotüp kaplı yüzey içeren ekranlara benzemektedir. Bu lambalar, 8000 saatten fazla olması beklenen ömürleri ile çevresel olarak problemlili olan stadyum tarzı ekranlarda kullanılan civa bazlı floresan lambaların yerine geçecek gibi gözükümlerler. Eğer anotta fosfor ekran yerine metal hedef kullanılırsa başka uygulama alanları da ortaya çıkmaktadır. Nanotüp tabanlı gaz boşalım tüpleri ayrıca güç kesintisinden koruyucu telekomünikasyon ağlarında ticari olarak kullanılabilirler.

4.3 Elektrik Alan Salımlı Aygıtlar

Alan salımı, termiyonik salımla kıyaslandığında bir kuvantum etkisi göstermektedir. Teknolojik uygulamalar için elektron salıcı malzemeler düşük eşikli salım alanına ve sabit akım yoğunluğuna sahip olmalıdırlar.



Şekil 4.1 a. Karbon nanotüp kullanılarak yapılan alan salımlı aygıt modeli
 b. Karbon nanotüp kullanılarak Samsung tarafından yapılan ilk alan salımlı aygıt örneği (Dr. W. Choi-Samsung Advanced Institute of Technologies)

Karbon nanotüplerin, nanometre boyutundaki çapları, yapısal bütünlükleri, yüksek elektrik iletkenlikleri ve kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahip olmaları, onları iyi elektron yayıcısı yapmaktadır.

Karbon nanotüplerden ilk alan emisyonu 1995’de Rinzier tarafından çok duvarlı nanotüplerden ayrılmış tek duvarlı nanotüplerden, Heer tarafından çok duvarlı nanotüplerden gerçekleştirilmiştir.

Elektronik aygıtlardaki araştırmalar karbon nanotüplerin, ince ekranlar için alan salımlı elektronik kaynaklar, lambalar, x-ışını ve mikrodalga üreteçlerde kullanımında odaklanmıştır.

Çizelge 4.1 Farklı malzemeler için 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda eşik elektrik alan değerleri (Paradise and Goswami 2007)

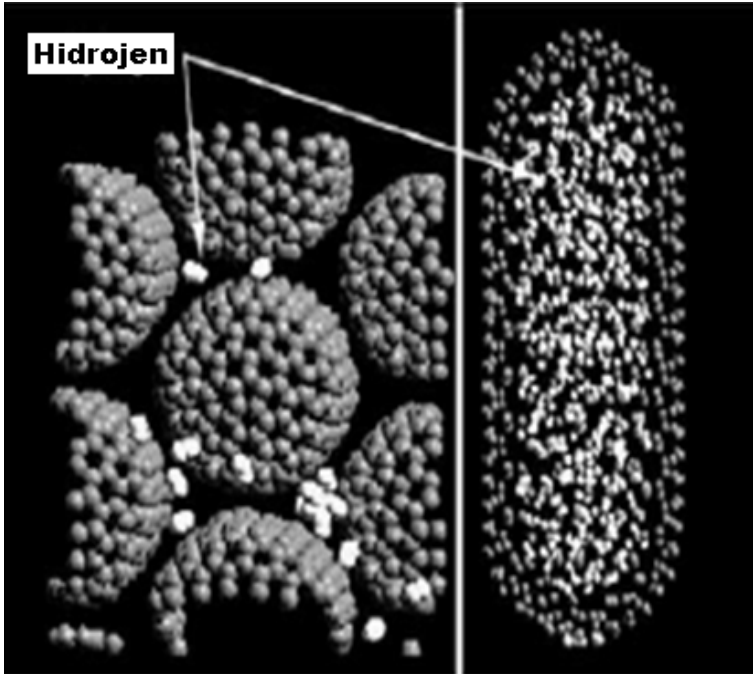
Malzeme	Eşik elektrik alanı (V/m)
Mo uç	50-100
Si uç	50-100
p-tipi yarıiletken elmas	130
Kusurlu CVD elmas	30-120
Amorf elmas	20-40
Sezyum kaplı elmas	20-30
Grafit toz (< 1mm)	17
Nanoyapılı elmas	3-5 (dengesiz $>30 \text{ mA/cm}^2$)
Karbon nanotüp	1-3 (1 A/cm^2 ‘de sabit)

4.4 Enerji Depolama

Grafit, karbonlu malzemeler ve karbon fiber elektrotlar yıllardır yakıt hücrelerinde, pillerde ve diğer elektrokimyasal uygulamalarda kullanılmaktadır. Karbon nanotüplerin küçük boyutları, düzgün yüzey topolojileri ve mükemmel yüzey belirlilikleri nedeniyle enerji üretimi ve depolama için kullanımları üzerinde çalışmalara yeni yeni başlanmıştır. Karbon nanotüpler üzerinde yapılan çeşitli çalışmalarda, yakıt pillerinin verimlilikleri, karbon elektrotlarında elektron geçiş hızıyla belirlenmiştir.

Hidrojen depolama, enerji depolamayla ilgili en aktif çalışmalardan biri olmanın yanında en tartışmalı olanıdır. Akademik dünya ve endüstride ilgi uyandıran aşırı yüksek ve tersinir hidrojen depolama, tek duvarlı nanotüpleri içeren malzemelerde gerçekleştiği bildirilmiştir. Bu malzemelerde hidrojen depolamanın temel mekanizmasının anlaşılma eksikliği, önemli bir sorun olarak ortada durmaktadır.

Nanotüpler, içi boş olan orta kısımda H depolayabilir ve bunu verimli ve ekonomik yakıt hücrelerinde kademeli olarak serbest bırakabilirler.



Şekil 4.2 Nanotüplerde hidrojen depolama (Daenen *et al.* 2003)

Hidrojen depolamanın ana yolu, gazın metal hibridler tarafından soğurulup saklanmasıdır. Karbon nanotüplerin silindir şekil ve geometrileri ile nanometre boyutlu çaplarından yararlanılarak, yeni geliştirilecek metal hibrid pillerde gazlar gibi sıvıları da içi boş olan orta kısımda depolayabileceği tahmin edilmektedir.

Çizelge 4.2 Karbon nanotüplerden diğer karbon malzemelere kadar hidrojen depolama (Paradise and Goswami 2007)

Malzeme	Max.wt%	H ₂ T (K)	P(Mpa)
TDNT (düşük saflıkta)	5-10	133	0.040
TDNT (yüksek saflıkta)	~4	300	0.040
GNF (tüp şeklinde)	11.26	298	11.35
GNF (balıksırtı)	67.55	298	11.35
GNS	53.68	298	11.35
Grafit	4.52	298	11.35
GNF	0.4	298-773	0.101
Li-GNF	20.	473-673	0.101
Li-Grafit	14	473-674	0.101
K-GNF	14	<313	0.101
K-Grafit	5.0	<313	0.101
TDNT (yüksek saflıkta)	8.25	80	7.18
TDNT (- 50% saflık)	4.2	300	10.1

4.5 Elektrokimyasal Aygıtlar

TDNT'ler, sıradan dielektrik bazlı kapasitör ve robotlarda kullanılan elektrokimyasal çalıştırıcılardan çok daha geniş olan "süperkapasitörler" gibi uygulamalara sahiptirler. Yüksek boşalım hızlarında depolama kapasitesinin yüksek tersinir bileşeni olması nedeniyle nanotüplerin lityum pillerindeki elektrotlarda kullanımı mümkündür. Tekrar doldurulabilir Lityum pillerinin her iki elektrotun arasına karbon nanotüp ekleyerek yüksek enerji kapasitesine sahip, hızlı doldurulan ve uzun kullanım zamanına sahip piller elde edilebilmektedir.

4.6 Nanometre-Boyutlu Elektronik Aygıtlar

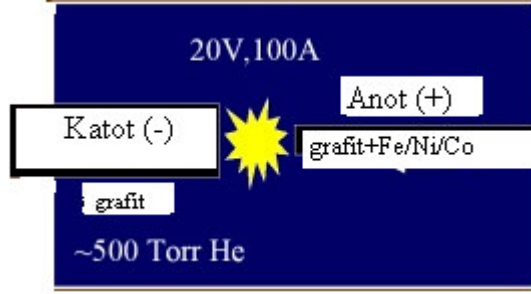
Son ilerlemeler, nanotüplerin daha küçük boyutlarda devre üretebileceği fikrine yol açmaktadır. Şimdilik, çap çok küçük olduğunda akım oluşturan elektrogöç, geleneksel metal tellerin birbirine bağlanmasında başarısızlığa neden olmaktadır. Karbon nanotüplerin kovalent bağlı yapıları, iç direncinin yok olmasından dolayı nanotüplerin benzer bozulmaya uğramasına engel olmaktadır. Deneysel sonuçlar, normal metallerin akım yoğunluğunun sadece 10^5 A/cm² olmasına karşın metalik tek duvarlı nanotüplerin akım yoğunluğunun 10^9 A/cm² olduğunu göstermiştir (Iijima 1991).

Alan etkili transistörlerin (NT-FETs) araştırmaları, nanotüplerin kaynak kanal yapının yerine geçmesini hedeflemektedir. Nanotüpler ile birleşmiş transistörlerin çalışması, nanotüplerin yarıiletken ya da metalik olarak seçilmesine bağlı olmaktadır. Tek duvarlı nanotüpler üç veya dört terminalli elektronik aygıtlar yanında kalıcı hafızalı fonksiyonlar yapımında da kullanılmaktadır. Silikon üzerine şekillendirilmiş büyüyen karbon nanotüpler, elektronik aygıtla doğrudan bütünleştirilebilir.

5. KARBON NANOTÜP BÜYÜTME YÖNTEMLERİ

5.1 Ark Plazma Yöntemi

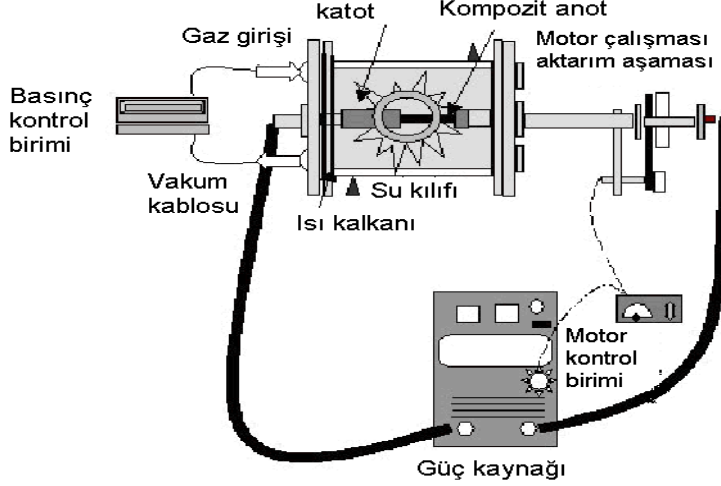
Ark plazma yöntemi, iki grafit elektrotu arasında elektrik ark üretimine dayanmaktadır. Bu elektrotlardan bir tanesi, He atmosferinde metal katalizör toz (demir, nikel, kobalt gibi) ile doldurulmuştur. Ark plazmada, karbon atomları, karşılıklı karbon anot ve katodundan geçen yüksek akımla alevlenen He gazının plazmasıyla buharlaştırılır (şekil5.1).



Şekil 5.1 Ark plazma ile nanotüp elde etme düzeneği (<http://www-g.eng.cam.ac.uk/cnt/>)

Ark plazma, ÇDNT ve TDNT üretmek için geliştirilen iyi bir yöntemdir. ÇDNT, kontrollü büyüme koşullarıyla elde edilebilmektedir. İlk defa 1992’de Ebbesen ve Ajayan ark plazma yöntemiyle gram ölçüsünde ÇDNT üretmeyi ve saflaştırmayı başarmışlardır. Bu yöntemle sentezlenen ÇDNT’ler 10 μ ’un üzerinde boya ve 5-30nm çapa sahip olabilmektedir. Nanotüpler birbirlerine güçlü van der Waals etkileşimiyle bağlanmış ve hcp (hegzagonal sık paketlenme) yapısındadır. ÇDNT’ler ark plazma yöntemiyle çok düzgün bir şekilde üretilmekte olup, yüksek kristallikleri bunun göstergesidir. Bununla birlikte büyüyen nanotüp duvarlarında heptagon ve pentagonlar olması gibi birkaç kusur gözlemlenmiştir. Ayrıca yan ürün olarak polihedral yapılarda grafit parçacıklar da oluşmaktadır. ÇDNT’lerin saflaştırılması, oksijen ortamında ısıtılarak, grafit parçacıkların oksitlenmesiyle başarılmıştır. Polihedral yapıdaki grafit parçacıkların, ÇDNT’lerden daha hızlı oksitlenme göstermesinin yanında oksidasyon saflaştırma işlemiyle kaydadeğer miktarda nanotüp de ortadan kalkar. Ark plazma sisteminde TDNT büyütme için metal katalizöre ihtiyaç vardır. TDNT’leri ark plazma

yöntemiyle üretmeyi ilk defa 1993’de Bethune ve arkadaşları başarmıştır (Bethune *et al.* 1993).



Şekil 5.2 Ark plazma düzeneği (www.personal.psu.edu/.../p/c/pce3/images/arc.gif)

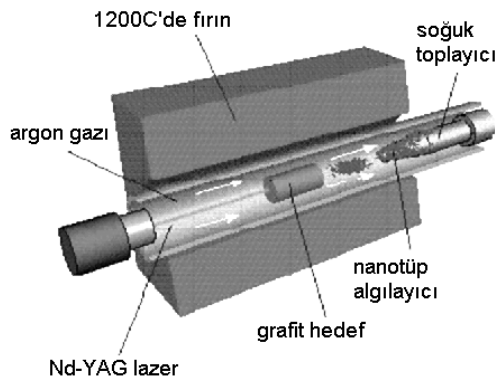
Verimli nanotüp üretmek için ark plazmada aşağıdaki tipik deneysel koşulları takip etmek gerekmektedir (Ebbesen 1997):

1. Elektrotlar arası potansiyel farkı $V = 20V$
2. Akım yoğunluğu $j = 150A/cm^2$
3. Boşalımın sabit periyodu boyunca elektrotlar arası mesafe $d \leq 1mm$
4. Elektrotlar arası plazmanın ortalama sıcaklığı $T \sim 4.10^3 K$
5. Katot yüzeyinde depolama hızı $1mm/dk = 16\mu m/s$; depolanan ortalama malzeme yoğunluğu $1.5 g/cm^3$ olduğu varsayıldığında ve $0.5 cm^2$ depolama alanı, 6.25×10^9 karbon/s ‘ye karşılık gelir (karbonların akım yoğunluğu $1.3 \times 10^{10} cm^{-2} \cdot s^{-1}$).

5.2 Lazerle Buharlaştırma Yöntemi

Lazerle buharlaştırma tekniğinde lazer, genellikle katalizör metal tozu ile doldurulmuş grafit hedefi buharlaştırmak için kullanılır. İlk defa 1995’de Smalley ve gurubu tarafından Rice Üniversitesinde Lazerle buharlaştırma (lazer fırını) kullanılarak 1-10gr yüksek kalite TDNT sentezlenmiştir.

Grafit hedefin lazerle buharlaştırılmasıyla dar çapa sahip tek duvarlı nanotüp paketleri sentezlemek için etkili bir yoldur. Bu yöntemle, 1200 °C'ye ısıtılan akış tüpünde buhara dönüşen grafitten %70-%90 yüksek verimle tek duvarlı nanotüp üretilmektedir. Co/Ni/grafit kompoziti (%1.2 Co/Ni alaşımı, %98.8 grafit) lazerle buharlaştırma hedefi olarak kullanılır. Hedefi buharlaştırmak için kullanılan lazer darbeleriyle hedeften küçük miktarda geçiş metaliyle karbon karışımı meydana gelir. Akan Argon gazı nanotüpleri yüksek sıcaklıkta su ile soğuyan Cu toplayıcıya süpürüp götürür ve daha sonra fırının dışına alınır.

