

BN Nano Tüplerin Kimyasal Buhar Depolama Yöntemi İle Sentezlenmesi

Mehtap Erik

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Fizik Anabilim Dalı

Ağustos 2010

Chemical Vapour Deposition Synthesis of BN Nanotubes

Mehtap Erik

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Physics

August 2010

BN Nano Tüplerin Kimyasal Buhar Depolama Yöntemi İle Sentezlenmesi

Mehtap Erik

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Fizik Anabilim Dalı  
Katı Hal Fiziği Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. M. Selami Kılıçkaya

Ağustos 2010

## ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Mehtap Erik'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "BN Nano Tüplerin Kimyasal Buhar Depolama Yöntemi İle Sentezlenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman :** Prof. M. Selami Kılıçkaya

**Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye :** Prof. M. Selami KILIÇKAYA

**Üye :** Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

**Üye :** Yrd. Doç. Dr. Ömer ÖZBAŞ

**Üye :** Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE

**Üye :** Yrd. Doç. Dr. Ali ÇETİN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .....  
tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü



## ÖZET

Bor nitrür (BN) berilyum (p-tipi) ve silikon (n-tipi) ile kolay depolanabilme, yüksek sıcaklıkta kararlılık, üstün mekaniksel gücü ile kullanım dayanıklılığı, yüksek termal iletkenlik ve düşük yoğunluk gibi eşsiz özelliklerinden dolayı III–V grup bileşikleri arasında en ilginçidir. Bu, materyal birçok uygulamada karbon ilişkili materyaller için iyi bir alternatif olarak göze çarpmaktadır. BN, sadece sıkı formulu bir bileşik olmayıp termal iletimi, mekanik özellikleri, elektrik ve optik özellikleri de mükemmeldir ve negatif elektrik özelliği karbonlara benzer. Buna ek olarak, karbon nano tüp hem yarı iletkenlik hem iletkenlik özelliği gösterir fakat BN nano tüp gelecekte uygulaması ve gelişmesi en uygun olan bir yarı iletken gibi davranır.

Bu çalışmada (TH-CVD) sırasıyla B ve N kaynakları olarak tepkime odasına azot gazını verip 60°C’de trimetilen boratı buharlaştırarak BN nano tüpü sentezlenmesi hedeflenmiştir. 434 kodlu paslanmaz çeliğin 1mm’lik gözeneklerle tel iskeleye dolanarak sarılması sağlanmıştır. Bu tel iskele daha sonra TH-CVD tepkime odasının ortasına yerleştirilmiş ve Cr, Fe ve Mo içeren paslanmaz çelik, bobin yüzeyi üzerinde BN nano tüpün büyümesinde rol oynamıştır.

Üretilen BN nano tüp SEM (taramalı elektron mikroskobu), HR-TEM (yüksek çözünürlüklü alan emisyonu iletim elektron mikroskobu), TF-XRD (ince film X-ışın difraktometre), FTIR (Fourier kızılötesi dönüşüm) cihazları ile karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** BN Nano Tüp, CVD (Chemical Vapour Deposition), BN Nano Tüp ile TH-CVD (Thermal-Heating Chemical Vapour Deposition )

## SUMMARY

Boron nitride (BN) is one of the most interesting III–V group compounds due to its unique properties, such as low density, high thermal conductivity, excellent mechanical strength wear resistance, stability at high temperatures, and possibility of easily doping with silicon (n-type) and beryllium (p-type). Thus, the material appears as a good alternative for carbon-related materials in several applications. BN cannot only form hardy compound but also have excellent optical, electrical, thermal conduction and mechanical properties since the negative electricity property similarity to carbons. In addition, carbon nanotube demonstrates both conducting and semiconducting property but BN nanotube behaves as a semiconductor which is more convenient to component development and application in the future.

In this study, thermal-heating chemical vapor deposition (TH-CVD) was used to synthesize the BN nanotube by vaporizing trimethyl borate at 60°C and providing nitrogen gas to the reaction chamber as the source of B and N, respectively. 434 coded stainless steel was coiled as entangled wire scaffold with pore size of 1 mm. This wire scaffold, thereafter, placed in the middle part of TH-CVD reaction chamber. Cr, Fe, Mo contained in the stainless steel would serve as the catalysts to provide in situ growth of BN nanotube on the coil surface.

The produced BN nanotube was characterized by scanning electron microscope (SEM), high-resolution field-emission transmitted electron microscope (HRTEM), thinfilm X-ray diffractometer (TF-XRD) and Fourier transformation infrared (FTIR).

**Keywords:** Boron Nitride Nano Tube, CVD (Chemical Vapour Deposition), TH-CVD (Thermal-Heating Chemical Vapour Deposition ) with BN Nano Tube

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde beni yönlendiren, bilimsel katkılarını ve tecrübelerini esirgemeyen tez hocam Sayın Prof. M. Selami KILIÇKAYA'ya en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin deneysel araştırma aşamasında iki yıllık süreçte bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Derya PEKER'e gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Lisansüstü eğitim sürecinin başından sonuna kadar maddi ve manevi kahrımı çeken sevgili arkadaşım, yoldaşım İlhan GÜLCAN'a ve çok değerli arkadaşımız Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümünde yüksek lisans öğrencisi olan İbrahim MIZRAK'a gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde hiç şüphesiz ki en büyük emeği ve katkısı olan; çok değerli annem ve babama, ayrıca tüm sevdiklerime canı gönülden teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii

## İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ.....	1
1. 1 NANO TEKNOLOJİ VE NANO TEKNOLOJİNİN AMAÇLARI.....	3
1. 2 NANO TEKNOLOJİNİN KULLANIM ALANLARI.....	5
1. 3 DÜNYA'DA NANO TEKNOLOJİ KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	7
1. 4 BAZI NANO TEKNOLOJİK BULUŞLAR.....	8
1. 5 NANO TEKNOLOJİNİN TARİHİ.....	9
1. 6 TÜRKİYE'DEKİ NANO TEKNOLOJİ ÇALIŞMALARI.....	11
2. NANO YAPILAR.....	14
3. KARBON NANO TÜPLER.....	19
3. 1 KARBON NANO TÜPLERİN TARİHİ GELİŞİMİ.....	19
3. 2 KARBON NANO TÜPLERİN YAPISI.....	20
3. 3 KARBON NANO TÜPLERİ ELDE ETME YÖNTEMLERİ.....	22
3. 3. 1 Ark Buharlaştırma Yöntemi.....	23
3. 3. 2 Lazer Buharlaştırma Yöntemi.....	24
3. 3. 3 Mekanik Öğütme.....	25
3. 3. 4 Diğer Yöntemler.....	25
3. 4 KARBON NANO TÜPLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	26
3. 4. 1 Karbon Nano Tüplerin Optik Özellikleri.....	26
3. 4. 2 Karbon Nano Tüplerin Elektronik Özellikleri.....	27
3. 4. 3 Karbon Nano Tüplerin Mekanik Özellikleri.....	28

<b>4. BN NANO TÜPLER.....</b>	<b>29</b>
<b>4. 1 BOR ELEMENTİ .....</b>	<b>29</b>
<b>4. 2 BOR'UN TARİHÇESİ .....</b>	<b>30</b>
<b>4. 3 BOR'UN KİMYASI.....</b>	<b>32</b>
<b>4. 3. 1 Bor'un Kristal Yapısı .....</b>	<b>32</b>
<b>4. 4 BOR'UN KULLANIM ALANLARI.....</b>	<b>35</b>
<b>4. 5 BOR NİTRÜR.....</b>	<b>37</b>
<b>4. 6 NANO TÜP ÇEŞİTLERİ.....</b>	<b>37</b>
<b>4. 6. 1 Hegzagonal BN.....</b>	<b>37</b>
<b>4. 6. 2 Kübik BN (c-BN).....</b>	<b>39</b>
<b>4. 6. 3 BN'İN DİĞER POLİMORFİKLERİ.....</b>	<b>40</b>
<b>4. 7 BN NANO YAPILAR.....</b>	<b>40</b>
<b>4. 7. 1 BN Nano Tüpler .....</b>	<b>40</b>
<b>4. 7. 2 BN Nano Ağ'lar.....</b>	<b>41</b>
<b>4. 7. 3 Amorf BN.....</b>	<b>41</b>
<b>4. 8 BN NANO TÜPLER.....</b>	<b>41</b>
<b>4. 9 BN NANO TÜPLERİN YAPISI.....</b>	<b>42</b>
<b>4. 9. 1 Fiziksel Özellikleri .....</b>	<b>43</b>
<b>4. 9. 2 Termal Kararlılık .....</b>	<b>46</b>
<b>4. 9. 3 Kimyasal Kararlılık.....</b>	<b>47</b>
<b>5. CVD YÖNTEMİ (Chemical Vapour Deposition Kimyasal Buhar Depolama) .</b>	<b>47</b>
<b>5.1 PLAZMA ÇOĞALTMA İLE CVD YÖNTEMİ.....</b>	<b>48</b>
<b>5.2 TERMAL CVD .....</b>	<b>49</b>
<b>5.3 KATALİTİK ALKOL CVD .....</b>	<b>50</b>
<b>5.4 BUHAR FAZ BÜYÜTME .....</b>	<b>51</b>
<b>5.5 AERO-GEL DESTEKLİ CVD.....</b>	<b>51</b>
<b>6. NİTROJEN GAZI VE TRİMETİLEN BORAT'TAN BOR NİTRÜR NANO</b>	
<b>TÜPLERİN TERMAL-ISITMA CVD SENTEZİ .....</b>	<b>52</b>
<b>DENEYSEL ÇALIŞMA.....</b>	<b>52</b>
<b>6. 1 MATERYAL HAZIRLAMA.....</b>	<b>53</b>
<b>6. 2 MATERYAL ANALİZİ.....</b>	<b>54</b>
<b>6. 3 SONUÇLAR.....</b>	<b>55</b>

6. 3. 1 Farklı Sıcaklıklarda BN Formasyonunun Yüzey Morfolojisi .....	55
6. 3. 2 BN Nano Tüplerin XRD Karakteristikleri.....	59
6. 3. 3 BN Kristalinin Karakteristikleri .....	60
6. 3. 4 BN Nano Tüpün İletim Ve Elektronik Difraksiyonu .....	61
7. TARTIŞMA.....	65
7. 1 SONUÇ .....	67
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	68
KAYNAKLAR DİZİNİ (devam).....	69
KAYNAKLAR DİZİNİ (devam).....	70
KAYNAKLAR DİZİNİ (devam).....	71
KAYNAKLAR DİZİNİ (devam).....	72
KAYNAKLAR DİZİNİ (devam).....	73