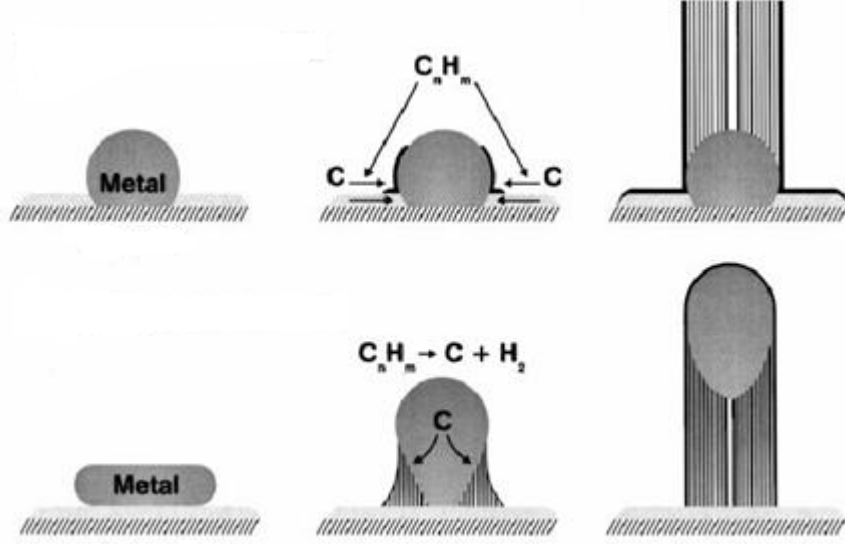


Şekil 5.3 Grafit hedef ve karbon nanotüpler için soğutulmuş toplayıcı kullanılan lazerle buharlaştırma yöntemiyle 1200 °C'ye ısıtılan kuvars tüpte TDNT üretimi (<http://ipn2.epfl.ch/CHBU/images/laservap.gif>)

5.3 Kimyasal Buhar Depolama Yöntemi

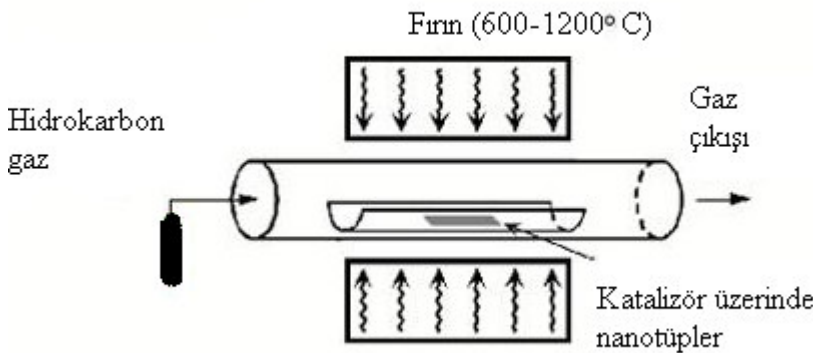
Karbon nanotüpler için kimyasal buhar depolama (CVD) yöntemi ilk kez 1998 yılında Z.F.Ren tarafından geliştirilmiştir. CVD yönteminde, hidrokarbon gaz ile 500-950°C sıcaklıkta reaksiyona giren metal katalizör parçacıklar kullanılır. Bu CVD yöntemlerinde katalizör, C ve H elde etmek için hidrokarbon gazı ayrıştırır. Karbon, katalizör nanoparçacık içine dağılır ve karbon nanotüp oluşturmak için çöker. Böylece katalizör, karbon nanotüp şekli için kilit rol oynar. Bu oluşum, şekil 5.4'de gösterilmektedir. Katalizör boyutu veya reaksiyon zamanı, karbon nanotüpün çapını ve boyunu belirleyebilir. Bu, metalin desenli kaplanması ile, tavlama veya metal katmanın plazma ile aşındırılmasıyla kontrol edilebilir. Litografi yöntemi kullanılarak maskeleme

ile istenilen bölgelerde dik yönelmiş kontrollü nanotüp büyütülebilir. Kimyasal buhar depolama yöntemi ile nanotüp büyütmede kilit parametreler, hidrokarbon gaz, katalizör ve büyüme sıcaklığıdır.



Şekil 5.4 Karbon nanotüp büyüme şekilleri (Daenen *et al.* 2003)

Kimyasal buhar depolamada genel nanotüp büyütme mekanizması, geçiş metalleri tarafından katalizlenen hidrokarbon moleküllerinin ayrışmasını ve karbon atomlarının metal katalizör içine dağılmasını içermektedir. Nanotüplerin büyümesini başlatmak için alttaş yaklaşık $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılır. Amonyak, azot ve hidrojen gibi işlem gazı ve asetilen, etilen, etanol gibi karbon içeren gaz reaktör içine gönderilir. Nanotüp oluşturmak için karbon içeren gaz metal katalizör yüzeyinde karbon ve hidrojene ayrışır. Katalizör parçacıklar genelde büyüme işlemi süresince büyüyen nanotüplerin ucunda veya tabanında kalır, katalizör ve yüzey arasına yapışır.



Şekil 5.5 Kimyasal buhar depolama sistemi şematığı

Tüp şeklindeki oluşum, açık uçlu grafit katmanları gibi karbonun diğer şekillerine göre tercih edilmektedir. Nanotüp büyütme için CVD yöntemlerinin çoğunda, karbon hammaddesi olarak metan, asetilen, etilen, etanol kullanılır ve büyüme sıcaklığı tipik olarak 500-950°C arasındadır. Bu yöntemde, demir, nikel, kobalt nanoparçacıkları katalizör olarak kullanılırlar. Kimyasal buhar depolama ile nanotüplerin büyütülmesinde katalizör olarak bu metallerin seçilmesinin nedeni, metaller ve karbon için faz diyagramlarında yer almalarıdır. Demir, nikel, kobalt ayrıca lazerle buharlaştırma ve ark plazmada da katalizör metal olarak kullanılır.

Isısal CVD'nin PECVD'den farkı, dik sıralanmış CNT'ler kolayca büyütülebilmesidir. PECVD'de eğer plazma, büyüme işlemi boyunca uygulanan güçlü elektrik alan tarafından oluşturulmuşsa, bunu elektrik alan yönünde büyüme takip edecektir. Reaktör geometrisinin uygun ayarlanmasıyla dikey sıralanmış karbon nanotüplerin üretimi mümkün olabilmektedir. Plazmasız, nanotüpler rasgele yönelmiş, spagettiye benzeyen şekilde oluşur. Belli reaksiyon koşulları altında, plazmanın olmadığı durumda bile dikey yönde karbon nanotüpler büyütülebilmektedir.

Diğer yöntemlere göre kimyasal buhar depolama, kazanç/parça oranıyla endüstriyel ölçüde büyük gelecek vaat etmektedir. Diğer yöntemlerden farklı olarak kimyasal buhar depolama, istenen alttaşta nanotüp büyütme elverişlidir. Bunlar kimyasal buhar depolama ile sentezin diğer avantajlarıdır (Saito and Dresselhaus 1998).

5.3.1 Kimyasal buhar depolamanın diğer yöntemlere göre üstünlükleri

Karbon nanotüpler, tüp şeklindeki tek boyutlu grafitik karbon yapılarıdır. İlk defa 1991'de eşmerkezli çok katmanlı şekli olan ÇDNT bulunmuştur. Bu yaratıcı tüpler, ark plazma yöntemi ile üretilmişlerdir ve ~5nm'den onlarca nanometreye kadar değişen dış çapa sahiptirler. İki yıl sonra, aynı yöntem ile çapları ~1nm'den küçük olan TDNT'ler üretilmişlerdir. İkinci karbon nanotüp üretim yöntemi lazerle buharlaştırmadır. Bu yöntemle küçük çapa sahip nanotüpler üretilmiştir. Bu yöntemler, karbon nanotüp üretiminde etkin olmakla birlikte pek çok dezavantaja sahiptirler. Karmakarışık ipler ve yığınlar içinde hammadde ile grafitik parçacıklar, metaller ve diğer safsızlıklar

bulunmaktadır. Tavlama ve kimyasal yoğun saflaştırma aşaması, zordur ve zaman gerektirmektedir. Kimyasal buhar depolama, hem katalizörün önemli kısmında hem de doğrudan altaşa yüksek kalite karbon nanotüp sentezlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Tipik olarak, karbon hammaddesinin ayrışmasına, katalizör parçacıklar arası etkileşmeye ve nanotüplerin büyüme sıcaklığına bağlıdır.

Kimyasal buhar depolamanın pek çok avantajı vardır:

- Ölçeklenebilirlik
- Nanotüplerin altaşa doğrudan üretimi ile aygıtlara kolay entegrasyonu
- Katalizör deseni içinden kontrollü büyüme yeri
- Elektromanyetik alanla büyüme yönü kontrolü
- Kullanılan katalitik nanoparçacıkların boyutlarının ayarlanmasıyla nanotüp çapı üzerinde kontrol sağlama
- Gaz, katalizör, altaş, sıcaklık ve basınçların çok yönlülük için geniş kullanım alanı

Çizelge 5.1 Nanotüp üretim yöntemleri özeti

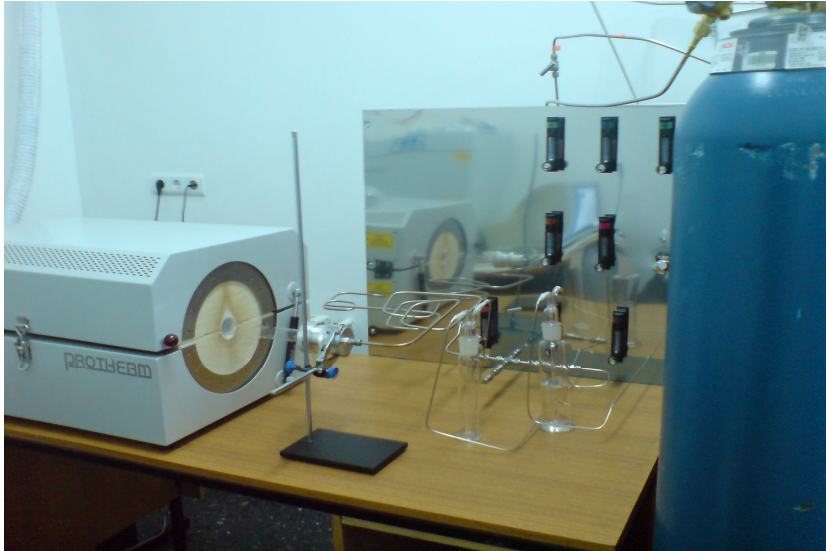
Yöntem	Ark Plazma	Kimyasal Buhar Depolama	Lazerle Aşındırma (Buharlaştırma)
Yapan kişi	Ebbesen and Ajayan, NEC, Japan, 1992	Endo, Shinshu University, Nagano, Japan	Smalley, Rice, 1995
Yol	İki grafit çubuğu güç kaynağına bağlayıp, aralarında birkaç milimetre mesafeyle yerleştirilir ve anahtar açılır. 100 Amperde, karbon buharlaşır ve sıcak plazma oluşur.	Altaş fırına yerleştirilir, 600°C'ye ısıtılır ve metan gibi karbon içeren eklenir. Karbon atomlarının serbest kalması gaz ayrışır, NT oluşturmak için katalizöre çökeler.	Şiddetli lazer darbeleriyle grafit tahrip edilir; NT oluşturmak için karbon gaz üretmek için elektrikten ziyade lazer kullanılır; çok miktarda TDNT üretmek için farklı koşullar denenir.
Tipik verim	%30-90	%20-100	%70'in üzerinde
TDNT	0.6-1.4 nm çaplı kısa TDNT'ler üretilmektedir.	0.6-4 nm çaplı uzun tüpler üretilmektedir.	Bir tüpün çapı 1-2 nm olmak üzere uzun tüp kümeleri (5-20 mikron) üretilmektedir.
ÇDNT	İç çapı 1-3 nm ve dış çapı yaklaşık 10 nm olan kısa ÇDNT'ler üretilmektedir.	10-240 nm çaplı uzun tüpler üretilmektedir.	Bu teknik çok ilgi çekici değildir, çok pahalıdır fakat ÇDNT sentezi mümkündür.
Avantajı	Kolayca TDNT ve ÇDNT'ler üretilebilir. TDNT'lerin birkaç yapısal kusuru olmakla birlikte katalizörsüz, çok pahalı olmayan ÇDNT'lerin açık havada sentezi yapılabilir.	Endüstriyel üretim için kolay büyütülebilmektedir. TDNT'lerin boyu ve çapı kontrol edilebilir. Oldukça saf KNT'ler basit işlem üretilmektedir.	TDNT'lerde yarıçap kontrolü sağlanabilir. Az kusurlu NT'ler üretilebilir. Üretim oldukça saftır.
Dezavantajı	Kısa ve rasgele yönelimli tüpler; çok fazla saflaştırmaya gerek vardır.	NT'ler genelde kusurlu ÇDNT'lerdir.	Maliyetli tekniktir, çünkü pahalı lazerler gerektirir ve yüksek güç gereksinimi vardır.

6. KARBON NANOTÜP BÜYÜTME ÇALIŞMALARI

Bu bölümde, düşük yoğunlukta ve yüksek yoğunlukta karbon nanotüplerin, ısısal kimyasal buhar depolama yöntemi kullanılarak nasıl üretildiği anlatılmaktadır. Transistör ve sensör için düşük yoğunlukta, alan salımı ve nano-elektromekanik sistemler (NEMS) için ise, yüksek yoğunlukta KNT üretilmektedir.

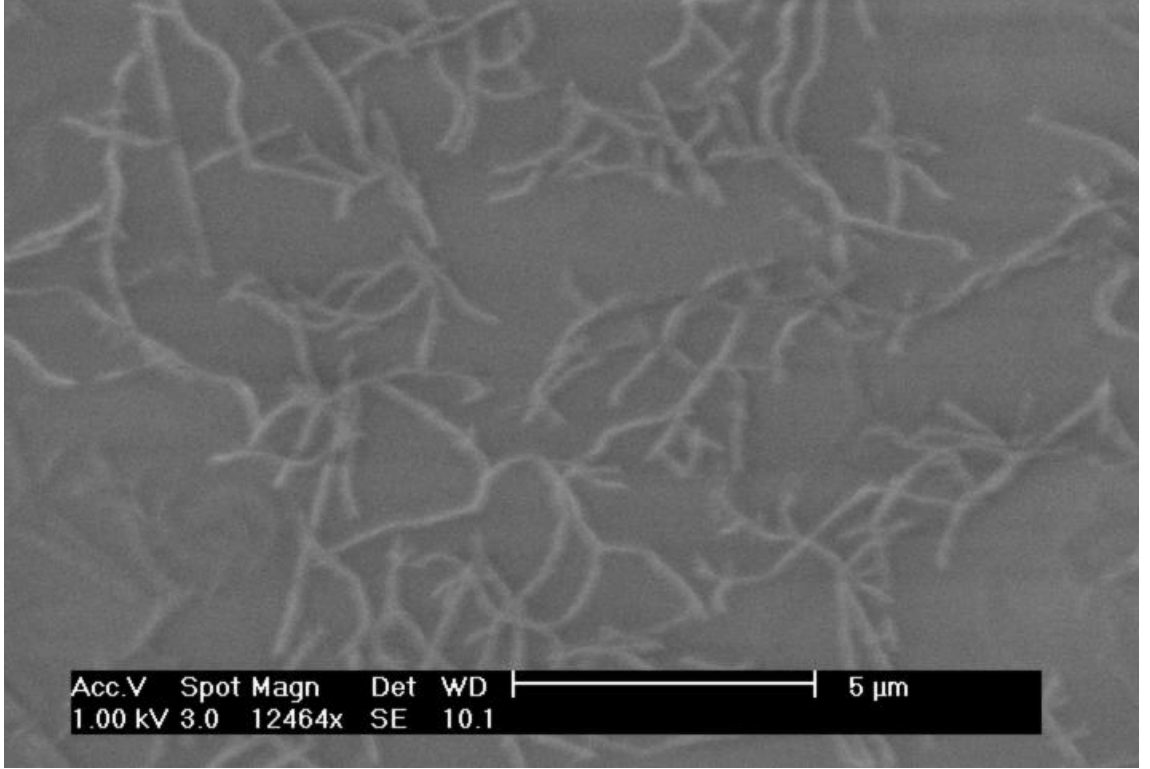
Büyüme işlemi, fırın tüpü içinde yüksek sıcaklıkta katalizör malzemeyi ısıtmak ve bir zaman diliminde taşıyıcı gaz yardımıyla hidrokarbon gazın tüp reaktörden geçmesini içermektedir. Katalizör üzerine nanotüp büyüme işlemi bittikten sonra sistem oda sıcaklığına soğutulmaktadır.

Düşük yoğunlukta KNT üretimi için karbon kaynağı olarak yüksek saflıkta metan gazı kullanılmıştır. Azot ve hidrojen taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Demir elementinin vücutta depo edilen şekli olan ferritin, katalizör kaynağı olarak kullanılmıştır. Katalizör olarak kullanılan Fe, alttaş olarak kullanılan SiO₂ üzerine ferritin ve metanol damlatılarak elde edilmiştir. Bu işlem, ferritin/metanol etkileşmesinden demirin alttaş üzerine çökmesi esasına dayanmaktadır. KNT üretimi, optimum büyüme sıcaklığı 900°C ve büyüme süresi 10 dk'da tamamlanmaktadır.

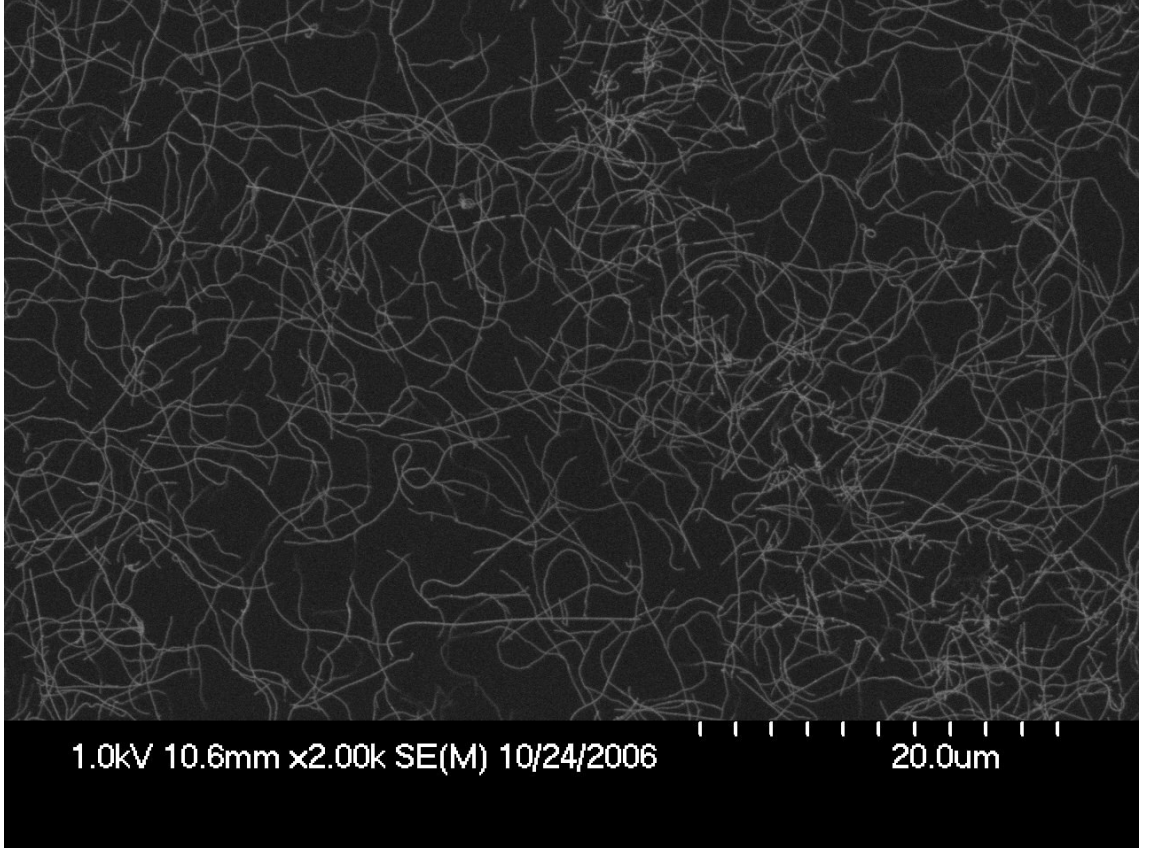


Şekil 6.1 Kullandığımız ısısal kimyasal buhar depolama sistemi

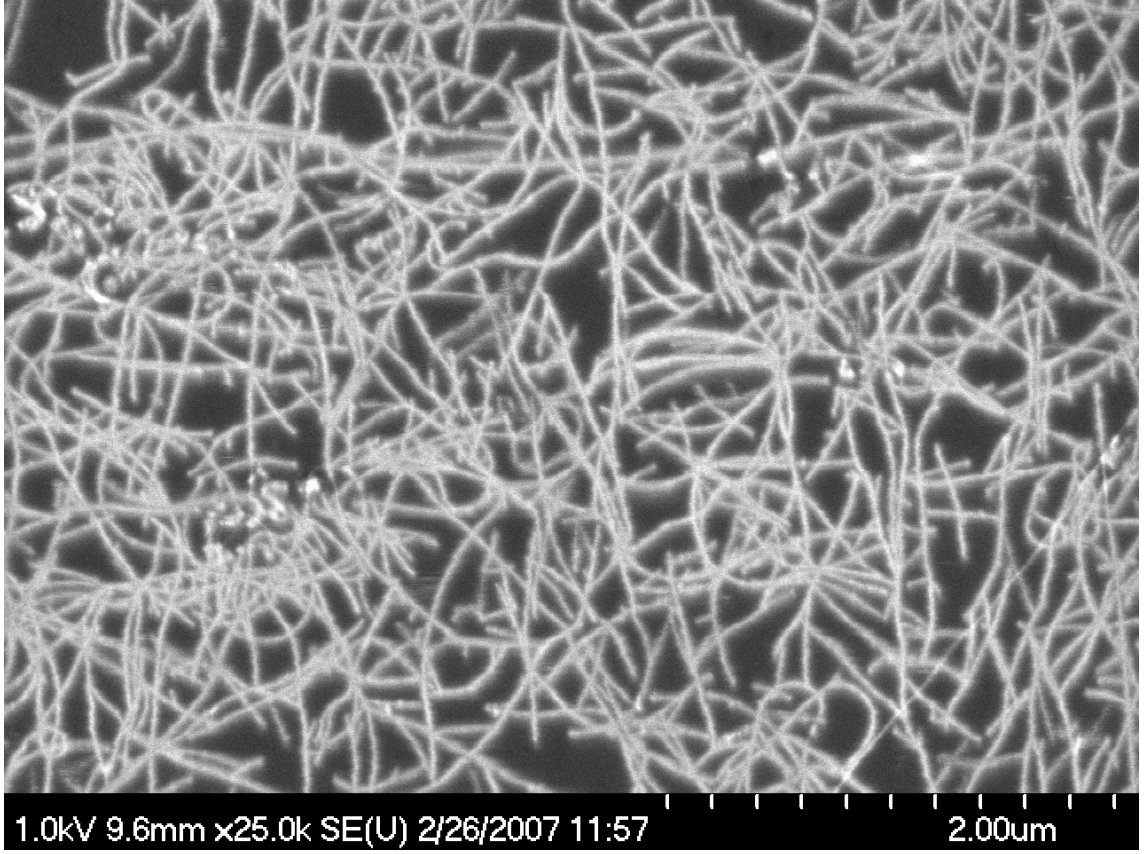
İlk nanotüp büyütme deneyimizde karbon kaynağı olarak metan, taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmıştır. Alttaş olarak ise silisyum oksit ve katalizör olarak ferritinden elde edilen demir kullanılmıştır. Isısal kimyasal buhar depolama yöntemiyle 900°C’de 10 dakikalık büyüme sürecinden sonra rasgele yönelmiş seyrek nanotüpler elde edilmiştir (şekil 6.2, şekil 6.3, şekil 6.4, şekil 6.5 ve şekil 6.6).



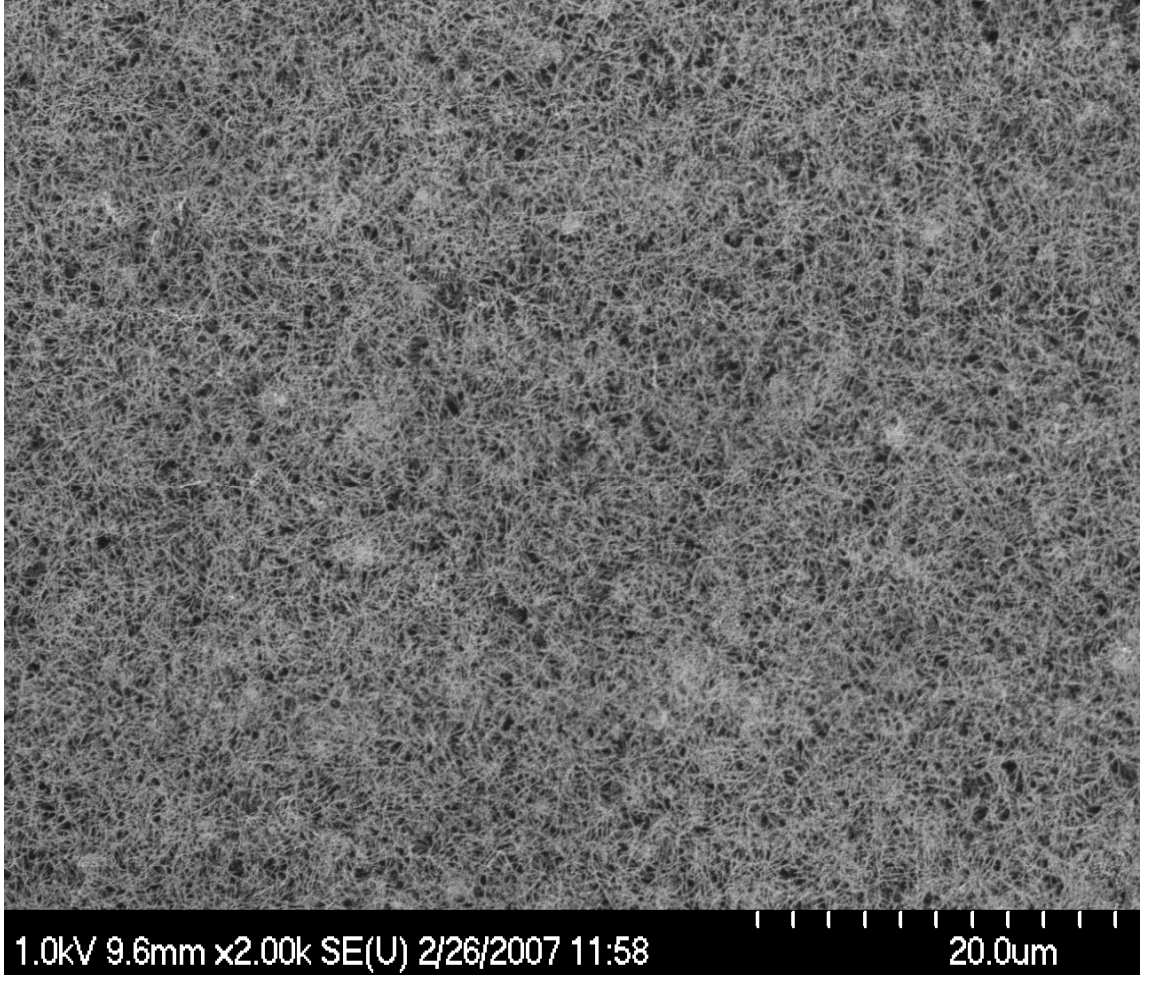
Şekil 6.2 Ürettiğimiz ilk karbon nanotüpler



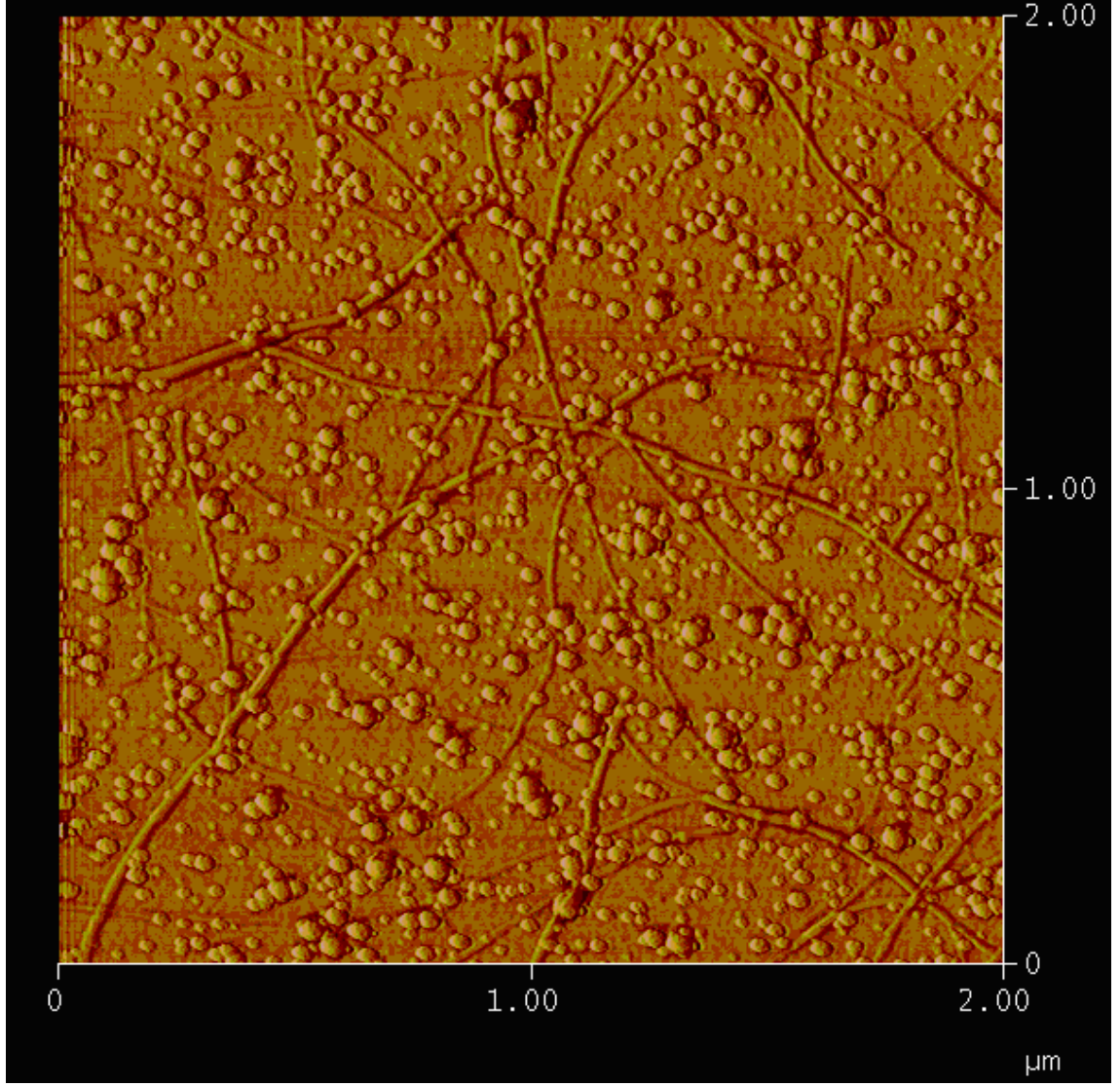
Şekil 6.3 Metanla üretilen ardışık nanotüpler



Şekil 6.4 Katalizör olarak ferritin kullanılan ve metan ile büyütülen karbon nanotüpler



Şekil 6.5 Metanla üretilen ardışık nanotüpler

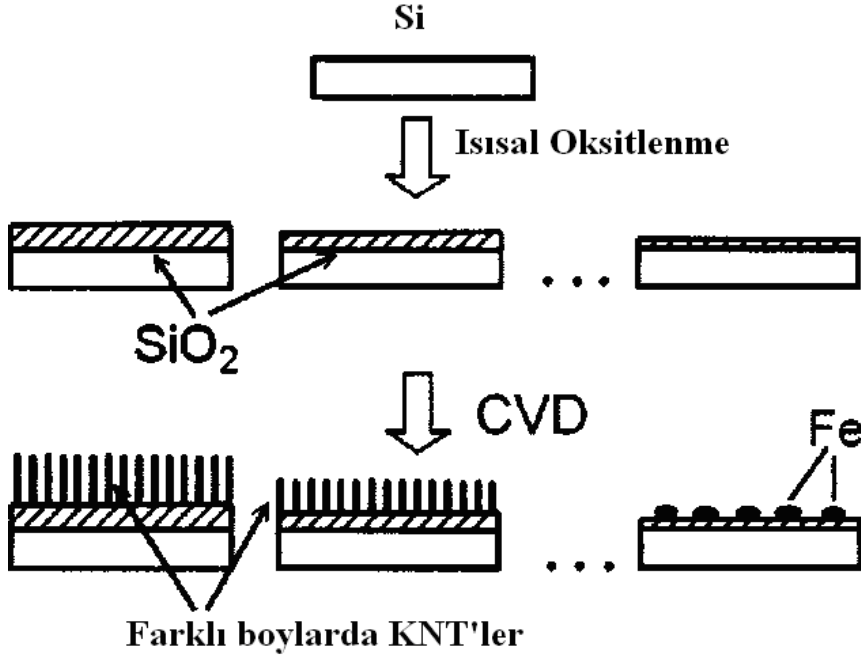


Şekil 6.6 Nanotüplerin AFM görüntüsü

Yüksek yoğunlukta karbon nanotüpler, ısısız buharlaştırma yöntemiyle SiO₂ yüzeyinin Fe nanoparçacıkları ile kaplanmasıyla üretilmiştir. Bu işlemde, karbon kaynağı olarak etanol, taşıyıcı gaz olarak N₂ kullanılmıştır. Ayrıca, yoğun KNT üretmek için karbon kaynağı gaz olarak asetilen ve amonyak (C₂H₂/NH₃) karışımı da kullanılmıştır. Farklı kalınlıklarda (2Å, 5Å, 10Å, 20Å, 120Å) ultra ince demir film kaplanmasıyla hazırlanan silisyum oksit, optimum süre 30dk olmak üzere, 5dk, 30dk ve 90dk havada tavlansmıştır.

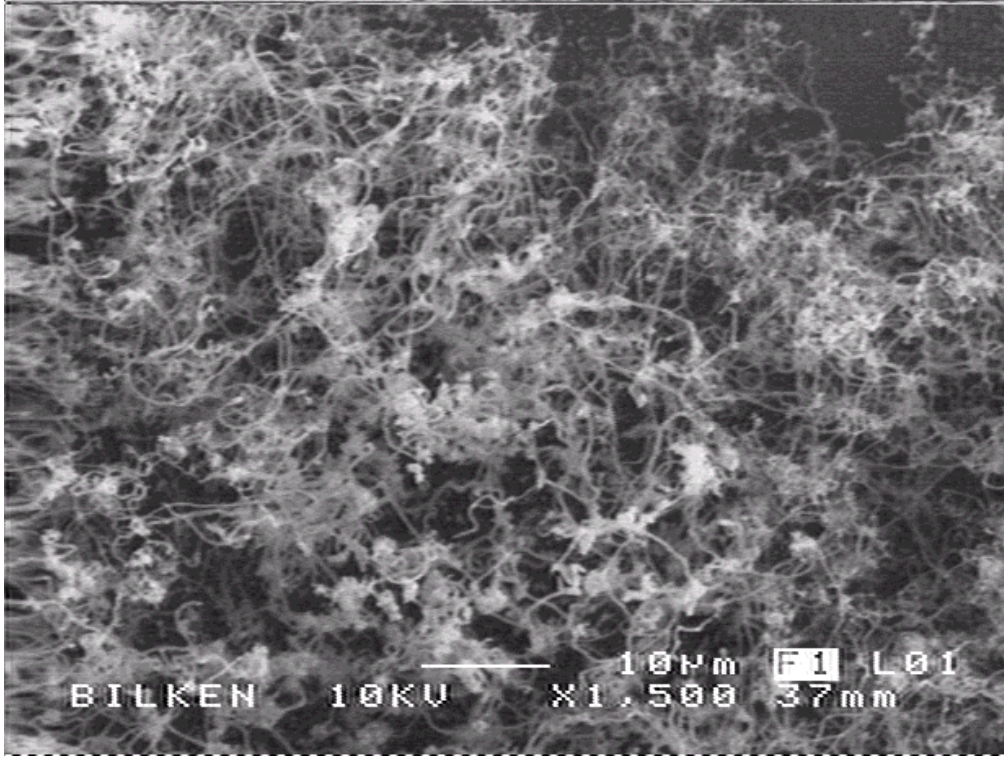
Tavlama süresi sonunda, kuvars tüp sisteme bağlanarak fırın 800°C'ye ayarlanmış ve sisteme N₂ gazı verilmiştir. 800°C'den 900°C'ye ısınana kadar kuvars tüpe H₂ gazı verilmiştir. Büyüme sıcaklığı olan 900°C'de 10dk süre ile karbon kaynağı gaz olarak

kullanılan etanol kuvars tüpe gönderilmiştir. 10dk'lık büyüme sonunda gazlar ve fırın kapatılıp oda sıcaklığına soğuması beklenmiş ve silisyum oksit üzerine büyüyen KNT'ler kuvars tüpten çıkarılmıştır.