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	Ard arda dizilmiş üç atomun temsili gösterimi .....3
1.2	Nano ölçekli bazı materyallerin karşılaştırmalı gösterimi .....4
2.1	Futbol topu şekilli “Bucky-Balls” tipi karbon nano tüp .....14
2.2	Grafin levha .....16
2.3	Grafin levhanın tüp şeklinde kıvrılması temsili gösterimi .....16
2.4	Zikzak, koltuk ve kiral nano tüp örnekleri .....17
2.5	Çok katmanlı nano tüp .....17
3.1	Koltuk tipi nano tüpler $n=m$ ve kiral açısı $30^\circ$ olduğunda oluşur .....21
3.2	Zig-zag nano tüpler $m$ ya da $n$ 'den biri sıfır ve kiral açısı $0^\circ$ olduğunda oluşur .....21
3.3	Kiral açısının $0^\circ$ - $30^\circ$ arasında değer aldığı diğer tüm nano tüpler kiral nano tüpler olarak adlandırılır .....22
3.4	Ark buharlaşma düzeneğinin şematik gösterimi . .....23
3.5	Bazı genel yüksek-dayanımlı malzemelerin çekme dayanımı .....28
4.1	Bor'un kristal yapısı .....32
4.2	$\alpha$ -BN .....42
4.3	Sfalerit BN .....43
4.4	w-BN .....43
5.1	Paralel tabakalı elektrot yapısıyla tipik bir plazma CVD aparatlarıyla kurulmuş şematik bir diagramı gösterimi .....48
5.2	Termal CVD aparatlarının şematik diyagramı . .....49
5.3	Deneysel aparatlar . . .....50
5.4	Buhar faz büyütme elemanlarının bir diyagramı .....51
6.1	TH-CVD cihazının tasarımı.....53
6.2. a	$800^\circ\text{C}$ 'de üretilen BN kristal şeklidir .....55
6.2. b	Levha yapılı BN morfolojisi .....55
6.3. a	$900^\circ\text{C}$ 'de BN kristali .....56
6.3. b	SEM görüntüsü .....56

### ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<b>6. 4. a</b>	1000°C’de BN kristali .....	57
<b>6. 4. b</b>	1100°C’de BN kristali .....	57
<b>6. 5</b>	1200°C’de üretilen BN nano tüplerin görünümü .....	58
<b>6. 5. a</b>	BN morfolojisinin birçok türü .....	58
<b>6. 5. b</b>	Boncuk dizimi görünümü .....	58
<b>6. 5. c</b>	Bambu tipi nano tüp .....	58
<b>6. 5. d</b>	Boncuğa benzer yapı .....	58
<b>6. 6. a</b>	1300°C’de BN kristallerinin morfolojisi .....	58
<b>6. 6. b</b>	Tüp dışarı doğru büyür ve bir façeta kristali formunda genişler .....	59
<b>6. 7. a</b>	1000°C’de üretilen BN nano tüpün TEM görüntüsü .....	61
<b>6. 7. b</b>	Örnek üzerindeki dört temiz halka ile bir temiz halka örneğini gösteren TEM görüntüsü .....	61
<b>6. 8. a</b>	İç çapı 35nm, dış çapı 150nm olan 1000°C’de üretilen MWBN nano tüp .....	62
<b>6. 8. b</b>	h-BN Difraksiyon örneği .....	62
<b>6. 9. a</b>	1200°C’de üretilen BN nano tüpün TEM görüntüsü .....	63
<b>6. 9. b</b>	Şekil 6.9.a’nin örgü görüntüsü .....	63
<b>6. 10. a</b>	BN nin bir çok türün SEM görüntüsü .....	64
<b>6. 10. b</b>	1200°C’de üretilen BN nano tüpler .....	64



**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b><u>Çizelge</u></b>		<b><u>Sayfa</u></b>
<b>4.1</b>	Bor'a ait diğer bazı önemli özellikler gösterilmiştir.....	30
<b>4.2</b>	BN, grafit ve elmasın oda sıcaklığındaki özelliklerinin karşılaştırılması. h-BN ve grafitin bazı özelliklerinin bazal düzlemler ( $\parallel$ ) ve normal düzlemlerle ( $\perp$ ) farklılıkları aşağıdaki tabloda verilmiştir .....	45
<b>4.3</b>	Katırlarla BN'nin reaktivitesi .....	46
<b>6.1</b>	BN Nano Tüplerin XRD Karakteristikleri .....	59
<b>6.2</b>	BN Kristalinin Karakteristikleri .....	60

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
Å	: Amstrong ( $10^{-10}$ m)
nm	: Nano metre ( $10^{-9}$ m)
µm	: Mikro metre ( $10^{-6}$ m)
Ch	: Kiral (chiral) kiriş açısı
$\hat{a}_1, \hat{a}_2$	: Birim vektörler
Co	: Kobalt
Ni	: Nikel
Ga	: Galyum
In	: İndiyum
Tl	: Talyum
MgB <sub>2</sub>	: Magnezyum borür
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Borik asit
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	: Sodyum tetraborat
a <sub>0</sub>	: Birim hücre
TMB	: Trimetilen Borat
BN	: Bor Nitrür
h-BN	: BN'nin grafit benzer polimorfik formu
α-BN, g-BN	: Grafitik BN
c-BN	: Kübik BN
w-BN	: Hegzagonal BN
CNT	: Karbon nano tüp (Carbon Nano Tube)
BNNT	: Bor nitrür nano tüp (Boron Nitride Nano Tube)
MWNT	: Çok duvarlı nano tüp (Multi Wall Nano Tube)
SWNT	: Tek duvarlı nano tüp (Single Wall Nano Tube)
CVD	: Kimyasal Buhar Depolama (Chemical Vapour Deposition)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TEM	: Tünellemeli Elektron mikroskobu (Tunneling Electron Microscope)

HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Alan Emisyonu İletim Elektron Mikroskobu (High Resolution Field Emission Transmitted Electron Microscope)
XRD	X Işını Difraksiyonu (X Ray Diffraction)
TF-XRD	İnce Film-X-ışını Difraktometresi (Thin Film X-Ray Diffractometer)
FTIR	Fourier Kızıkötesi Dönüşümü (Fourier Transmission İnfrared)
TH-CVD	termal-ısıtma kimyasal buhar depolama (Thermal-Heating Chemical Vapour Deposition)

## 1. GİRİŞ

Nano tüp alanındaki çalışmalar, 1991 yılında karbon nano tüpün keşfedilmesinden bu yana sürekli gelişme göstermiştir. Karbon nano tüplerle ilgili elektronik ve manyetik özellikleri, çapları ve kiral açıları ile tanımlamak için önceden çalışmaları yapılmıştır. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nano tüplerin çaplarının kontrolü üzerine bazı çalışmalar bulunmaktadır (Takeo Oku 2006). Örneğin, çok duvarlı nano tüplerin çapları, uygun katalizör seçimi ile kontrol edilebileceği gibi çeşitli tanecik boyutu, alt tabaka (substrate) morfolojisi veya büyüme zamanının kontrol edilebileceği bulunmuştur. Yine de, karbon olmayan nano tüplerin büyümesinin kontrol edilmesi, büyütme metotlarının karşılaştırılması konusunda geri kalmıştır (Renhzi Ma 2001).

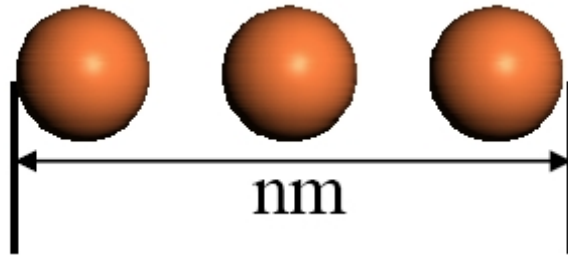
Bor nitrür nano tüpler (BNNTs), ilginç elektriksel ve mekaniksel özellikleri ile beraber nano boru üretimindeki dengeli yalıtkanlık özelliği ile karbon metaline alternatif olarak ümit verici bulunmaktadır. Önemli olan, bu konuda BN nano tüplerin sentezinin yapıldığı ve rapor edildiği bazı çalışmaların ortaya çıkmasıdır ( Masa Ishigami 2004).

Kimyasal buhar depolama yöntemi (CVD) bu çalışmada incelenmiş sentez türüdür. CVD sentezi, gaz halindeki bir moleküle enerji transfer etmek için sıcak dirençli bir bobin veya plazma gibi enerji kaynakları kullanılarak gaz fazındaki bir kaynağa yerleştirilerek gerçekleştirilmektedir. Tipik bir CVD işleminde, taban bir veya birden fazla tepkene maruz kalır. Bu tepkenler taban yüzeyi üzerinde istenilen depolamayı (tortulaşmayı) elde etmek için bozularak reaksiyona girerler. Böylece reaksiyon çemberine doğru gaz akışıyla taşınan uçucu yan ürünler de üretilir. Reaksiyon odası girişinde bulunan tepken gazlar depolama yüzeyine yaklaştıkça ısınır, ısındıkça yayılır veya ısınan tabaka üzerine yerleşirler (Feng-Huei Lin 2008).

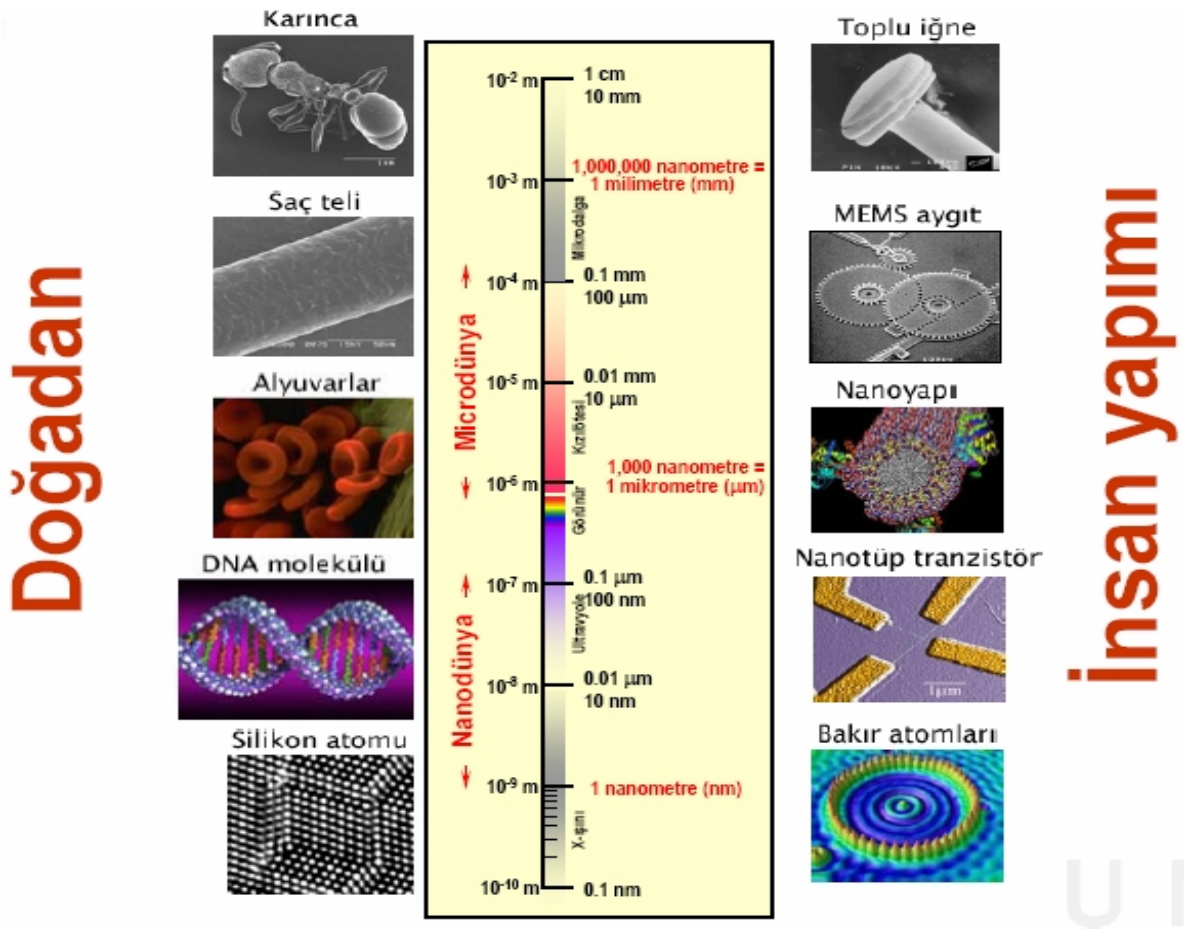
Bu çalışmada, öncelikle nano tüplerin yapıları, karbon yapıları nano tüpler ve özellikleri ile BN yapıları nano tüplerin elde edilmiş şekillerinden bahsedilmiştir. Elde edilen BN nano tüpler SEM (taramalı elektron mikroskobu), HR-TEM (yüksek çözünürlüklü alan emisyonu iletim elektron mikroskobu), TF-XRD (ince film X-ışın difraktometre), FTIR (Fourier kızılötesi dönüşüm) cihazları ile karakterizasyonları yapılmıştır. Çalışmanın amacı; bor nitrür nano tüplerin, karbon nano tüplere alternatif olabileceğini TH-CVD metodu içinde inceleyip sonuçlarını yorumlamaktır.

## 1. 1 NANO TEKNOLOJİ VE NANO TEKNOLOJİNİN AMAÇLARI

‘**Nano**’, Yunanca’dan ve Latince’den alınmış bir kelime olup ‘cüce’ anlamına gelmektedir. Günümüzde nano, teknik bir ölçü birimi olarak kullanılır ve herhangi bir fiziksel büyüklüğün milyarda biri anlamına gelmektedir. Bu tanıma göre **nanometre (nm)**, 1 metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu temsil etmektedir (yaklaşık olarak ard arda dizilmiş 3 ila 5 atom). Bilindiği gibi bütün maddeler atomlardan oluşmuştur. Maddeleri farklı kılan, atomların dizilişlerindeki çeşitlilikten kaynaklanmaktadır. Atomlar, taşıdıkları özelliklerini dizilişlerinden almaktadırlar. Atomları tek tek alıp hassas şekilde birleştirerek istenen atomik dizilimi elde etmede nano boyutta işleme, ölçüm, modelleme ve düzenleme gibi uygulamaları içine alan çalışmaların tümü ise **nano teknoloji** olarak tanımlanmaktadır (Nano Teknoloji\_UNAM1.pdf).



**Şekil 1.1** Ard arda dizilmiş üç atomun temsili gösterimi (Hilmi Volkan Demir UNAM).



Şekil 1.2 Nano ölçekli bazı materyallerin karşılaştırmalı gösterimi (Nano Teknoloji\_UNAM1.pdf).

Nano teknolojinin önemi, atomlar ve moleküller seviyesinde (1 ila 100 nanometre (nm) ölçeğinde) çalışarak, gelişmiş ve/veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkân sağlamasından kaynaklanmaktadır. Teknik açıdan açıklamak gerekirse malzeme özellikleri ve cihazların çalışma prensipleri, genel olarak 100nm'den büyük boyutları temel alarak yapılan varsayımların sonucunda ortaya çıkarılmış geleneksel modelleme ve teorilere dayanmaktadır. Kritik uzunluklar 100nm'nin altına indiğinde ise geleneksel teori ve modeller ortaya çıkan özellikleri açıklamakta çoğu zaman yetersiz kalmaktadır (Nano Teknoloji\_UNAM1.pdf).

Nano boyutlardaki sistemlerin fiziksel davranışları da normal sistemlerle kıyaslanarak gözlemlenmektedir. Nano-ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten tamamen farklı olup nano-ölçeğe yaklaştıkça birçok yeni özellik de ortaya çıkmaktadır. Boyutlar nanometre ölçeğine yaklaştıkça, malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girip, elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin hale gelmektedir. Malzemeyi oluşturan atom sayıları azaldıkça, atomsal yapının geometrisi, hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etken olmaktadır (Bilim ve Teknik Dergisi Aralık 2005).

Kısaca Nano Teknolojinin amaçlarını sıralayacak olursak;

- Nanometre ölçekli yapıları analiz etmek,
- Nanometre ölçekli yapıları imal edebilmek,
- Nanometre boyutunda elde edilen yapıların fiziksel özelliklerinin araştırılması,
- Nano ölçekli cihazlar geliştirmek,
- Nano hassasiyetli cihazlar geliştirmek, olarak verilebilir (<http://e-drexler.com/>).

## **1.2 NANO TEKNOLOJİNİN KULLANIM ALANLARI**

Nano teknoloji sayesinde; sanayide, bilişim teknolojilerinde, sağlık sektöründe ve daha birçok alanda yeni ürünler geliştirilecek, günümüzün üretim süreçleri ve yöntemleri değişecektir. Bu teknolojiye yatırım yapılan ülkelerde ekonomik değerler yaratılacak ve toplumların yaşam kalitesi gelişecektir (<http://e-drexler.com/>).

Nano teknolojinin kullanım alanları aşağıda sırayla belirtilmektedir:

- Mikro sensörlerin, mikro makinelerin, opto elektronik elemanların imalatı ve uygun şekilde bir araya getirilmesinde,



- Lazer yapımında,
- Manyetikleştirilmiş nano katmanları en ufak değişiklikleri fark edecek şekilde bir çip içine entegre edilip, trafik sensörü olarak uçak ve otomobilleri tanımada ve manyetik alanlarına bakarak tiplerini de belirleyebilmede,
- Medikal alanında: Mikro cerrahide (göz, beyin vb. ), diagnostik kitlerde, yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, mikroorganizmaların taşınmasında, kanserli hücrelerin tedavisinde,
- DNA, protein modifikasyonu vb. bölümlerde,
- Kozmetik sanayide,
- Dokumada kullanılacak olan elektronik fiberler sayesinde, istenildiğinde renk değiştirebilen, vücudumuzu zararlı ışıklardan koruyan hatta özel polimerler sayesinde terin emilip vücudumuzun kuru kalmasını sağlayan, su tutmayan giysilerin üretiminde,
- Mikro makineler sayesinde de bilgisayar teknolojisinde,
- Kapasitör, transistör ve fotodiyot yapımında,
- Güneş pillerinde,
- İlaç endüstrisinde,
- Yüksek çözünürlüğe sahip ölçü aletlerinin yapımında uygulama alanları bulunmaktadır (<http://e-drexler.com/>).

### 1.3 DÜNYA'DA NANO TEKNOLOJİ KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Amerika Birleşik Devletleri'nde 1999 yılında yayınlanan Ulusal Nano Teknoloji Bildirgesi ile ülkenin nano teknoloji alanındaki öncelikleri belirlenmiş ve bu konuda yapılan Ar-Ge çalışmaları için bütçeler ayrılmıştır. 2000 yılında nano teknoloji alanında yapılan Ar-Ge çalışmalarına hükümet tarafından sağlanan destek 420 milyon dolar civarında iken 2001 yılı bütçesinde bu alana ayrılan pay yaklaşık 520 milyon dolar olarak belirlenmiş, 2003 yılı bütçesinde ise bu rakam yaklaşık 700 milyon dolar'a ulaşmıştır (Bilim ve Teknik, [www.nanosysinc.com](http://www.nanosysinc.com)).

Aralık 2003 tarihinde Başkan Bush 2005 yılından başlayarak 4 yıl süreyle nano teknoloji alanında gerçekleştirilecek olan Ar-Ge projelerinde kullanılmak üzere 3,7 milyar dolar tutarında fon ayrılmasını onaylamıştır. Amerika Birleşik Devletleri'nde yürütülen çalışmalar, nano yapı malzemeler, moleküler elektronik, nano parçalar, biosensörler ve bioenformatik, quantum bilgisayarlar, ölçüm ve standart geliştirme çalışmaları, nano ölçekte teori, modelleme ve simülasyon, nano robotlar gibi alanlarda yoğunlaşmıştır.