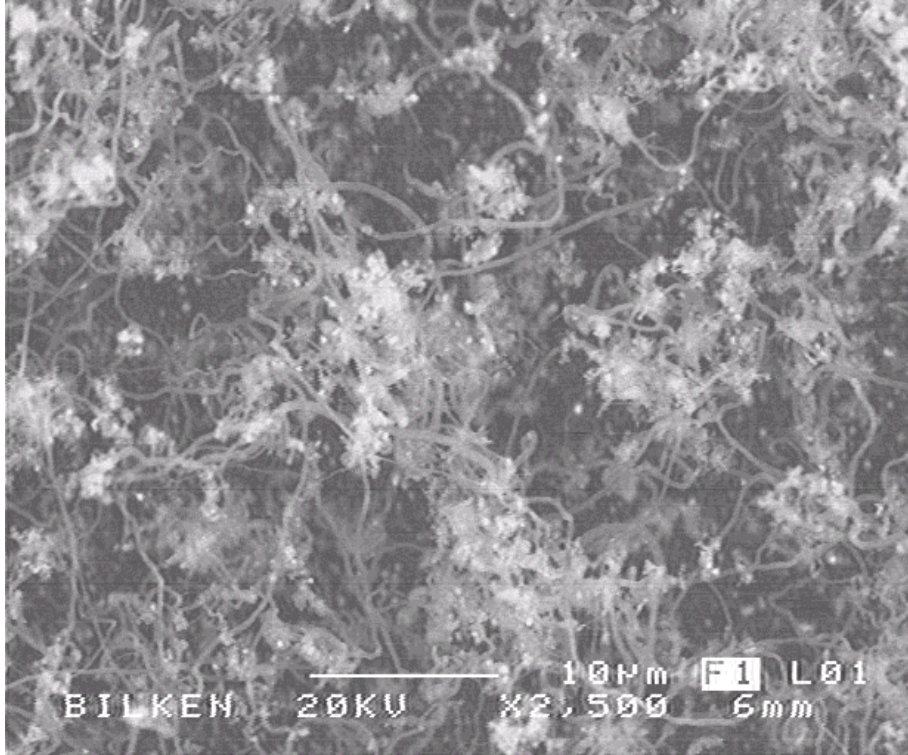


Şekil 6.7 Silisyum altaşın oksitlenip farklı kalınlıklarda demir nanoparçacık kaplanmasıyla, farklı boylarda karbon nanotüp büyütülmesi

Katalizör olarak kullandığımız demir, toz demiri ısısal buharlaştırma ile silisyum oksit üzerine kaplamanın yanında, farklı derişimlerde hazırlanan demirnitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) çözeltisinden de elde edilmiştir. Demir nitrat, etanol veya metanolde çözdürülüp, çözelti SiO_2 üzerine damlatılır. Bu şekilde hazırlanan altaş, $100\text{-}150^\circ\text{C}$ 'de ısıtıcı veya kuvars tüpte hızlı bir şekilde kurutulmuştur. Altaş, 550°C 'de havada (kuvars tüpün iki ağzı açık) 30dk süre ile tavlannmıştır. Tavlama süresi sonunda kuvars tüp sisteme takılıp, fırın 800°C 'ye ayarlanmış ve sisteme 0.5 lpm N_2 gazı verilmiştir. 800°C 'den 900°C 'ye ısınana kadar kuvars tüpe 0.05 lpm H_2 gazı verilmiştir. Büyüme sıcaklığı olan 900°C 'de 10dk süre ile karbon kaynağı gaz olarak kullanılan 0.1 lpm etanol kuvars tüpe gönderilmiştir. 10dk'lık büyüme sonunda gazlar ve fırın kapatılıp oda sıcaklığına soğuması beklenmiş ve silisyum oksit üzerine büyüyen KNT'ler kuvars tüpten çıkarılmıştır. Bu şekilde büyütölmüş KNT'lerin Bilkent Üniversitesi İleri Araştırma Laboratuvarındaki SEM'de alınan görüntüleri şekil 6.8, şekil 6.9 ve şekil 6.10'da verilmiştir.

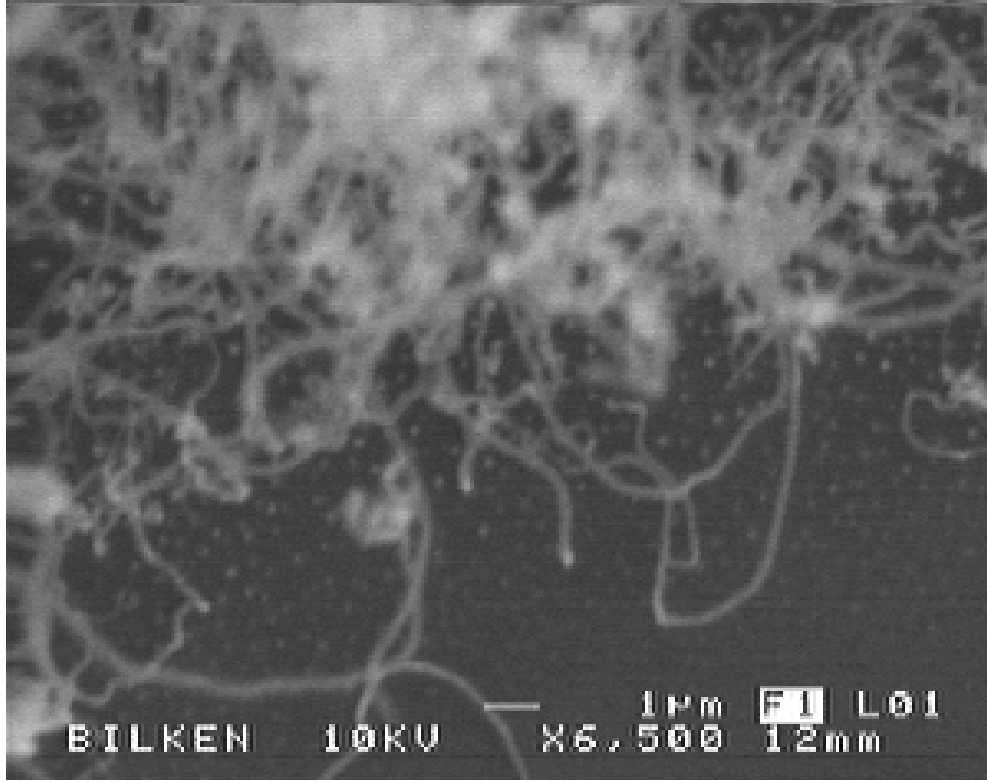


(a)

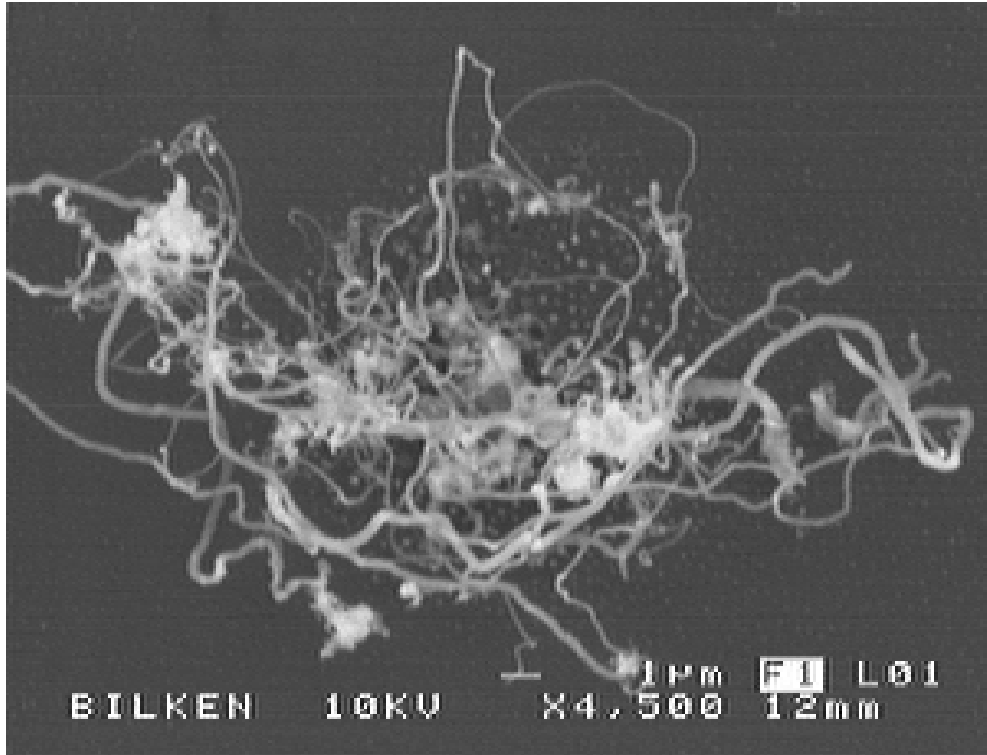


(b)

Şekil 6.8.a.b. Katalizör olarak demirnitrittan elde edilen demir kullanılan ve etanol ile büyütülen karbon nanotüpler

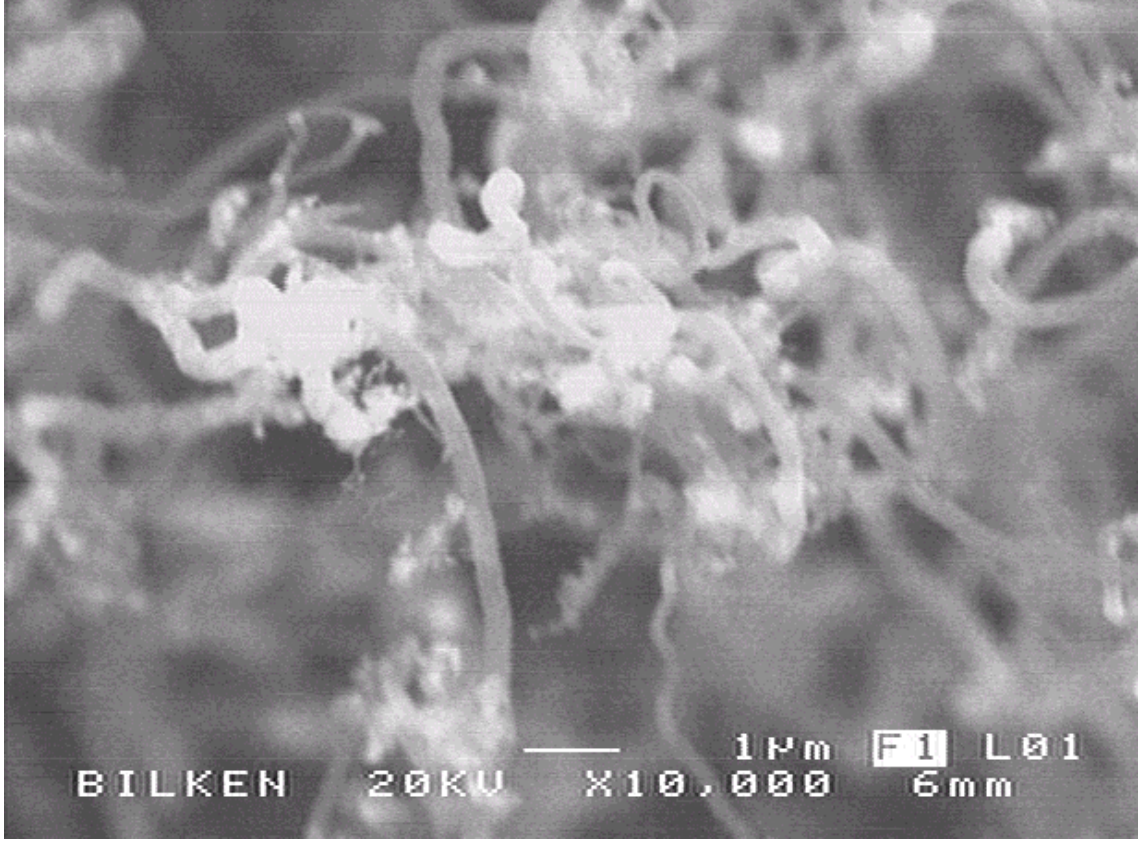


(a)



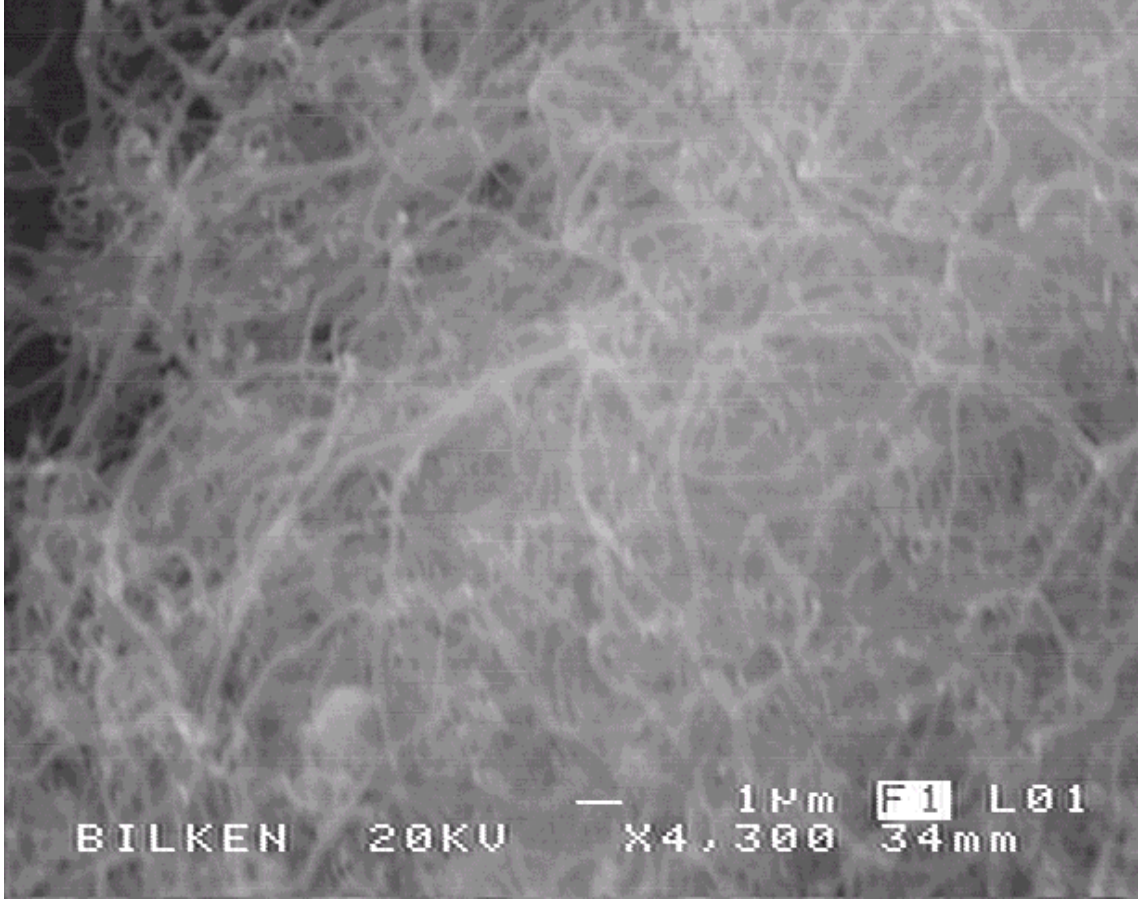
(b)