Bu çalışmalar Ticaret Departmanı (DOC), Savunma Departmanı (DOD), Enerji Departmanı (DOE), Ulaşım Departmanı (DOT), NASA, Ulusal Sağlık Enstitüsü (NIH) ve Ulusal Bilim Kurumu (NSF) gibi kurumlar tarafından desteklenmektedir.

Asya ülkeleri içinde nano teknolojiye yatırım yapan ülkelerin başında Japonya gelmektedir. Japonya dünyada ABD'den sonra nano teknoloji alanında en fazla Ar-Ge harcaması yapan ikinci ülke konumundadır. Asya ülkeleri arasında Japonya'yı takip eden ülkeler arasında Çin ve Kore öne çıkmaktadır. Çin ülkede yürütülen nano teknoloji odaklı birçok araştırma ve geliştirme çalışmasını Çin Bilimler Akademisi kanalıyla yürütmektedir. Bu ülkede yürütülen çalışmaların birçoğu yariletken üretme teknikleri ve nano teknoloji tabanlı elektronik cihazlar üzerine yoğunlaşmaktadır. Araştırma merkezlerine ek olarak nano teknoloji kullanılarak üretilen ürünlerin ticarileşmesine imkân sağlayan birçok kuruluş bulunmaktadır.

Kore, nano teknolojinin mikro elektronik uygulamaları alanında yoğunlaşmıştır. Nano teknoloji çalışmalarının sürdürüldüğü birçok üniversite ve araştırma merkezi olduğu gibi Kore'nin en büyük şirketlerinden biri olan Samsung, Mikro Elektronik Uygulamalar ve Mikro Elektromekanik Sistemler (MEMS) üzerine araştırmalar yürütmektedir ([www.wisdom.weizmann.ac.il](http://www.wisdom.weizmann.ac.il)).

Buna ek olarak Tayvan, Singapur, Hindistan, Rusya, İngiltere, Almanya ve Vietnam'da nano teknolojiye büyük ölçüde fon ayırmaktadır (Akademik Bilişim 2008).

#### **1.4 BAZI NANO TEKNOLOJİK BULUŞLAR**

- Silikon nano iplikçiklerin dikkat çekici elektronik, optik ve manyetik özellikleri bulunmaktadır. Karbon nano tüpler de devrelerde, transistörlerde ve anahtarlarda kullanılabilir.
- 1900'lü yıllardan bu yana nano parçacıklar araba lastiklerinde siyah rengi vermek üzere kullanılmaktaydı. Ayrıca onuncu yüzyıldan beri nano ölçekte gümüş ve altın, işlenmiş cama katılarak camın rengini belirlemekte kullanılmaktadır.
- Nano parçacıklar aslında, hayatımızın her yerinde bulunmaktadır. Örneğin, süt içerisinde nano boyutta 'casein' molekülleri vardır ve bir sakkaroz molekülünün çapı 1nm'dir.
- Hücrelerimiz nano boyutlardadırlar ve aktif olarak çalışmaktadırlar.
- Nano parçacıklar sayesinde daha hafif boyalar üretilebilmekte, su geçirmeyen, lekelenmeyen, nefes alan ve kolay temizlenen tekstil ürünleri üzerine birçok çalışma bulunmaktadır ([www.nanosysinc.com](http://www.nanosysinc.com)).

## 1.5 NANO TEKNOLOJİNİN TARİHİ

29 Aralık 1959'da Amerikan Fizik Cemiyetinde Richard Feynman'ın "**Aşağıda Daha Çok Yer Var**" adlı konuşmasında nano teknolojide yapılabilecek olaylara değinmesi, nano teknolojinin başlangıcı kabul ediliyor. Feynman atomları ve molekülleri çok hassas aletlerle ayarlama yaparak, çok küçük boyutlarda neler yapılabileceğini anlatıyordu. Tabi o zamanlar tarif edilen bu sürecin ismi henüz nano teknoloji değildi. Fakat Feynman küçük boyutlarda yerçekimi gibi kanunlarının öneminin azalacağına, Van der Waals gibi mikro düzeyde zayıf kuvvetlerin daha önemli hale geleceğini öne sürüyordu. Feynman bu konuşmasında iki tane çözümlenmesi gereken problem ortaya attı; problemi çözene de 1000\$ ödül vereceğini ilan etti. Birinci problem, bir nano motor yapımıydı. Ama Feynman bu sorunun Kasım 1960'da William McLellan tarafından çözümlenmesine büyük bir şaşkınlıkla bakmıştır. William McLellan, İngiliz bir elektrik mühendisi idi. 13 parçadan oluşan kenar uzunluğu 1/64 inch (0.3 mm) olan küp şeklindeki bir motor yaparak ilk ödülü aldı. Nano teknoloji açısından bir gelişme olmamıştı (<http://e-drexler.com/>).

İkinci problem ise bir çivinin tepesine bütün Encyclopedia Britannica'yı yazmaya elverecek derecede harflerin küçültülmesiydi. Bu problem ise 1985'de Standford Üniversitesi mezunu Tom Newman tarafından çözüldü. Çivinin tepesine elektron demeti ile Charles Dickens'in 'İki Şehrin Hikâyesi' adlı eserini yazdı ve ikinci 1000\$ ödülü aldı. Günümüzde de Feynman anısına nano teknoloji alanında, başarılı bilim insanlarına "Feynman Ödülü" verilmektedir (<http://e-drexler.com/>).

Daha sonra nano teknoloji terimi ilk kez Norio Taniguchi tarafından "**Temel Nano-Teknoloji Konseptleri**" adlı makalede dile getirildi. Nano teknolojiyi makalesinde şöyle tanımlıyordu Norio Taniguchi: "Atom-atom ya da molekül-molekül ayırma, birleştirme, bozma sürecine nano teknoloji " denir (<http://e-drexler.com/>).

1980'ler de K. Evin Drexler, molekülleri Rassal yöntemler yerine deterministik olarak işlemeyi detaylı bir şekilde inceledi ve ilk nano teknoloji kitabı olan "**Yaratma fabrikaları: Nano teknoloji Devri (1986)**", ve ilk nano teknoloji okul kitabı olan "**Nano sistemler: Moleküler Makinalar, İmalat ve Hesaplama**" adlı kitapları ile ortaya attığı düşünceler "moleküler üretim" olarak biliniyor. 1981'de Drexler 'ilk nano teknoloji makalesini' yayınladı.

1981'de STM (Tarama Tünelleme Mikroskopi) Gerd Binnig ve Gerhard Rohrer tarafından üretildi. Bu mikroskop, atomların yerlerini değiştirebiliyor. Buluşlarından dolayı 4 yıl sonra Nobel ödülü aldılar.

1985'de Robert Curl, Harold Kroto ve Richard Smalley, fulleren sınıfından olan 'buckyball'u' buldular (Bu molekül bir futbol topunu andırdığı için böyle isimlendirilmiştir). Bu üç bilim adamı da 1996 yılında Kimya Dalında Nobel ödülünü almışlardır.

1986'da ise Binnig, Quate ve Gerber atomik kuvvet mikroskobunu (AFM) buldular.

1986'da ilk nano teknoloji organizasyonu Foresight, Eric Drexler tarafından kuruldu. Kar amacı gütmeyen bu organizasyonun amacı, moleküler üretim bilincini artırmaktı ve 1987'de ilk protein üretildi (<http://e-drexler.com/>)

1989'da IBM bilim adamı Don Eigler nikel yüzeye ksenon atomları ile IBM yazısını yazdı.

- 1989'da ilk nano teknoloji "Nano Technology" dergisi yayına çıktı. Hala yayınlanmaktadır.
- 1990'da Japonya nano teknoloji projelerine başladı.
- 1991'de Sumio Iijima karbon nano tüpü buldu.
- 1996'da Nasa, nano teknoloji üzerinde çalışmaya başladı.

- 1996'da ilk nano teknoloji şirketi Zynex kuruldu.
- 21 Ocak 2000'de Clinton nano teknolojiye destek verdi, para ayırdı.
- 2001'de askeri gelişmeler için nano teknolojik araştırmalara başlandı. (IBM)

## 1.6 TÜRKİYE'DEKİ NANO TEKNOLOJİ ÇALIŞMALARI

Nano teknoloji devriminin önümüzdeki birkaç on yıl içinde insanlığın yakın geleceğinde yaratacağı, uygarlığa damgasını vuracağı tahmin edilen gelişmeler ve bu gelişmelere karşılık olarak hazırlıklar, zayıf ve güçlü ülkeler arasındaki farkın artmasına sebep olacaktır. Ulusal güvenliğimiz için tek yol bu teknolojik gelişmelere karşı hazırlıklı olmak ve hem temel bilimler açısından hem de teknolojik olarak ön sıralarda yer almaktır. Bu yüzden, Tübitak ve diğer ulusal araştırmaları destekleyen kuruluşların bu tür teknolojik araştırmaları daha çok desteklemesine ihtiyaç duyulmaktadır (UNAM ve TÜBİTAK- vizyon2023\_nano.pdf).

Nano bilim ve nano teknoloji gibi birçok alanda yapılan gelişmeler hızla hayatımıza girmektedir. Bu hızlı etkileşim, bilişim ve haberleşmeden, savunma sanayi, uzay ve uçak teknolojileri, moleküler biyoloji ve hatta gen mühendisliğine kadar uzanmaktadır. Gelişmiş ülkelerde 1990'lı yıllarda başlayan nano teknoloji akımına Türkiye uzunca bir süre seyirci kalmıştır. Birçok kimse nano teknolojinin bir hayal ürünü olduğunu, bazı projelere kaynak temini için kullanıldığını ileri sürmüştü. Yıllar sonra, ileri teknoloji ülkelerinin konuya yaptıkları yatırımlar katlanıp, uzun dönem planları ortaya çıkınca nano teknolojinin yaklaşmakta olan yeni bir teknoloji devrimi olduğu anlaşıldı. Ülkemizde nano teknolojinin önemi UNAM projesi ile çeşitli kesimlere duyurulmuştur. TÜBİTAK tarafından hazırlanan 2023 vizyon programında nano teknoloji yer almış ve yol haritası yapılmıştır. Nano teknoloji Türkiye'de büyük şirketlerin orta ve uzun dönem planlarında yer almaya başlamış, sayıları az da olsa bazı özel sektör kuruluşları nano teknolojiyi ürünlerini geliştirmek amacı ile kullanmaya başlamışlardır. Günümüzde her alanda teknoloji hızla ilerlemektedir. Bu nedenle sanayimizi yurt dışından teknoloji transferi yaparak yaşatmak zamanı geçmiştir.

Sanayimizde teknolojilerin ciddi AR-GE işlevleri ile desteklenmesi ve teknolojiyi kendimizin geliştirmesi zorunlu hale gelmiştir (UNAM ve TÜBİTAK Vizyon 2023).

Nano teknoloji konusunda hızlı gelişmeler karşısında T. C. Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Bilkent Üniversitesi'nden sunulan UNAM (Ulusal Nano teknoloji Araştırma Merkezi) projesi aracılığı ile ulusal nitelikte bir nano teknoloji merkezi kurulması için destek sağladı. Üç yıllık bu proje 2006 yılının başında başladı. Nano teknolojideki yönelimler ve gelişmelere uygun olarak UNAM'ın araştırma alanlarına nano biyoteknoloji, nano malzeme ve kimya, enerji ve hidrojen ekonomisi, nano triboloji, yüzey kaplama, katalizör tasarımı gibi çok güncel konular da eklendi. Ayrıca disiplinler arası çalışmayı geliştirmek amacı ile UNAM'daki araştırmalara paralel olarak yürütülen 'Malzeme Bilimi ve Nano teknoloji' yüksek lisans ve doktora programı açılarak nano teknolojinin en aktif araştırma konularında uzman yetiştirilmeye başlandı.

UNAM nano teknoloji geliştirme konusunda gerekli bütün araştırma olanaklarını bir yerde toplayan, ulusal işbirliği anlayışı ile ülkemizin insan kaynaklarından azami istifadeyi amaçlayan devletimizin olanakları ile kurulan ulusal bir enstitüdür. Bu bağlamda UNAM, malzeme bilimi ve nano teknoloji alanında yeni bir teknoloji veya ürün geliştirmeye yönelik her türlü AR-GE projesi için bütün olanaklarını seferber etmekle görevlidir. UNAM herhangi bir cihazın kısa süreli olarak kullanıldığı bir tahlil veya ölçüm laboratuvarı değildir.

UNAM, uzun süreli, hedefe yönelik ve çok sayıda cihazın kullanımını içeren çok disiplinli araştırmaların yapıldığı bir AR-GE laboratuvarıdır. Bu tanımlar gereği UNAM'da yapılan bütün AR-GE çalışmalarının belli bir hedefe yönelik plan ve projelere dayanması, kaynakların verimli bir şekilde kullanılması zorunluluğu vardır.

Türkiye, bu teknolojik gelişmelere yönelik gereken altyapıya sahip araştırmaların yapımı için destekte geç kalmamalıdır.

Bu son yıllarda da önümüze gelen bu fırsatı kaçırsak, bu teknolojiye hükmeden ülkelere çok büyük bedeller ödeyerek zor durumda kalacağız (UNAM ve TÜBİTAK Vizyon 2023). Bu yüzden, Tübitak'ın önerdiği bilim ve teknoloji politikaları aşağıdaki gibidir:

1- Yetişmiş eleman açığı öncelikle giderilmelidir. Bugün artık birçok ülkede, üniversitelerde nano bilim ve nano teknoloji yüksek lisans ve doktora programları bulunmalıdır.

Yeni bir konuda uzman sayılarının yeterli kritik kütleye ulaşması için, bu çok önemlidir. Bunun için, disiplinler arası yüksek lisans ve doktora programları oluşturulmalı, bu programlara kayıt olan öğrenciler maddi olarak desteklenmeli, doktora sonrası araştırmalar için destek sağlanmalıdır.

2- Üniversitelerin, küçük, orta ve büyük ölçekli sanayinin araştırma alt yapısının oluşturulması, yasal düzenlemelerle geliştirilmeli ve yaygınlaştırılmalıdır.

3- Araştırma merkezleri arttırılmalı ve yaygınlaştırılmalı, sanayi tarafından yapılan veya yönlendirilen araştırmalar teşvik edilmeli ve desteklenmelidir.

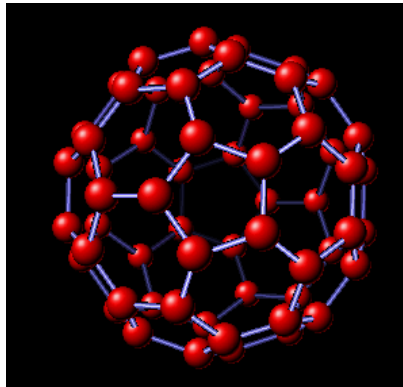
4- Teknoparkların yaygınlaştırılması ve geliştirilmesi, nano teknolojilerin geliştirilmesi için özellikle önemlidir. Nano teknoloji konusunda atılım yapabilecek şirketleri özendirmek ve güçlendirmek için de ayrıca teşvik politikaları uygulanmalıdır (UNAM ve TÜBİTAK Vizyon 2023).



## 2. NANO YAPILAR

Yoğun madde fiziğinde, ideal kristal, belirli simetrilere sahip, üç boyutta da sonsuz uzunlukta bir örgü ve örgü noktalarındaki atom veya moleküllerden oluşur. Örneğin, mikro elektroniğin temel malzemesi olan silisyum kristali, yüzey merkezli kübik yapıda milyarlarca birim hücrenin peş peşe tekrarından meydana gelir. Kristallerin üç boyutta gösterdiği ilginç elektrik, optik ve manyetik özellikler, bu üç boyutun sınırlanmasıyla tamamen farklı özellikler gösterebilir. Kristal büyüklüğünün nano metrik boyutlara indirilmesiyle hareketleri kısıtlanan serbest elektronlar nedeniyle onlarca atomdan oluşan nano kristaller, kuantum mekaniğinin beklentilerine uygun olarak kocaman bir atom gibi davranabilirler. Tıpkı tek bir atomun elektron enerji düzeyleri gibi enerji düzeyleri sergileyen nano kristalleri, kuantum noktaları olarak da adlandırmak olası yani çok çeşitli malzemelerden nano kristaller elde etmek de mümkündür.

Nano teknolojinin en önemli konularından biri karbon nano tüplerdir. Karbon nano tüpler önemli elektronik ve mekanik özelliklere sahiptir. Karbon nano tüpler grafit silindirden, karbon atomlarının birleşmesiyle oluşan futbol topu şeklinde yapılardır. Bu topların diğer atom veya moleküllerle yaptığı bileşiklere “fulleren” denir (<http://www.imbris.net/~jfromm/bucky/bucky.html>).



**Şekil 2.1** Futbol topu şekilli “Bucky-Balls” tipi karbon nano tüp  
(<http://www.imbris.net/~jfromm/bucky/bucky.htm>).

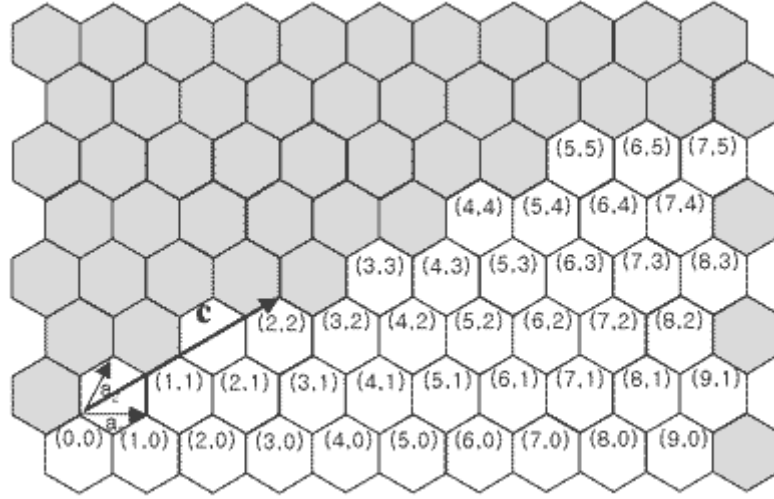
R. Buckminster'in fullerenin mimari tasarımı nedeniyle, bu futbol topu şekilli moleküllere "Bucky-Balls" denmektedir (<http://www.imbris.net/~jfromm/bucky/bucky.html>). Bu keşfin ardından birçok laboratuvar bucky-ball moleküllerinin sıcak karbon buharından yoğunlaşması için farklı metotlar üzerinde çalıştı ve süreç koşullarında bazı küçük değişiklikler çeşitli şekil ve boyutta delikli, kaba ve küresel sonuçlar vermiştir. Fakat ilk tüpsel moleküller, fullerenin ark-buharlaştırma sentezi sırasında keşfedilmiştir.

1991 yılında Sumio Iijima nano tüpleri ilk olarak keşfetmiştir. Daha da önemlisi, belirli koşullar altında bu tüpler kendilerini sıçrayan bir Bucky-Ball'un iki yarısıyla birleşerek mühürlemektedir. Kısa süre sonra Iijima'nın laboratuvarlarında, ark-buharlaştırma koşulları değiştirilerek daha büyük miktarlarda nano tüplerin nasıl üretileceği gösterilmiştir (Sumio Iijima 1991).

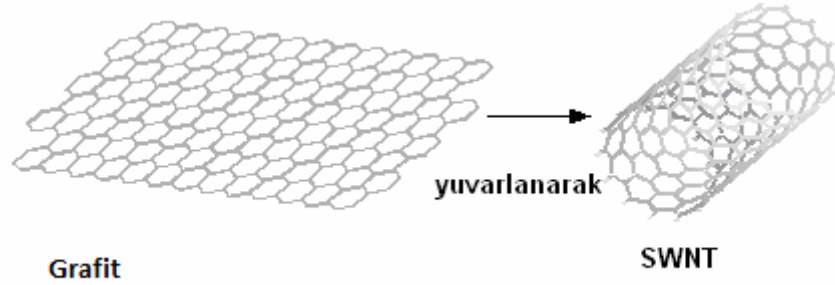
Nano tüpler çelikten daha serttir ve plastik kadar esnektir. Enerjileri şimdiye kadar keşfedilen tüm maddelere göre daha iyi iletirler.