Şekil 6.9.a.b. Katalizör olarak demirnitrat kullanılan karbon nanotüpler

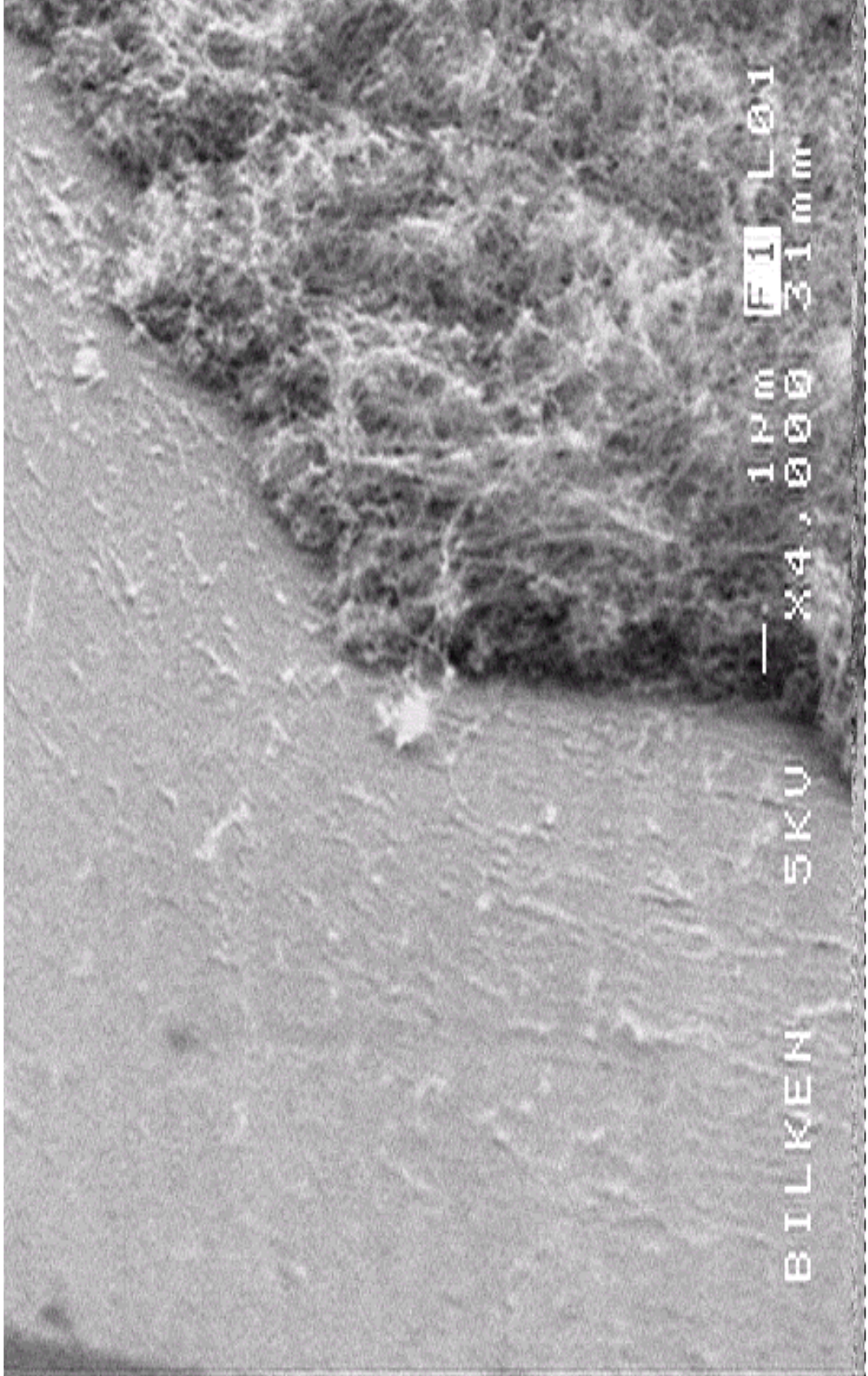


Şekil 6.10 Katalizör olarak demir nitrat kullanılan karbon nanotüpler

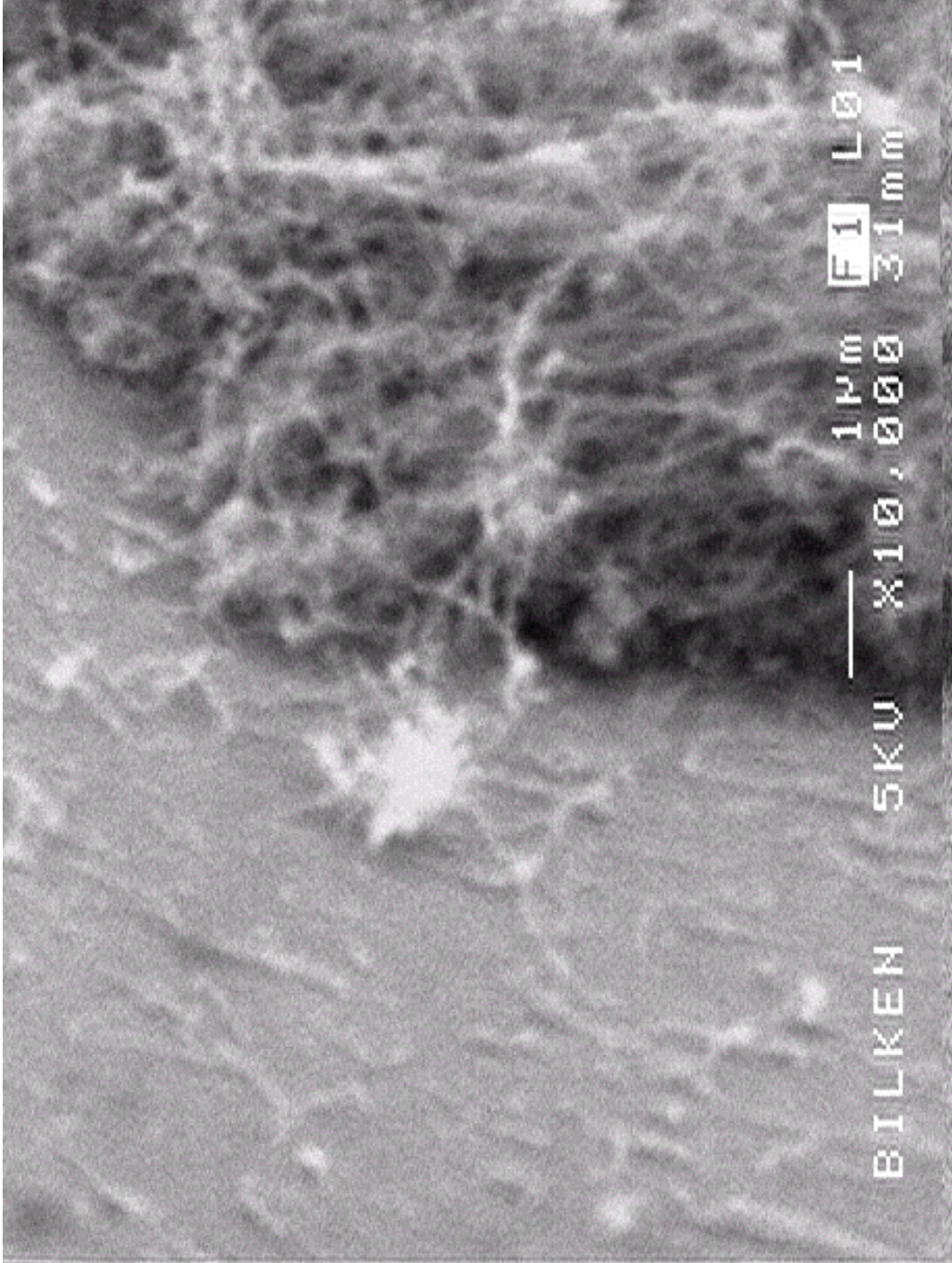
Parametrelerden karbon kaynağı gazı değiştirip sıvı etanol kullanarak yoğun nanotüp büyütülmesi başarılmıştır. Katalizör olarak kullanılan demir, ısısal buharlaştırma ile silisyum oksit üzerine kaplanmıştır. Karbon kaynağı olarak etanol kullandığında oldukça yoğun karbon nanotüpler üretilmiştir. Ayrıca aynı büyüme koşullarında, ayrı ayrı örneklerde katalizör olarak ferritin ve demir nitrat kullanıldığında demir nitrat'lı örnekte daha yüksek verim gözlenmiştir.



Şekil 6.11 Katalizör olarak ısısal buharlaştırma ile silisyum oksit üzerine kaplanan demir kullanılan ve etanol ile büyütülen karbon nanotüpler



Şekil 6.12 Etanol ile büyütülen yoğun tüpler



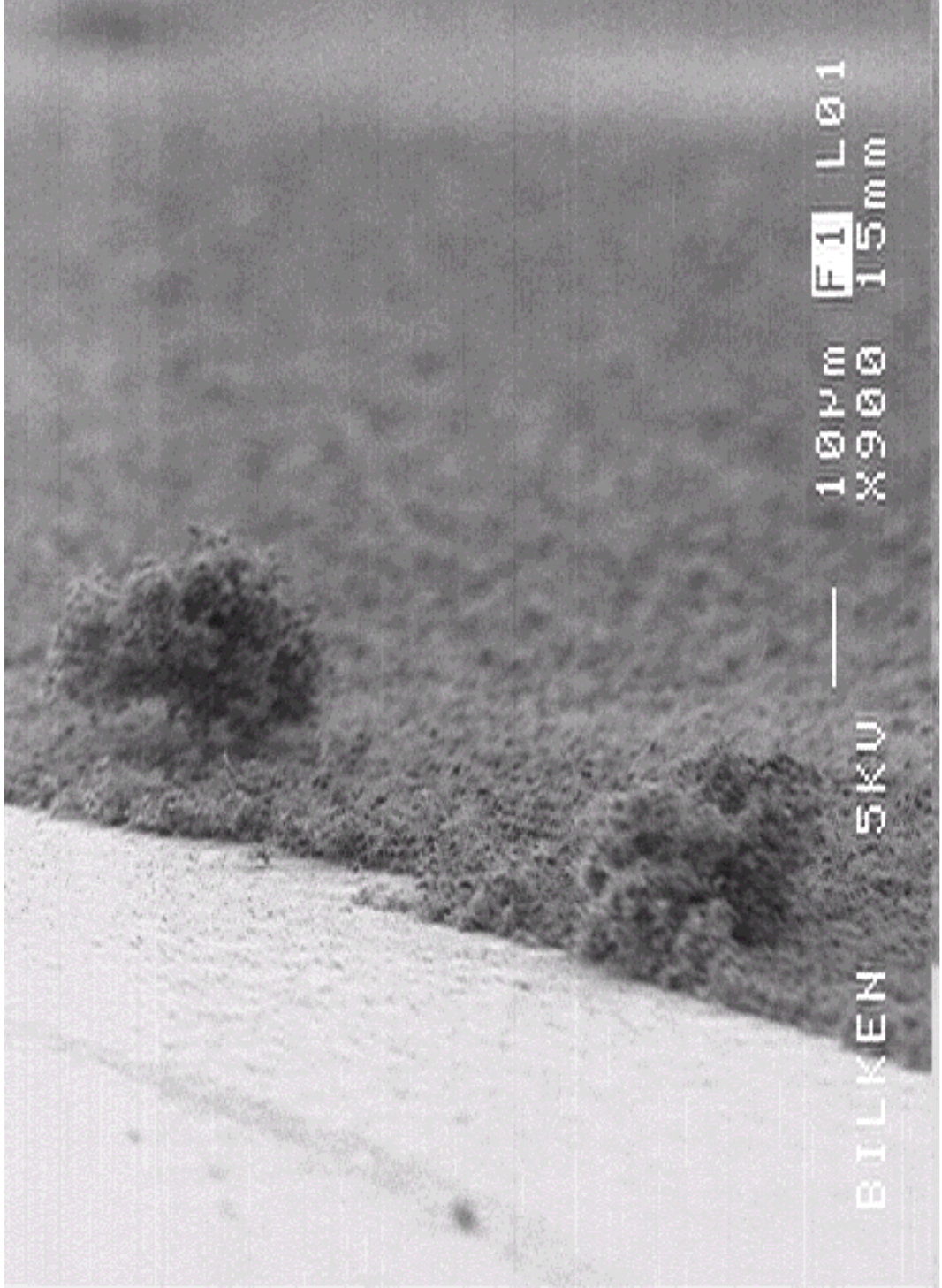
Şekil 6.13 Etanol ile büyütülen yoğun tüpler



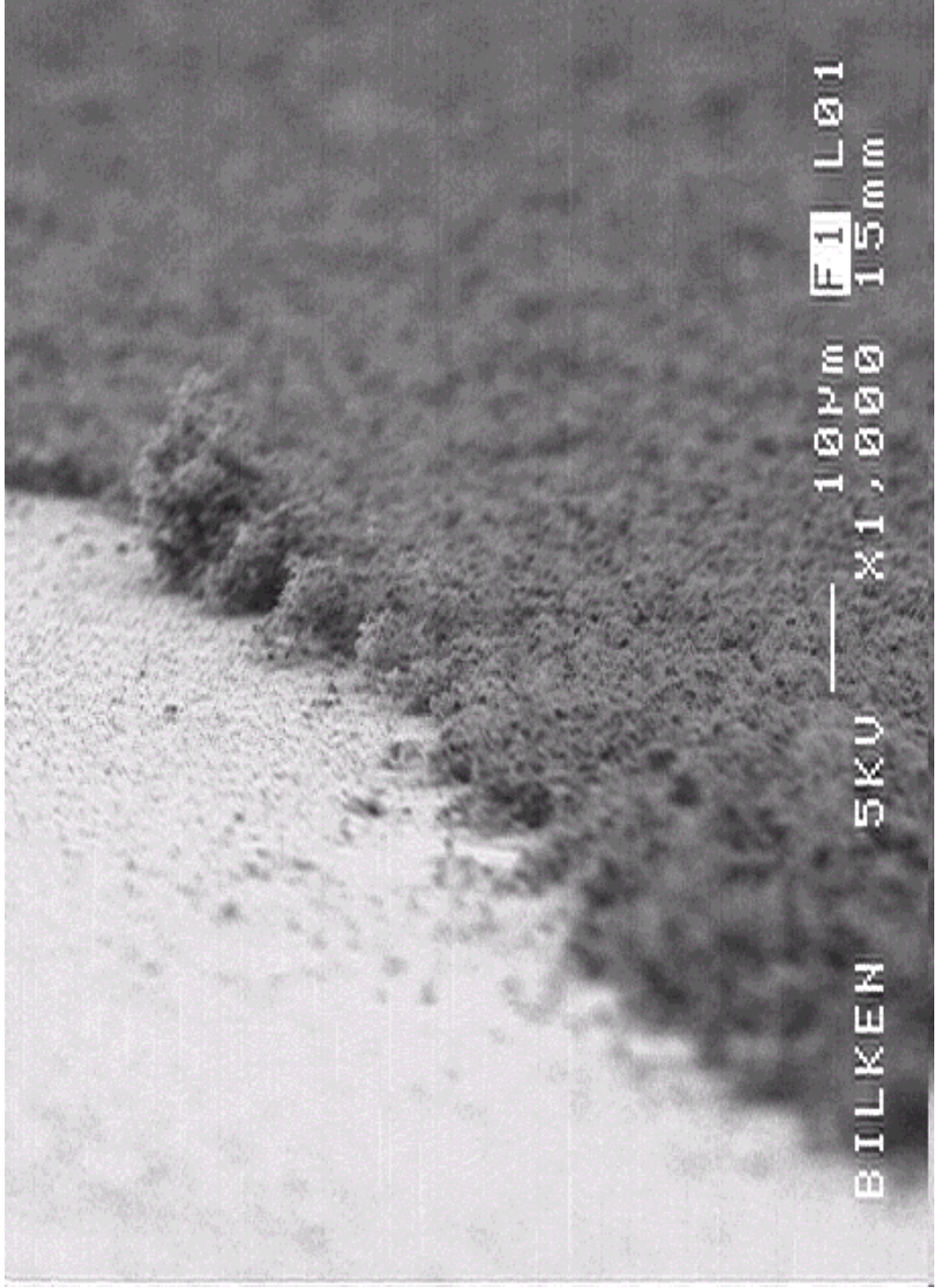
Şekil 6.14 Etanol ile büyütülen yoğun tüpler



Şekil 6.15 Etanol ile büyütülen yoğun tüpler



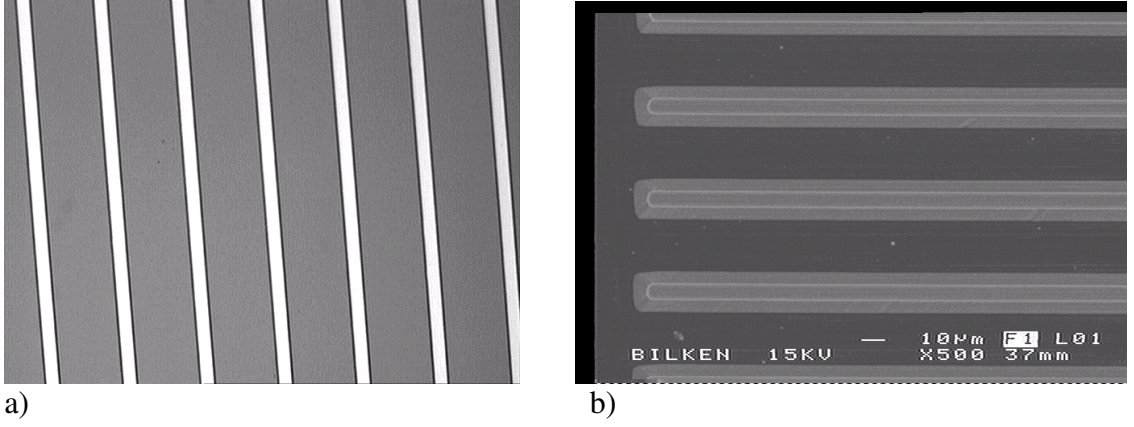
Şekil 6.16 Etanol ile büyütülen yoğun tüpler



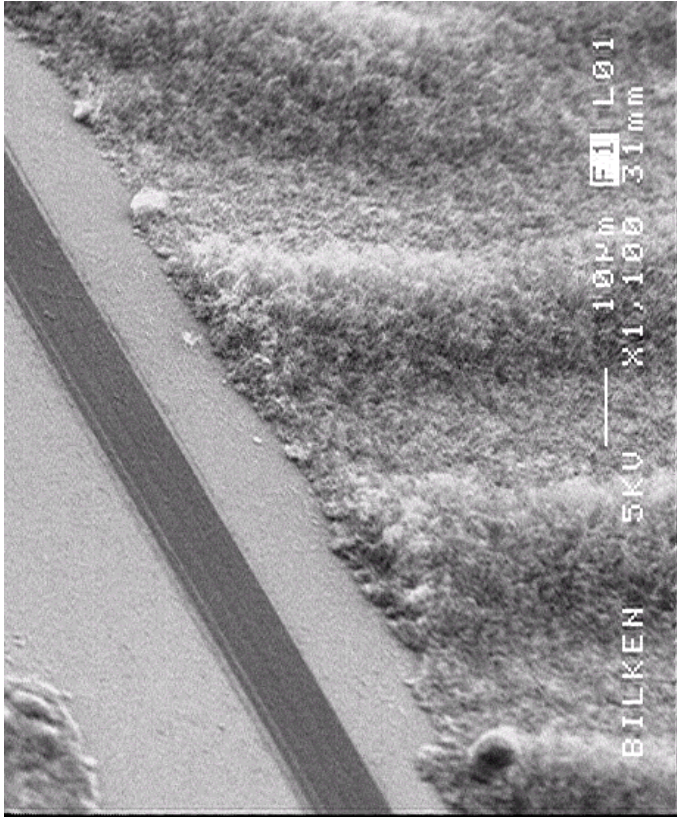
Şekil 6.17 Etanol ile büyütülen yoğun tüpler

Şekillendirilmiş KNT'ler, litografi ile desenlendirilmiş SiO_2 yüzeyin ultra ince demir film ile kaplanmasıyla üretilmiştir. Etanol, karbon kaynağı ve azot ile hidrojen karışımı, taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Silisyum, oksitlenerek SiO_2 yapılmıştır. SiO_2 üzerine fotolitografi ile desen verilip, HF (Hidroflorik asit) ve KOH (Potasyum Hidroksit) ile

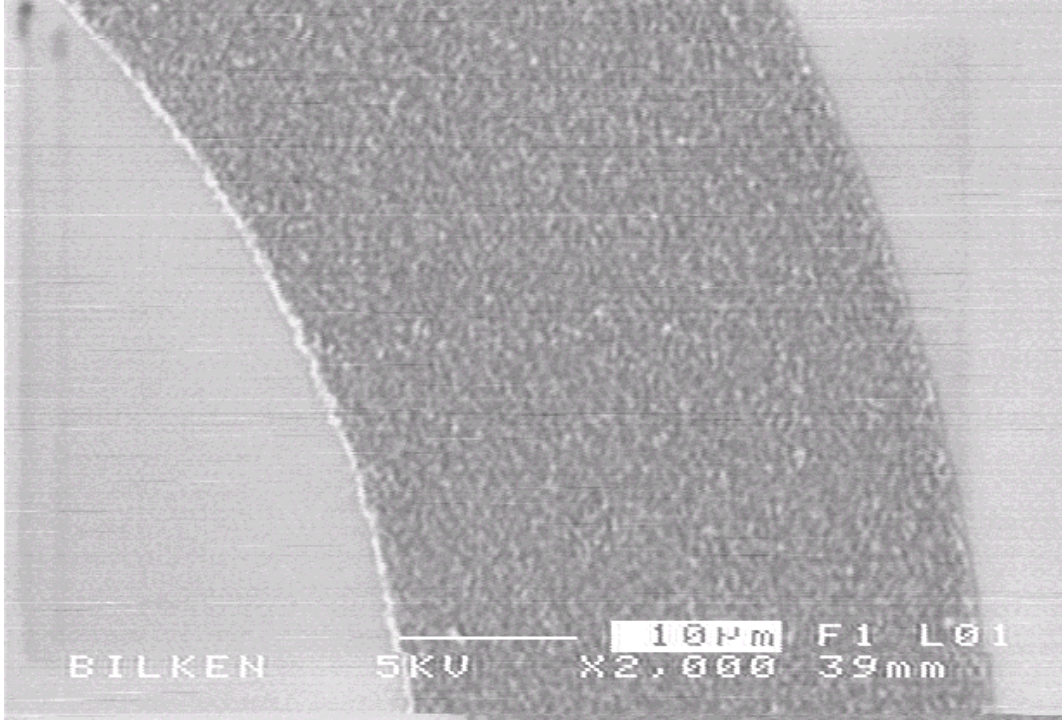
aşındırıldıktan sonra yüzey, ısısal buharlaştırma yöntemiyle 10\AA Fe ince film ile kaplanmıştır. Hazırlanan alttaşıta 30 dk ısısal tavlamanın ardından 900°C 'de 10dk KNT üretilmiştir. Bu yöntemle elde edilen yoğun KNT'lerin SEM görüntüleri şekil 6.18 'da verilmektedir.



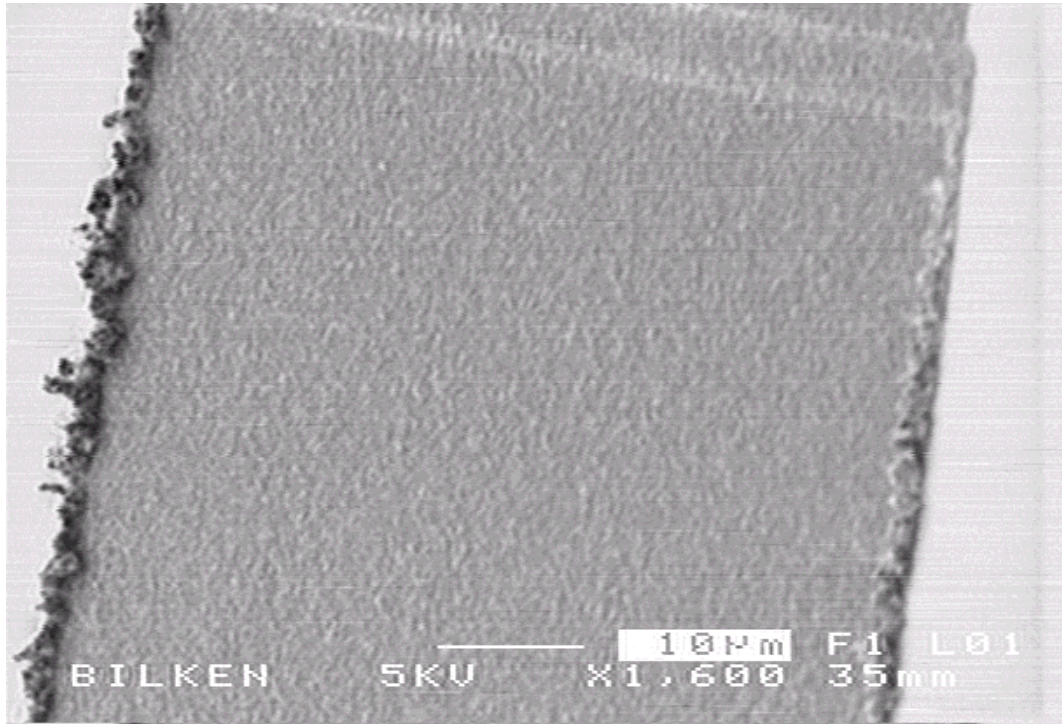
Şekil 6.18.a. Silisyum oksit üzerine fotolitografi ile maskeleme, optik mikroskop görüntüsü, b. Silisyum oksit üzerine fotolitografi ile maskeleme, SEM görüntüsü



Şekil 6.19 Şekillendirilerek büyütülen yoğun karbon nanotüpler



(a)



(b)

Şekil 6.20.a.b. Şekillendirilerek büyütülen yoğun karbon nanotüpler

7. NANOTÜPLERİN X-IŞINI KIRINIMI

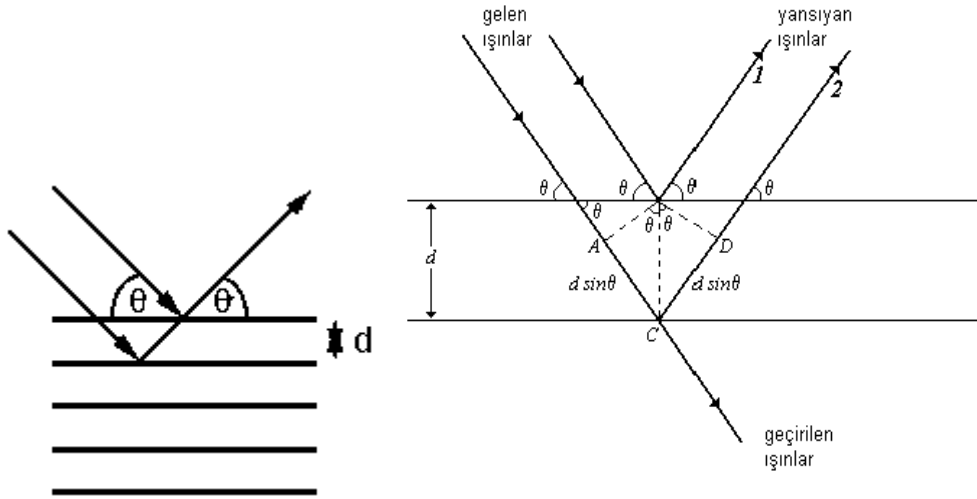
7.1 Kuramsal Bilgiler

7.1.1 Bragg yasası

X-ışınları kristal örgüden saçılınca, aşağıdaki koşullara uyan saçılma şiddeti pikleri gözlenir:

1. Geliş açısı = Saçılma açısı
2. Yol boyu farkı, dalga boyunun tam katlarına eşittir.

Bragg yasası, kristal yapısı hakkında veya kristal yapısı biliniyorsa kristalle ilgili x-ışını dalga boyu belirlemeye izin verir.



Şekil 7.1 Bragg yansıması

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Bragg yasası}) \quad (7.1)$$

n: tamsayı

d: atomik kafeste düzlemler arası mesafe

θ : gelen ışın ve saçılma düzlemi arasındaki açı

X-ışını dalga girişim örneğinin gözlenmesi, genellikle x ışını kırınımı olarak bilinir ve kristalin periyodik atomik yapısını doğrudan açıklar. Bragg yasasıyla, kristalden gelen

x-ışını girişim desenini açıklamanın yanında iyon, elektron, nötron, proton gibi maddenin bütün durumlarının yapısıyla çalışmak için kırınım geliştirilmiştir.

7.1.2 X-ışını toz kırınımı

X-ışını toz kırınımı, rasgele düzenlenmiş toz örneklerden saçılan monokromatik x-ışınından, x-ışını kırınım açısı ve şiddeti ölçümü ile malzemenin kristal yapısını belirlemede kullanılan bir yöntemdir. Bu kırınım işleminde, kristali oluşturan atomlardaki elektronlar, gelen x-ışını ile titreşir ve x-ışını esnek saçılmaya uğrar. Kristal örnekten alınan kırınım deseni, örneğin her kristal türü için özeldir. Grafit ile elmasın ikisi de karbon atomlarından yapılmasına rağmen, grafitin kırınım deseni ile elmasın kırınım deseni birbirinden farklıdır.

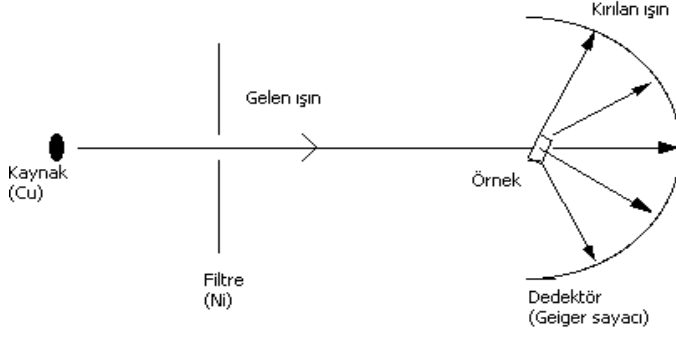
X-ışını toz kırınım deseni, malzemenin kristal sistemi, uzay grubu simetrisi, birim hücre parametreleri hakkında bilgi içerdiği için, x-ışını toz kırınımı ile nicel ve nitel faz analizi yapılabilir.

X-ışınları kırınımı, kırınım deseninden kristal yapıyı belirleme kullanılan en yaygın yöntemdir. X-ışını kırınımı;

- Malzemenin içerdiği fazları belirlemede,
- Nicel ve nitel faz analizinde,
- Sıcaklık, basınç gibi fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde,
- Tanecik boyutunu belirlemede,
- Örgü sabitlerini bulmada kullanılır.

7.1.3 Toz kırınım metresi

Kırınım metre, x-ışını kaynağı, gonyometre, ışınım dedektörü ve denetim birim ile veri işlemciden oluşur.



Şekil 7.2 x-ışını toz kırınım metre şematiği
(<http://materials.binghamton.edu/labs/xray/xray.html>)

X-ışını ışınım kaynakları genelde vakum tüpleridir. Bu vakum tüpleri, ısınan elektronların katottan saçılması ve yüksek elektrik alan altında anoda şiddetli çarpması esasına dayanır. Üretilen x-ışınlarının dalgaboyu, anot olarak kullanılan metal türüne bağlıdır. Örnek analizi için uygun anot seçilmelidir. Genelde, üretilen x-ışını, geniş dalgaboyu spektrumuna sahiptir.

Gonyometre, açı tarama cihazıdır. X-ışını ile örnek yüzeyi arasındaki ve örnek yüzeyi ile dedektör arasındaki iki açıyı ayarlamak için kullanılır. Gonyometre, belirli x-ışını seçmek için filtre veya monokromatöre sahiptir. Ayrıca, örnek ısıtma ve soğutma ekipmanlarına sahiptir.

Sayma aygıtları, dedektör ve hesaplama aygıtlarından oluşur. Önce, saçılan x-ışınlarının şiddetini elektrik sinyaline dönüştürür; sonra, alınan sinyalleri kırınım şiddeti değerlerine dönüştürür. Sayaç olarak, orantılı sayaç ve sintilasyon sayacı genellikle dedektör olarak kullanılır.

Denetim birimi ve veri işlemci, gonyometre açısının kontrolü için, kırınım şiddetini kaydetmek için ve veri işleme için kullanılır.

Verilen örnek için kırınım ölçümleri yapmadan önce şu değişkenler önceden belirlenmelidir: anot tipi, x-ışını vakum tüpü için elektrik akımı ve voltaj, tarama hızı ve gonyometre menzili, zaman sabiti. Organik maddeler ve polimerler için genellikle bakır anot kullanılır.

Toz halindeki örnek, alüminyum veya cam tutaçta hazırlanır. Toz kristal örneklerin yönelimi rasgeledir. Örnek, ince toz haline öğütülür. Bu öğütme yöntemi, bazen örneğin fiziksel özellikleri yüzünden elverişsiz olabilir. Öğütme işlemi, örneğin kristallliğini etkileyebilir. Örnek ile standart malzemelerin x-ışını kırınım desenleri karşılaştırılarak örneğin kimliği tespit edilebilir. İki x-ışını kırınım deseninin karşılaştırılmasında, kırınım piklerinin şiddet oranı ve düzlemler arası aralık d 'ye bakılır. Şiddet oranı, belirli kırınım açısının pik şiddetinin, standart pik şiddetine oranıyla tanımlanır. Kırınım açısı 2θ malzeme tespitinde temel olarak kullanılır. Örnek ve referans malzemenin kırınım ölçümleri için aynı dalgaboylu ışın kullanılır. Sıradan organik maddeler için kırınım ölçümlerinde tarama açısı menzili 5^0 ve 40^0 arasında kabul edilir. Elde edilen x-ışını kırınım desenlerinde, örnek ile standart malzeme aynı kırınım açısında (2θ), aynı pik şiddetini veriyorsa örnek kimliği teyit edilmiş olur.

7.1.4 X-ışını tek kristal kırınımı

X-ışını tek kristal kırınım, molekülün detaylı yapısını elde etmek için en genel deneysel yöntemdir.

X-ışını kırınımı, x-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi almak için kullanılan en yaygın deneysel yöntemdir. Tek kristal x-ışını kırınımı, kristale zarar vermeden yapısı hakkında bilgi veren analitik bir yöntemdir.

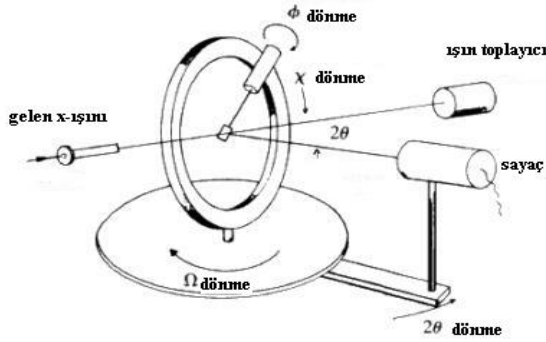
X-ışınları kırınım deseninden,

- Bir katıdaki düzlemler arası mesafe
- Tek kristalin veya taneciğin yönelimi
- Bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı
- Tanecik boyutu ve şekli hakkında bilgi verilebilir.