Nano tüpler 'grafit' yüzeyinin katlanması ile oluşur. Bir tek 'grafit' yüzeyini kıvrıyarak tek duvarlı nano tüp elde edilir. Tek duvarlı nano tüplerin çapı genellikle bir nanometredir ve iki ucu da kapalıdır. Tek duvarlı nano tüpler katlanışlarına göre, zikzak (zigzag), koltuk (armchair), kiral (chiral) olmak üzere üçe ayrılırlar (Yeşim Gencer Ocak 2006, Wikipedia, [www.rpi.edu](http://www.rpi.edu), F. H. Lin 2005, Jian-Feng Jia 2006 ).

Bu nano tüplerin katlanışını bir de temsili görmek istersek;



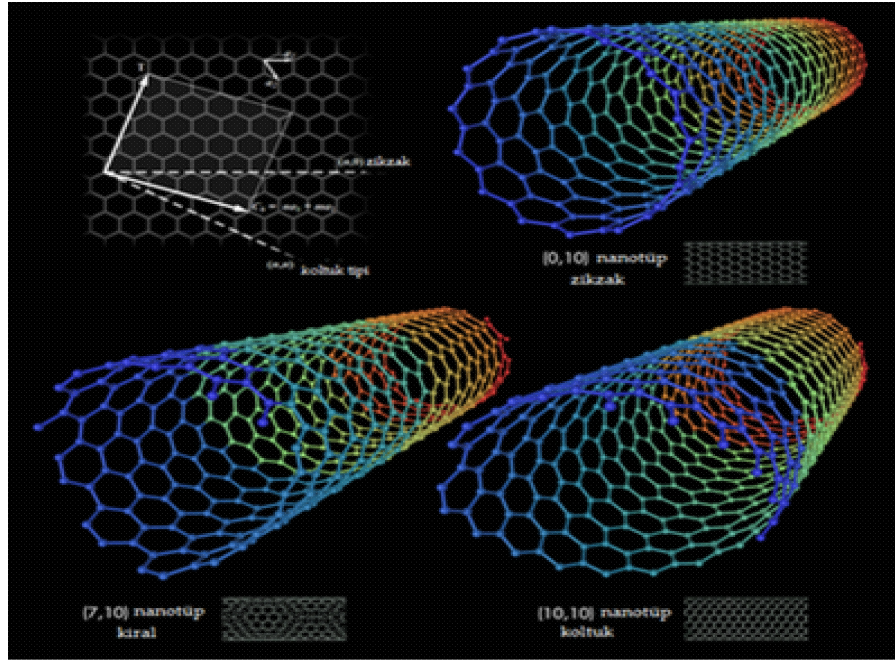
Şekil 2.2 Grafit levha.



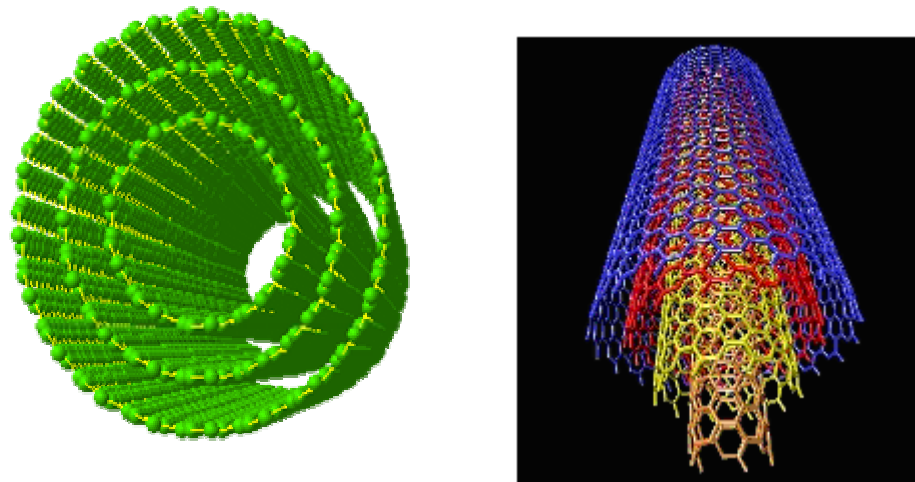
Şekil 2.3 Grafit levhanın tüp şeklinde kıvrılmasını açıklayan örnek.

Yukarıdaki altıgen parçalar grafit yüzeyindeki karbon atomunu temsil ediyor. 'c' vektörüne dik vektör, yüzeyin kıvrılma eksenini gösteriyor. 'c' vektörünün ucu nerede ise nano tüpün adı da o olur. Örneğin yukarıdaki örnekte verilen (2,2) nano tüpdür. Bu iki indis genellikle (n,m) şeklinde bir gösterime sahiptir.

Buna göre;  
 $n=m$  ise, nano tüp koltuk tipi,  
 $m=0$  ise, zikzak tipi, geri kalanlar ise kiral (chiral) tipindedir.



Şekil 2.4 Zikzak, koltuk ve kiral nano tüp örnekleri ( <http://nanoturkiye.blogspot.com> ).



Şekil 2.5 Çok katmanlı nano tüp ( <http://nanoturkiye.blogspot.com> ).

Çok katmanlı nano tüpler iki çeşittir. Bunlar, matruşka ve parşomen tipi nano tüpler olarak adlandırılırlar. **Matruşka tipi nano tüpler**, iç içe geçmiş tek katmanlı nano tüplerden oluşur ve en küçük çapa sahip nano tüp en içeride bulunurken en dış katmanda ise en büyük çapa sahip nano tüp bulunur. **Parşomen tipi nano tüpler** ise bir grafit yüzeyin kendi içinde bir kereden fazla döndürülmesi sonucu oluşur.

### 3. KARBON NANO TÜPLER

#### 3. 1 KARBON NANO TÜPLERİN TARİHİ GELİŞİMİ

Karbon nano tüpler tesadüfen keşfedilmiş olmasına rağmen dünyanın her bir yanında özellikleri yoğun bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır.

Böylece bilim adamları karbon nano tüplerin nano ölçekte birçok fiziksel, kimyasal, yapısal, elektronik ve optik özellikleri olduğunu keşfetmiştir. Karbon nano tüplerin bulunması 60 ya da daha fazla karbon atomunun birbirine bağlanmasıyla yaratılan futbol topu şeklindeki moleküllerin keşfiyle 1985 yılında başlamıştır (<http://nanoturkiye.blogspot.com>).

Karbonun yapay allotropları olan Fullerenler, grafit benzeri yapılara sahiptir fakat grafit gibi saf altıgen değil, aynı zamanda beşgen ve hatta bazan yedigen kristaller de içerir. Bu yapı, altıgen kristallerden oluşan ana düzlemin kıvrılarak küreler, elipsoidler ve silindirler oluşturmasına yol açar.

1985 yılında Rice Üniversitesi'nden H. W. Kroto ve R. E. Smalley, bir grup karbon atomlarını izole etmeyi başararak, fullerenin yapısını tümüyle açığa çıkaracak ilk adımları atmışlardır. Bu çalışmalarıyla 1996 yılında da Nobel Fizik Ödülü'nün sahibi olmuşlardır ([www. nanosysinc. com](http://www.nanosysinc.com)).

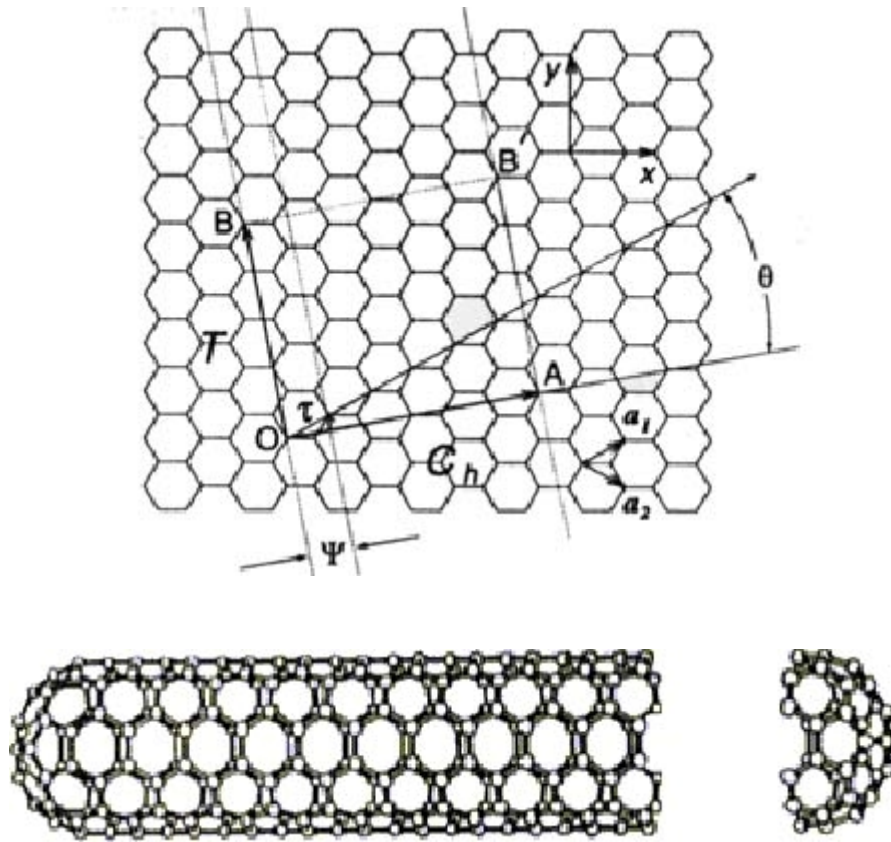
İlk olarak 1991 yılında Sumio Iijima nano tüpleri keşfetmiştir. Daha da önemlisi, belirli koşullar altında bu tüpler kendilerini sıçrayan bir Bucky-Ball'un iki yarısının birleşmesi sağlamıştır. Ark-buharlaşma koşulları değiştirerek Sumio Iijima, laboratuvarlarında daha büyük miktarlarda nano tüplerin nasıl üretileceği gösterilmiştir (Sumio Iijima1991).

Tek katmanlı nano tüplerin sentezi karbon nano tüplerin gelişiminde temel bir olaydır. Rice Üniversitesi'ndeki grubun Nobel ödüllü çalışmalarında düzenli tek katmanlı nano tüp demetleri üretmek için daha etkin bir yol bulmaları sonucunda, karbon nano tüp üzerine daha fazla deneysel çalışma yapılması için yeni fırsatlar açmıştır. Bu düzenli nano tüpler bir karbon hedefin 1200 °C deki fırın içinde lazerle buharlaştırılması ile hazırlanmıştır. Daha sonra da Fransa'da yapılan çalışmalarda tek duvarlı benzer nano tüp ışınları büyütmek için bir karbon-ark metodu geliştirilmiştir. Burada, düzenli nano tüpler iyonize bir karbon plazmadan da üretilenmiştir (<http://almaz.com/nobel/chemistry/1996b.html>).

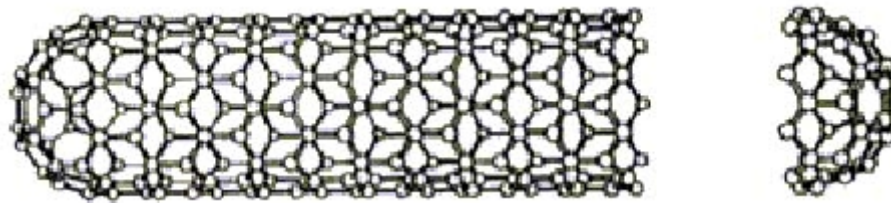
### 3. 2 KARBON NANO TÜPLERİN YAPISI

'Nano Yapılar' bölümünde bahsedildiği gibi tek duvarlı nano tüpler katlanışlarına göre, zikzak (zigzag), koltuk (armchair), ve iki boyutlu grafit levhanın nasıl rulo yapıldığına bağlı olan kiral (chiral) olmak üzere üçe ayrılırlar. Nano tüpün kiral vektörü,  $\mathbf{Ch}$ ,  $\mathbf{Ch} = n\hat{\mathbf{a}}_1 + m\hat{\mathbf{a}}_2$ , olarak tanımlanır.  $\hat{\mathbf{a}}_1$  and  $\hat{\mathbf{a}}_2$  iki boyutlu hegzagonal örgüde birim vektörleridir ve  $\mathbf{n}$  ve  $\mathbf{m}$  tamsayılarıdır. Buradaki chiral (kiral) adı verilen nano tüp tipi, aynı zamanda grafit levhanın rulo şeklinde kıvrılması aşamasındaki 'kiriş' açısını da tanımlamaktadır (<http://www.labs.nec.co.jp/Eng/innovative/E1/myself.html>).

Grafit levha nano tüpünün silindirik kısmını oluşturmak üzere yukarı yuvarlandığında kiral vektörünün uçları birbiriyle birleşir. Böylece kiral vektörü, nano tüpün dairesel kesitinin çevresini oluşturur.  $m$  ve  $n$ 'nin farklı değerleri için farklı nano tüp yapıları oluşur.

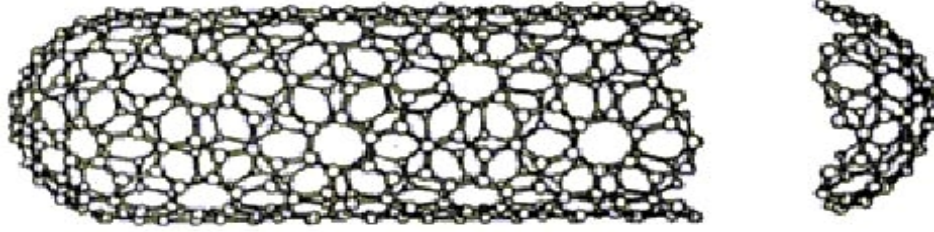


Şekil 3.1 Koltuk tipi nano tüpler  $n=m$  ve kiral açı  $30^\circ$  olduğunda oluşur.



Şekil 3.2 Zig-zag nano tüpler  $m$  ya da  $n$ 'den biri sıfır ve kiral açısı  $0^\circ$  olduğunda oluşur.





**Şekil 3.3** Kiral açısının  $0^{\circ}$ - $30^{\circ}$  arasında değer aldığı diğer tüm nano tüpler kiral olarak adlandırılır (<http://almaz.com/nobel/chemistry/1996b.html>).

Basit bir yapıya sahip olmasına rağmen, karbon nano tüpler karmaşık maddelerdir. Teorik çalışmalara göre, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişimi tüpün uzunluk ve çap değerine bağlı olduğunu göstermektedir. Kendilerine has elektriksel özelliklere sahiptirler. Isıyı iyi iletirler. Tek duvarlı nano tüpler koşulların hazırlanışına bağlı olarak çok daha dar bir çap dağılımına sahiptir. Karbon nano tüplerin bir diğer yapısal özelliği de tüp kapsülleridir. Nano tüpler kapsül ya da açık uçlu olabilirler. Birçok karbon nano tüp uzun silindirin uçlarında sürekli uyan karbon kabuklarla kaplanır. Sadece altıgen ve beşgenden oluşan olası kapsüllerin sayısı  $(n,m)$  ile tanımlanır (<http://almaz.com/nobel/chemistry/1996b.html>).

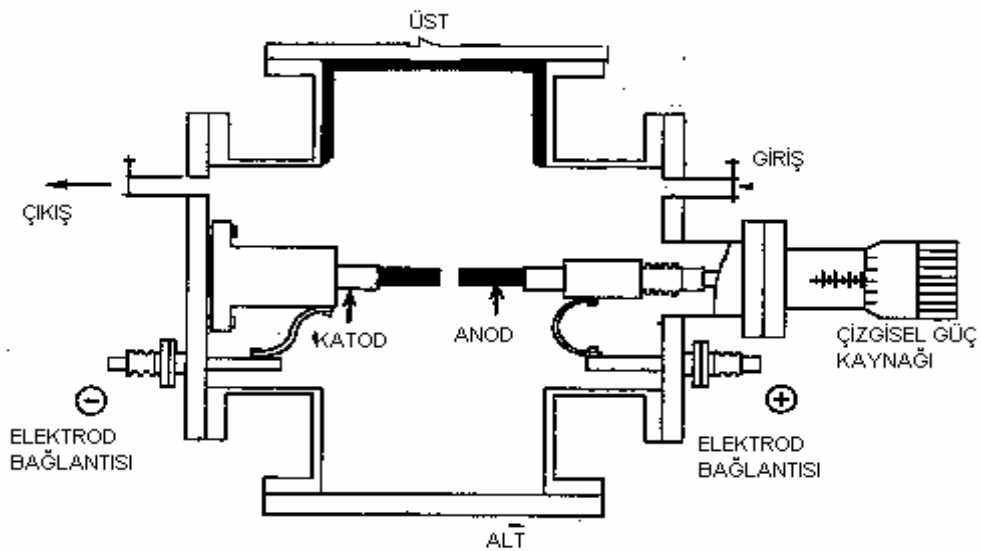
### 3. 3 KARBON NANO TÜPLERİ ELDE ETME YÖNTEMLERİ

Fransa'daki Montpellier Üniversitesinden bir grup araştırmacı ise özdeş dirençli tek katmanlı nano tüp oluşturabilecek karbon ark buharlaştırma metodunu geliştirdi. Diğer birçok araştırma grubu da günümüzde bu iki yöntemden türetilmiş yöntemlerle tek katmanlı nano tüpler üretmektedir. Görüyoruz ki; karbon nano tüpleri elde etmenin birçok yolu bulunmaktadır fakat bunlardan en önemlileri ark buharlaştırma ve lazer buharlaştırma yöntemleridir.

### 3. 3. 1 Ark Buharlaştırma Yöntemi

Nano tüp sentezi için birçok ark-buharlaştırma reaktörü kullanılmış ancak görüntüleme odası için en ideal olanı helyum kaynağına bağlı paslanmaz bir çelik vakum odası olmuştur. Kratschmer – Hoffman deneylerinde kullanılan cam kubbe oda ideal değildir. Çünkü buharlaşma sırasında çubukların ayrılmasına kolayca izin vermez. Oda hem bir difüzyon pompalı bir vakum hattına, hem de bir helyum kaynağına bağlıdır.

Bu yöntem, helyum ve argon atmosferinde yüksek saflıkta iki grafit çubuktan oluşan iki elektrotun arasına elektrik akımı uygulamaya dayandırılır. Genellikle 50-100 Å arasında olan akım, çubukların çapına, aralarındaki uzaklığa ve gaz basıncına göre değişir ve gerilimi sabitlenmiş DC bir güç kaynağı kullanılmaktadır. Fakat gerilim, basınç sabitlenince uygulanır.



Şekil 3.4 Ark buharlaşma düzeneğinin şematik gösterimi (M. A. J. Veld).

Deneyin başında akım geçmemesi için elektrotlar birbirinden ayrı tutulmalıdır. Hareket ettirilebilen anot, arklanma olayı gerçekleştirilinceye kadar katoda yaklaştırılır. Sabit bir ark elde edildiğinde, çubuklar arası uzaklık 1mm ya da daha az tutulmalıdır. Anot 6 mm çapında ve uzun, katot ise çok daha kısa ve 9 mm çapındadır. 5000°C'de grafitler buharlaşır ve anottan buharlaşan karbonun bir kısmı, katotta silindirik olarak tekrar buharlaşır. Bu silindirik tortunun merkezinde nano tüpler ve nano parçacıklar bulunur. Odadaki helyum basıncı arttıkça, nano tüp sayısında önemli bir artış oluşur.

Kobalt-Nikel katalizörü nano tüplerin oluşumunda kullanılır. Çok katmanlı nano tüpleri büyütme için katalizör gerekmezken, tek katmanlı nano tüpler ancak katalizör ile büyütülebilir. Anotta grafit kullanıldığında karbon atomları arklanma sırasında oluşmakta ve katoda gitmekte; nano tüp ve fulleren ismi oluşturmaktadır.

Ark-buharlaşma sonucunda katotta oluşan tortu şekil ve içerik bakımından, kullanılan koşullara bağlıdır. Zayıf soğutma katman halinde tortuya neden olur. Bu tip tortularda nano tüpler rastgele yerleşmiş olarak bulunur. Elektrotların iyi soğutulması durumunda daha silindirik ve homojen tortu oluşur. Bu tip tortularda erimiş malzemeden bir dış kabuk ve içte daha yumuşak lifli, içinde nano tüpler ve nano parçacıklar bulunan çekirdek bulunur. Bunlar dış kabuğu açarak dışarı çıkarılabilir. Nano tüplerin kalitesini anlamak için karbona, birkaç nano tüpten oluşan yetersiz bir örnekle fiziksel bir test yapılabilir (M.A.J. Veld).