X-ışını kırınım metresi 3 temel öğeden oluşur: x-ışını tüpü, örnek tutacı ve x-ışını dedektörü. X-ışınları, katot ışın tüpünde oluşur. Elektronları üretmek için filamanın ısınır. Gerilim uygulanmasıyla elektronlar hedefe doğru hızlandırılır ve hedef malzemeye çarpar. Elektronlar, hedef malzemenin iç kabuğundaki elektronları yerinden

çıkartacak enerjiye sahip olduğunda, x-ışını spektrumu oluşur. Bu x-ışınları düzenlenip örneğe gönderilir. Bragg eşitliğine uygun olarak, gelen ışın örneğe çarptığında girişim oluşur. Dedektör kaydedicisi x-ışınları sinyallerini sinyal dönüştürücü ile hesaplayıp yazıcı veya bilgisayar monitörüne gönderir.

Tek kristal kırınım metre 3 veya 4-çember gonyometre kullanır. Bu çemberler, kristal örgü, gelen ışın ve dedektör arasındaki ilişkiyi tanımlayan dört açıyla (2θ , χ , ϕ , Ω) ilgilidir.



Şekil 7.3 4-çember kırınım metre (serc.carleton.edu/.../IUCrimg69.v2.gif)

Örnekler, ince cam tele monte edilip gonyometre kafasına yerleştirilir. X,Y,Z dik açılı yönlerinin ayarlanmasıyla x-ışını sınırları içinde kristalin ortalanmasını sağlar. X-ışınları, kolimatörden çıkıp kristale yönelir. Kristale gelen x-ışınları kırınıma uğrar. Yansıyan ışınlar, anlaşılabilir açılardan dolayı dedektör tarafından sayılmaz. Doğru yönde kırılan ışınlar, dedektör tarafından toplanır.

7.1.5 Arıtım programı: FullProf

FullProf programı, 2θ kırınım açısının sabit ya da değişken aralıklarla toplanmış nötron ya da x-ışını kırınım verilerinin Rietveld arıtımı için geliştirilmiştir (Rodriguez and Carjaval 1997). Ayrıca bu program ile tek kristal yapı arıtımı da yapmak mümkündür.

Rietveld arıtımının temel amacı, değişik arıtılabilir parametreleri kullanarak, en küçük kareler yöntemi ile gözlenen ve hesaplanan toz kırınım deseninin ağırlıklı toplam kareleri arasındaki farkı en küçük yapmaktır. Toz kırınım deseninde rasgele seçilen bir i noktasındaki y_i şiddetine, çok sayıda Bragg yansıması katkıda bulunur. Hesaplanan y_i^{hes}

şiddetleri, yapı faktörünün mutlak değerinin karesinin komşu Bragg yansımalarından gelen katkı üzerinden alınan toplamı ve taban şiddeti ile tanımlanır. Bu tanıma göre hesaplanan y_i^{hes} şiddeti:

$$y_i^{\text{hes}} = S \cdot \sum_{\text{hkl}} L_{\text{hkl}} \cdot A_{\text{hkl}} \cdot P_{\text{hkl}} \cdot |F_{\text{hkl}}|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_{\text{hkl}}) + y_i^{\text{b}} \quad (7.2)$$

formülü ile hesaplanır.

S: skala faktörü

hkl: Bragg yansıması için Miller indisleri

I_{hkl} : $L_{\text{hkl}} \cdot A_{\text{hkl}} \cdot |F_{\text{hkl}}|^2$: şiddet

L_{hkl} : Lorentz, kutuplanma ve çok katlılık faktörü

A_{hkl} : soğurma katsayısı

P_{hkl} : tercihli yönelim katsayısı

F_{hkl} : (hkl) Bragg yansıması için yapı faktörü

φ : yansıma profil fonksiyonu

y_i^{b} : taban sayımı

dır. Rietveld arıtımındaki değişkenleri, yapısal değişkenler, profil değişkenleri ve taban sayımı olarak ayırabiliriz. Yapısal değişkenler Bragg yansıma şiddetlerini etkiler. Profil değişkenleri kırınım metre ve örnekten gelen katılardır. Herhangi bir yansımanın tüm yansımaları kadar y_i^{b} taban sayımı yansımaları da hesaba katılmalıdır. Taban sayımı yansımaları, kırınım metreden ve örnekten kaynaklanan periyodik olmayan rasgele oluşan şiddetler olup, ölçüm tekrarlandığında aynı konumda oluşmayan şiddet değerleridir.

Yansıma profil fonksiyonu φ , hem kırınım metreden hem de örnekten gelen etkileri içermektedir. Bragg yansımaları için uygun fonksiyonlardan ikisi aşağıda verilmiştir.

$$\frac{C_0^{1/2}}{H_{\text{hkl}} \pi^{1/2}} \exp\left(\frac{-C_0 (2\theta_i - 2\theta_{\text{hkl}})^2}{H_{\text{hkl}}^2}\right) \quad \text{Gauss tipi} \quad (7.3)$$

$$\frac{C_i^{1/2}}{H_{\text{hkl}} \pi} \frac{1}{\left(1 + C_i \frac{(2\theta_i - 2\theta_{\text{hkl}})^2}{H_{\text{hkl}}^2}\right)} \quad \text{Lorentz tipi} \quad (7.4)$$

Bu fonksiyonlarda:

$$C_0 = 4 \ln 2 \quad (7.5)$$

$$C_i = 4 \quad (7.6)$$

$$H_{hkl}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (7.7)$$

dır. H_{hkl} , bir yansımanın yarı şiddet değerindeki genişliği olarak tanımlanır. U,V ve W arıtılabilir değişkenlerdir. Gözlenen ve hesaplanan toz deseni ağırlıklı ortalamaları arasındaki fark, en küçük kareler yöntemi ile değişkenleri en küçük yaparak bulunur. En küçük kareler yönteminde:

$$S_y = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i^{göz} - y_i^{hes})^2}{y_i^{göz}} \quad S_y = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i^{göz} - y_i^{hes})^2}{y_i^{göz}} \quad (7.8)$$

dir. Burada,

$y_i^{göz}$: i.inci adımda gözlenen şiddet

y_i^{hes} : i.inci adımda hesaplanan şiddet

N : toz kırınım desenindeki veri sayısı

dır. Rietveld arıtım yönteminde güvenilirliğin sağlanması, gözlenen ve hesaplanan şiddet arasındaki uyumun en iyi hale getirilmesi ile sağlanır. Arıtma tamamlandığı zaman uyumun sağlanıp sağlanmadığının anlaşılması için, her bir döngüde belirtilmesi gereken bazı göstergelere ihtiyaç vardır. Bu göstergeler:

$$R_F = \frac{\sum \left| (I_{hkl}^{göz})^{1/2} - (I_{hkl}^{hes})^{1/2} \right|}{\sum (I_{hkl}^{göz})^{1/2}} \quad \text{R-Yapı Faktörü} \quad (7.9)$$

$$R_B = \frac{\sum \left| (I_{hkl}^{göz}) - (I_{hkl}^{hes}) \right|}{\sum (I_{hkl}^{göz})} \quad \text{R-Bragg Faktörü} \quad (7.10)$$

$$R_P = \frac{\sum \left| (y_i^{göz}) - (y_i^{hes}) \right|}{\sum (y_i^{göz})} \quad \text{R-Desen Faktörü} \quad (7.11)$$

$$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum w_i \left((y_i^{göz}) - (y_i^{hes}) \right)^2}{\sum w_i (y_i^{göz})^2} \right\}^{1/2} \quad \text{R-Ağırlık Desen Faktörü} \quad (7.12)$$

En küçük kareler yönteminde deneysel olarak elde edilen değerler, denklem (7.2)'de kullanılarak denklem (7.8)'i en küçük yapan değişkenleri (S , I_{hkl} , $2\theta_{hkl}$, U, V, W) bulunur. Böylece toz kırınım desenindeki yansıma şiddetleri (I_{hkl}) ve konumları ($2\theta_{hkl}$) bulunmuş olur. Bu analizler ile, birim hücre parametreleri de duyarlı olarak artırılmış olurlar (Rodriguez and Carjaval 1997).

8. X-IŞINI KIRINIM ÖLÇÜMLERİ VE SONUÇLARI

Bu bölümde, ark plazma yöntemiyle üretilen toz karbon nanotüplerin x-ışını kırınımı ile karakterizasyonu incelenmiştir.

Bilkent Üniversitesi'nde üretilen toz nanotüplerden, ark plazma tüpünün giriş (CDNT1), orta (CDNT2) ve çıkış (CDNT3) bölgelerinden örnekler alınarak incelenmiştir.



Şekil 8.1 X-Işını Kırınım Sistemi Rigaku D/Max- 2200/PC

Williamson-Hall yöntemine göre

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 2 \varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{L}$$

λ : x-ışını dalga boyu ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54051 \text{ \AA}$)

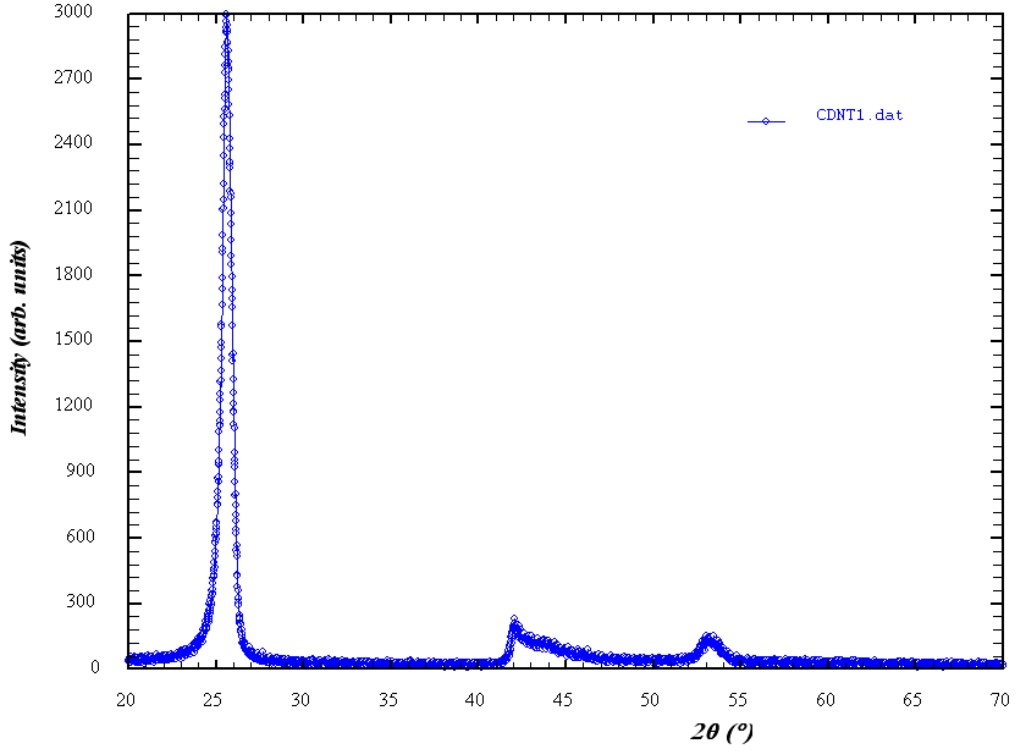
θ : Kırınım açısı

β : Yarı-genişlik (Radyan)

ε : Örgü zorlanması (Lattice Strain)

L : Tanecik büyüklüğü

CDNT1 için:



Şekil 8.2 Ark plazma tüpünün girişinden alınan toz nanotüplerin (CDNT1), x-ışını toz kırınım deseni

1.pik:

$$I=2995.8$$

$$2\theta = 25.49146^\circ$$

$$\theta = 12.74573^\circ$$

$$\beta_1 = 0.96882 \text{ Radyan}$$

$$\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$$

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 0.61339, \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.14321$$

2.pik.

$$I=234.20$$

$$2\theta = 42.07657^\circ$$

$$\theta = 21.03835^\circ$$

$$\beta_2 = 3.96336 \text{ Radyan}$$

$$\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$$

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 0.79282, \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.23304$$

3.pik:

$$I=163.87$$

$$2\theta = 52.97076^\circ$$

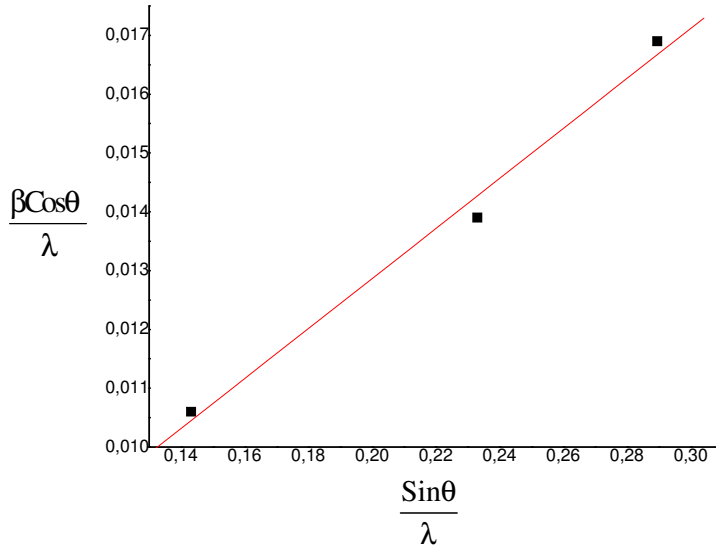
$$\theta = 26.48538^\circ$$

$$\beta_3 = 1.67342 \text{ Radyan}$$

$$\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$$

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 0.97226, \quad \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.28949$$

Buna göre;



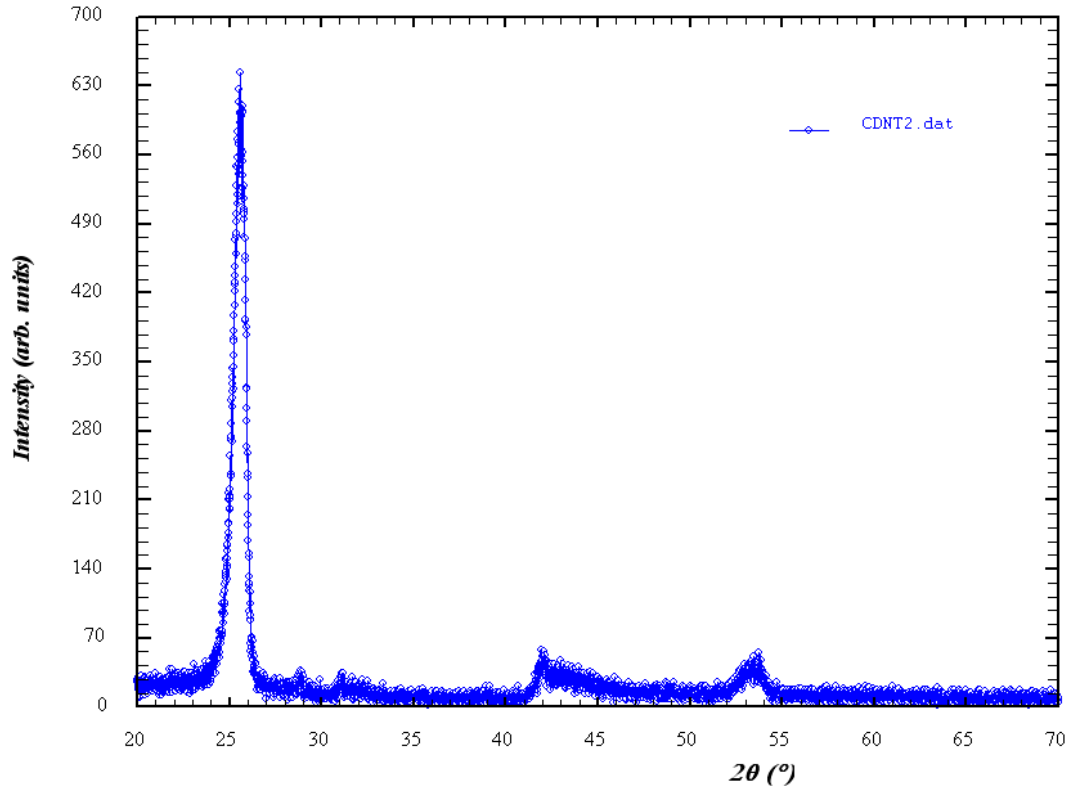
Şekil 8.3 Ark plazma tüpünün girişinden alınan toz nanotüpler (CDNT1) için

hesaplanan $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} / \frac{\sin \theta}{\lambda}$ grafiği

$$\frac{1}{L} = 0.00437, \quad L = 211.4 \text{ \AA} = 21.14 \text{ nm}$$

$$\tan \theta = \frac{2\varepsilon}{\lambda} = 0.04248, \quad \varepsilon = \frac{\lambda \cdot \tan \theta}{2} \quad \varepsilon = 0.0327$$

CDNT2 için:



Şekil 8.4 Ark plazma tüpünün ortasından alınan toz nanotüplerin (CDNT2), x-ışını toz kırınım deseni

1.pik:

$$I=649.07$$

$$2\theta = 25.46875^\circ$$

$$\theta = 12.733925^\circ$$

$$\beta_1 = 0.55803 \text{ Radyan}$$

$$\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$$

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 0.3533, \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.1430$$

2.pik.

$$I=58,524$$

$$2\theta = 41.94025^\circ$$

$$\theta = 20.970125^\circ$$

$$\beta_2 = 1.09 \text{ Radyan}$$

$$\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$$

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 0.6614, \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.232$$

3.pik:

$$I=60.280$$

$$2\theta = 53.64956^\circ$$

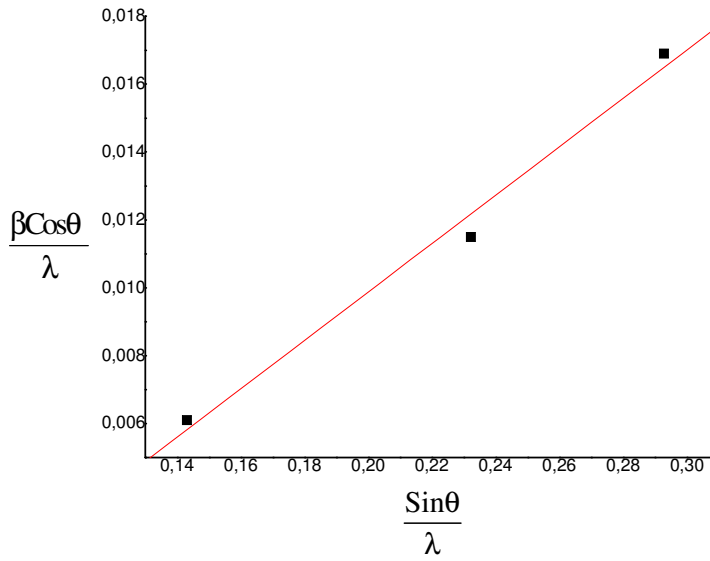
$$\theta = 26.82478^\circ$$

$$\beta_3 = 1.67411 \text{ Radyan}$$

$$\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$$

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 0.9696, \quad \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.2928$$

Buna göre;



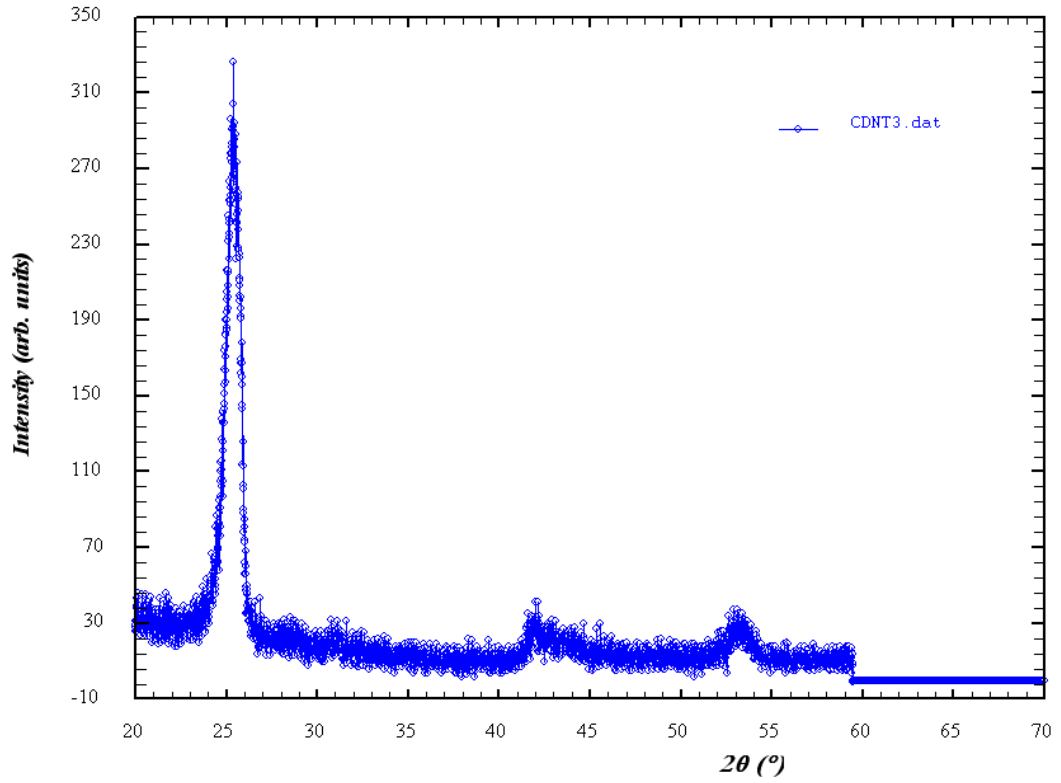
Şekil 8.5 Ark plazma tüpünün ortasından alınan toz nanotüpler (CDNT2) için

hesaplanan $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} / \frac{\sin \theta}{\lambda}$ grafiği

$$\frac{1}{L} = 0.00437, \quad L = 228.8 \text{ \AA} = 22.88 \text{ nm}$$

$$\tan \theta = \frac{2\varepsilon}{\lambda} = 0.07127, \quad \varepsilon = \frac{\lambda \cdot \tan \theta}{2} \quad \varepsilon = 0.0548$$

CDNT3 için:



Şekil 8.6 Ark plazma tüpünün çıkışından alınan toz nanotüplerin (CDNT3), x-ışını toz kırınım deseni

1.pik:

$$I=328.32$$

$$2\theta = 25.22723^\circ$$

$$\theta = 12.613615^\circ$$

$$\beta_1 = 0.96882 \text{ Radyan}$$

$$\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$$

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 0.6444, \quad \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.1417$$

2.pik.

$$I=41.402$$

$$2\theta = 41.96019^\circ$$

$$\theta = 20.98^\circ$$

$$\beta_2 = 1.26 \text{ Radyan}$$

$$\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$$

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 0.7687, \quad \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.2324$$

3.pik:

$$I=37.745$$

$$2\theta = 53.06301^\circ$$

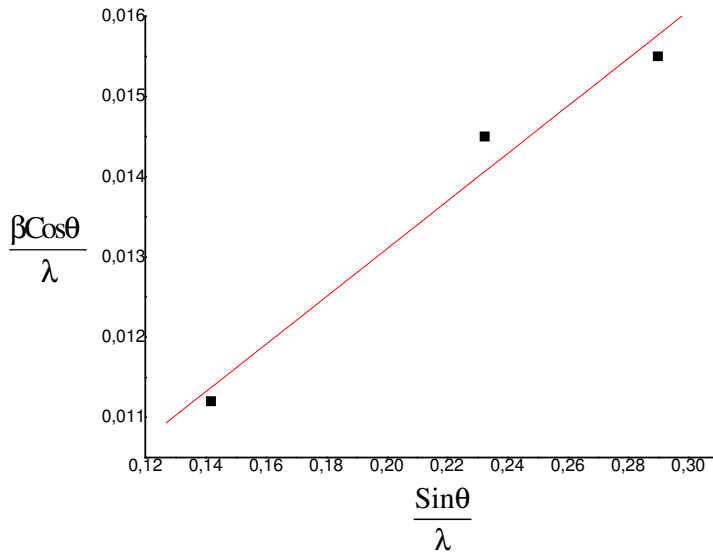
$$\theta = 26.53^\circ$$

$$\beta_3 = 1.53 \text{ Radyan}$$

$$\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$$

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 0.893, \quad \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.2899$$

Buna göre;



Şekil 8.7 Ark plazma tüpünün çıkışından alınan toz nanotüpler (CDNT3) için

hesaplanan $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} / \frac{\sin \theta}{\lambda}$ grafiği

$$\frac{1}{L} = 0.00716, \quad L = 139.6 \text{ \AA} = 13.96 \text{ nm}$$

$$\tan \theta = \frac{2\varepsilon}{\lambda} = 0.02968, \quad \varepsilon = \frac{\lambda \cdot \tan \theta}{2} \quad \varepsilon = 0.0228$$

9. TARTIŞMA VE SONUÇ

Ark plazma tütünün giriş, orta ve çıkış bölgelerinden alınan nanotüp örnekleri ayrı ayrı incelenmiştir. Buna göre, girişten alınan örneğin parçacık boyutu $211.4 \text{ \AA} = 21.14 \text{ nm}$, örgü zorlanması 0.0327; ortadan alınan örneğin parçacık boyutu $228.8 \text{ \AA} = 22.88 \text{ nm}$, örgü zorlanması 0.0548 ve çıkıştan alınan örneğin parçacık boyutu $139.6 \text{ \AA} = 13.96 \text{ nm}$, örgü zorlanması 0.0228 hesaplanmıştır. Çalışmalarımız gösterdiği, ark plazma yönteminde verim, en fazla ark plazma tütünün ortasında elde edilmektedir. Isısal kimyasal buhar depolama yönteminde ise, pek çok parametre nanotüp kalınlığını ve verimi etkilemektedir. Büyüme koşullarını değiştirilerek tüp yoğunluğunun hangi parametrelerden etkilendiği bulunmaya çalışılmıştır. Çizelge 9.1’de tavlama süresi, büyüme sıcaklığında hidrojen altında indirgenme süresi, büyüme sıcaklığı, katalizör kalınlığına göre değişimler verilmiştir. Katalizör film kalınlığına göre; ince filmle tek duvarlı ardışık nanotüpler, kalın filmle çok duvarlı karmaşık nanotüpler büyümektedir. Karbon kaynağı gaza göre; metanla düşük verimli ardışık nanotüpler, etanolle yüksek verimli karmaşık nanotüpler büyümektedir. Kullanılan katalizöre göre, demir nitratla yüksek verim, ferritinle düşük verim elde edilmiştir. Aktivasyon önkoşulu olan katalizör tavlama süresine göre; kısa tavlama yüksek verim, uzun tavlama düşük verim sağlamıştır. Katalizör indirgeme süresinde; kısa süre yüksek verim, uzun süre düşük verim sağlamıştır.

Çizelge 9.1 Tüp yoğunluğunu etkileyen büyüme parametreleri

	0-550°C tavlama süresi : 5dk, 550-900 °C N ₂ 900 °C’de 8dk H ₂	0-550°C tavlama süresi : 30dk, 550-900 °C N ₂ 900 °C’de 8dk H ₂	0-550°C tavlama süresi : 90dk, 550-900 °C N ₂ 900 °C’de 8dk H ₂
2A	0.L	0.L	0.L
5A	5 kohm	10-16 kohm	20 kohm
10A	0.L	1-13 Mohm	0.L
20A	7 kohm	9 kohm	20 kohm
26A	6 kohm	13 kohm	11 kohm

Çizelge 9.1 Tüp yoğunluğunu etkileyen büyüme parametreleri (devam)

	0-550°C tavlama süresi :30dk, 550-900 °C O ₂ 900 °C'de 0dk H ₂	0-550°C tavlama süresi :30dk, 550-900 °C O ₂ 900 °C'de 10dk H ₂	0-550°C tavlama süresi :30dk, 550-900 °C O ₂ 900 °C'de 30dk H ₂
2A	20 kohm	0.L	0.L
5A	20 kohm	1.8 Mohm	0.L
10A	20 kohm	0.4 Mohm	0.L-1.3 Mohm
20A	30-40 kohm	70 kohm	40 kohm

	0-550°C tavlama süresi : 30dk, 550-900 °C N ₂ 900 °C'de 10dk H ₂
2A	0.8 Mohm
5A	14 kohm
10A	150-200 kohm
20A	0.L

	0-550°C tavlama süresi : 30dk, 550-900 °C N ₂ 900 °C'de 10dk H ₂ H ₂ 4 kat
5A	22 kohm
10A	82 kohm

	0-550°C tavlama süresi : 5dk, 550-900 °C N ₂ 900 °C'de 8dk H ₂ Büyüme sıcaklığı:900 °C	0-550°C tavlama süresi : 5dk, 550-900 °C N ₂ 900 °C'de 8dk H ₂ Büyüme sıcaklığı:950 °C	0-550°C tavlama süresi : 5dk, 550-900 °C N ₂ 900 °C'de 8dk H ₂ Büyüme sıcaklığı:1000 °C
20A	15 kohm	2500 kohm	500 kohm
120A	10 kohm	1500 kohm	247 kohm

Taşıyıcı gaz olarak H₂/N₂ karışımı, sisteme gönderilmiştir. Hidrojenin, karbon kaynağı gazın karbon ve hidrojene ayrışmasında da etkisi vardır. Hiç H₂ göndermeyip, taşıyıcı gaz olarak sadece azot kullanıldığında, KNT büyümesi gözlenmemiştir. Buradan, azotun karbon kaynağı gazın ayrışmasında bir etkisi olmadığı sonucuna ulaşılmıştır (Jung *et al.* 2001). Yüksek hızda H₂ gönderildiğinde de KNT büyümesinde yüksek verim elde edilememiştir. Bu sonuçlardan hidrojenin, KNT büyümesi üzerinde önemli rol oynadığı görülmektedir. En yüksek verim, H₂ hızının 0.05 lpm olduğu durumda elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Anonymous.2007 Carbon nanotubes at Cambridge, Web sitesi: <http://www-g.eng.cam.ac.uk/cnt/> Erişim Tarihi:08.10.2007.
- Anonymous.2007 Functionalised carbon nanotubes as therapeutic vectors, Web sitesi: http://www-ibmc.u-strasbg.fr/ict/images/SWNT_MWNT.jpg. Erişim Tarihi: 19.09.2007.
- Anonymous.2007 Geochemical Instrumentation and Analysis, Single x-ray diffraction, Web sitesi: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SXD.html Erişim tarihi: 22.08.2007.
- Anonymous.2007 Nanofabrication Lab., Web sitesi: <http://www.ces.clemson.edu> Erişim Tarihi: 20.08.2007.
- Berber, S., Kwon, Y.K. and Tomonek, D. 2000. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physics Rev. Letter*, 84, 4613-4616.
- Bethune, D. S., Kiang, C. H., Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez J. and Beyers, R.1993. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363, 605
- Cao, A., Xu, C., Liang, J., Wu, D. and Wei, B. 2001. X ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 344,13-17.
- Chui, C.C., Tsai, T.Y., Tai, N.H. and Lee, C.Y. 2006. Synthesis of ultra long vertically aligned carbon nanotubes using the rapid heating and cooling system in the thermal chemical vapor deposition process. *Surface&Coating Technology*, 200, 3215-2319.
- Daenen, M., Fouw, R.D., Hamers, B., Janssen, P.G.A., Schouteden, K. and Veld, M.A.J. 2003. The wondrous world of carbon nanotubes.
- Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. and Saito, R. 1998. Physical properties of carbon nanotubes, World Scientific Publishing Company.
- Ebbesen, T.W. 1997. Carbon nanotubes preparation and properties, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Endo, M., Iijima, S. and Dresselhaus, M.S., 1996. Carbon nanotubes, Pergamon, Oxford. Dresselhaus, MS., Dresselhaus, G., Avouris, P. 2001. Carbon nanotubes, Synthesis, Structure, Properties, and Applications, Springer Berlin / Heidelberg.
- Harris, P.J.F. 1999. Carbon nanotubes and related structures, Cambridge, UK: Cambridge University press.
- Hone, J., Llaguno, M.C., Biercuk, M.J., Johnson, A.T., Batlogg, B., Benes, Z. and Fischer, J.E. 2002. Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. *Applied Physics, A Mater*, 74, 339-343.
- Hone, J. 2004. Carbon nanotubes: Thermal properties. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, DOI: 10.1081/E-ENN 120009128. Columbia University, NewYork.
- Hone, J., Whitney, M. and Zettle, A. 1999. *Synthetic metals*, 103, 2498.
- Hone, J., Llaguno, M.C., Nemes, N.M., Johnson, A.T., Fischer, J.E., Walters, D.A., Casavant, M.J., Schmidt, J. and Smalley, R.E. 2000. Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films. *Applied Physics Letter*, 77, 666-668.

- Iijima, S. 1991. *Nature*, 354(56), 391.
- Junc, M., Eun, K.Y., Lee, J.K., Baik, Y.J., Lee, K.R. and Park, J.W. 2001. Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 10, 1235-1240.
- Kim, P., Shi, L., Majumdar, A. and McEuen, P.L. 2001. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physics Rev. Letter*. 872I, art. No. 215502.
- Paradise, M. and Goswami, T. 2007. Carbon nanotubes- Production and industrial applications, *Science Direct, Material and Design*, 28, 1477–1489.
- Salvetat, J.P., Bonard, J.M., Thomson, N.H., Kulik, A.J., Forro, L., Benoit, W. and Zuppiroli, L. 1999. Mechanical properties of carbon nanotubes, *Applied Physics A Material Science & Processing*, Springer-Verlag New York.
- Treacy, M.M.J., Ebbesen, T.W. and Gibson, J.M. 1996. *Nature* 381, 678.
- Wong, E.W., Sheehan, P.E. and Lieber, C.M. 1997. *Science* 277, 1971.
- Yakobson, B.I. and Smalley, R.E. 1997. Schematics of a laser ablation set-up. *American Scientist* 85, 324.
- Yi, W., Lu, L., Zhang, D.L., Pan, Z.W. and Xie, S.S. 1999. Linear specific heat of carbon nanotubes. *Physics Rev., B*, 59, R9015-R9018.
- Zhu, J., Peng, H., Rodriguez-Macias, F., Margrave, J. L., Khabashesku, V. N., Imam, A., Lozano, K. and Barrera, E.V. 2004 Reinforcing of Epoxy Polymer Composites Through Integration of Functionalized Nanotubes. *Advanced Functional Materials*, 263,8

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Irmak ÖZGÜR

Doğum Yeri: Ankara

Doğum Tarihi: 16.06.1981

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Başkent Lisesi (1999)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği
Bölümü (2005)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik
Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2005-Mart 2008)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Bilkent Üniversitesi EEM Tübitak Projesi (2006-2007)

FiberLAST Fiber Lazer Sistemleri ve Teknolojileri San. Ve Tic. Ltd.Şti (2007-)