### **3. 3. 2 Lazer Buharlaştırma Yöntemi**

Bu yöntemde, birbirini izleyen iki adet lazer pulsu kullanılmaktadır. Lazer depolanması sırasında kobalt ve nikel tozlarından oluşan grafit çubuklar kullanılmaktadır. Bu işlem esnasında, 1200 °C'de argon akışında Co ve Ni tozlarının yarı yarıya karışımlarından oluşan grafit çubuklarından elde edilen ürünler, fullerenleri temizlemek için 1000°C'de ısıtılarak tabii tutulurlar. Hareketsiz lazer pulsu, ikinci bir puls, hedefi buharlaştırmak için izler. İşlem esnasında, birbirini izleyen bu iki lazer pulsu kullanmak, karbon kirliliğini azaltmaktadır. İkinci lazer pulsu, ilkinde oluşan daha büyük parçacıkları durdurur ve onları büyüyen nano tüp yapısına ekler.

Bu şekilde üretilen malzeme, çapı 10-20 nm'den 100 µm'ye varan ip demetleri halinde görülmektedir. Her ip SWNT (Single-Wall Nano Tube) tek duvarlı nano tüp yapılarını oluşturmaya katkıda bulunur (M.A.J. Veld) ( [www. rpi. edu](http://www.rpi.edu)).

### **3. 3. 3 Mekanik Öğütme**

Mekanik öğütme ve ardışık tavlama karbon nano tüp üretimi için basit yöntemler olduğundan endüstriyel üretim için de ucuz yöntemler olarak düşünülebilir. Mekanik öğütme işlemi oda sıcaklığında 150 saate kadar sürmektedir. Öğütmenin ardından, elde edilen toz, 1400°C'de 6 saatlik nitrojen veya argon gazı akışı altında tavllanır. Bu oluşumun mekanizması bilinmemekle birlikte mekanik öğütmenin nano tüp çekirdeğini oluşturduğu tavlama işleminin nano tüp büyümesini hızlandırdığı düşünülmektedir. Tek duvarlı nano tüpler bu yöntemle hazırlanamadığı halde çok duvarlı nano tüplerin bu yöntemle elde edildiğini gösteren birçok çalışma bulunmaktadır (M.A.J. Veld).

### **3. 3. 4 Diğer Yöntemler**

Karbon nano tüpler elektroliz, alev sentezi, güneş enerjisi ve polimerin saf işlemi gibi farklı birçok yöntemle de üretilebilmektedir ( [www. rpi. edu](http://www.rpi.edu)).

### 3. 4 KARBON NANO TÜPLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

#### 3. 4. 1 Karbon Nano Tüplerin Optik Özellikleri

Elastik olmayan ışık saçılmaları içindeki bir malzemede kafes titreşimleri ya da fononları arayan Raman spektroskopisinde karbon nano tüplerin en ilginç tek-boyutlu kuantum etkilerinden bazıları görülmektedir. Genel olarak nano tüp çapı birim hücrenin boyutu arttıkça daha çok fonon yolu ortaya çıkar. Bu yollardan yalnız birkaçı Raman dağılımı tarafından uyarılabilmiştir. Bu Raman aktif yolları sayısı her yolun frekans ve titreşim gücünün nano tüp çapına nasıl bağlı olduğunu incelemeyi mümkün kılan nano tüp çapından bağımsızdır. Diğerlerinden farklı olarak, bazı yolların nano tüp çapına oldukça hassas olduğu bulunmuştur ( [www. rpi. edu](http://www.rpi.edu)).

Kentucky grubu ve Delaware Wilmington'daki Dupont Araştırma Tesisleri'ndeki Bruce Chase birçok farklı lazer uyarılma enerjilerinde Raman spectrumu ölçmüştür ( [www.ircourses.org/bruce.html](http://www.ircourses.org/bruce.html) ).

Elektron durumlarının enerjileri nano tüp çapına bağlı olduğundan, lazer frekansında bir değişiklik farklı çapta bir karbon nano tüpü rezonansa getirir ( [www. rpi. edu](http://www.rpi.edu)).

Raman spectrumları içinde kuantum etkilerini araştırma fikri tek katmanlı karbon nano tüplerin tek boyutlu elektronik ve fonon yapıya sahip olduğu düşüncesini daha da güçlü bir şekilde ortaya koyar. Delft'teki Jeroen Wildöer ve meslektaşlarının en son STM gözlemleriyle birlikte bu deneyler durumların elektronik yoğunluğunun tek boyutlu sistemin tipik tekilliğe sahip olduğunun en net onayını sağlamıştır ( [www. rpi. edu](http://www.rpi.edu)).

### 3. 4. 2 Karbon Nano Tüplerin Elektronik Özellikleri

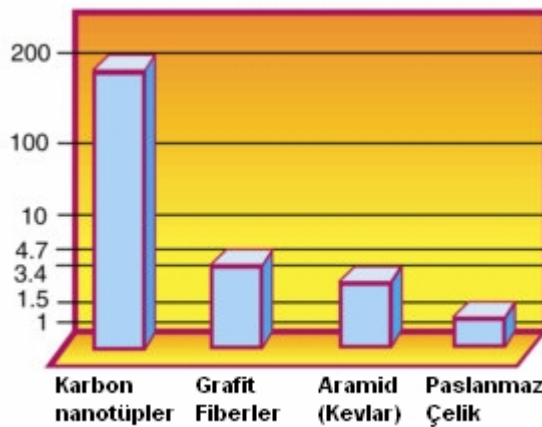
Grafit levhası yarı metaldir. Bunun anlamı sahip olduğu özellikleri yarı iletken ile metal arasında orta düzeyde olmasıdır. Grafit levha yuvarlanarak nano tüp oluşturulduğunda; daire çevresinde yalnızca karbon atomları sıralanmaz, aynı zamanda elektronların kuantum mekaniksel dalga fonksiyonları da uyumlu olarak düzenlenir. Radyal doğrultularda, elektronlar inceltilmiş tek katmanlı grafit düzlem tarafından sınırlanmıştır. Nano tüpün daire çevresinde periyodik sınır şartları ortaya çıkmaktadır. Örneğin; eğer bir nano tüp daire çevresinde 10 hegzagon bulunduruyorsa, 11. hegzagonal 1. ile çakışmaktadır. Silindir etrafında  $2n$ 'lik faz farkı ile karşılaşılır.

Kuantum sınırlarından dolayı elektronlar sadece nano tüp eksenini boyunca etkili olmaktadır, böylece dalga vektörleri de bu doğrultuda işaretlenir. Bu basit düşünce tek boyutlu bandın dağılım bağıntısını hesaplamakta kullanılır. Bu da çok iyi bilinen grafit levhası üzerinden, dalga vektörünü enerjiye bağlar. Noriaki Hamada ve meslektaşları ve daha sonra NEC Laboratuvarında küçük çaplı nano tüpler için dağılım bağıntısını hesaplamışlardır. Bu da gösteriyor ki; küçük çaplı nano tüplerin  $1/3$ 'ü metalik, geri kalanı ise çaplarına ve giriş açlarına bağlı olarak yarı iletkendir. Genel olarak  $(n,m)$  bir karbon nano tüp  $n-m=3q$  ( $q$  tam sayı) olmak şartıyla metaliktir. Bütün "koltuk tipi" nano tüpler metaliktir, "zigzag" nano tüplerin  $1/3$ 'ü de metaliktir ve  $(5,0)$ ,  $(6,4)$ ,  $(9,1)$  vb. nano tüpler de yarı iletken olur. Bu alanda Dr. Alex Zettle ve onun araştırma grubu gösterdiler ki; birbirine küçük farklarla benzemeyen iki nano tüp molekülü uç uca birleşirse, birleşme noktası diyot adı verilen bir elektrik devresi gibi işlev görür. Diyotlar devrelerde genellikle alternatif akımı, doğru akıma çevirmekte kullanılır ve doğrultucuların temelini oluşturur ([www. rpi. edu](http://www.rpi.edu)).

### 3. 4. 3 Karbon Nano Tüplerin Mekanik Özellikleri

Karbon nano tüpler sırasıyla gerilme, sağlamlık ve esneklik katsayısı terimlerinde keşfedilen en sert ve en kuvvetli materyaller olması beklenmektedir. Bu sağlamlık özel karbon atomları arasındaki kovalent  $sp^2$  bağ yapısından kaynaklanmaktadır. Karbon fiberlerinin aksine, tek katmanlı nano tüpler dikkate değer oranda esnektir. Boşluklu yapısı sayesinde basınç altında bulduklarında burkulma, eğilme gerilmesi eğilimi gösterirler. Burkulabilir, düzleştirilebilir, küçük daireler şeklinde kıvrılabilir ya da başka çeşitli esnetmeler sonucunda kırılmadan kalabilir. Dahası araştırmacılar nano tüp üzerindeki etki çekildiği zaman eski orijinal şeklini aldığını gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak nano tüpler sadece karbon fiberlerinin avantajlarına sahip olmayıp, aynı zamanda çok daha esnek ve basınç altında kırılmaya dayanıklıdır ( www. rpi. edu) (Wikipedia).

Bu özellikler tek başlarına ya da diğer özellikleriyle birleştirilerek kullanılabilir. Örneğin; Hyperion Catalysis International Company bu moleküllerden az miktarda plastiğe katarak, plastiği elektriksel olarak iletken hale getiriyor.



Şekil 3.5 Bazı genel yüksek-dayanımlı malzemelerin çekme dayanımı.

İletken plastikler otomotiv sektöründe elektriksel olarak yüklü boya imal etmek üzere kullanılıyor. Bu elektrostatik boya, spreyci boya yöntemine göre daha fazla boya tasarrufu sağlamaktadır.

## 4. BN NANO TÜPLER

### 4.1 BOR ELEMENTİ

Bor, ametal sınıfında B harfi ile gösterilen bir kimyasal elementtir. Aslında metal ile ametal arasındaki bir sınırdadır. Bor ismi borun tuzu olan boraks'tan türetilmiştir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Atom numarası 5, temel hal elektron dizilimi ise  $1s^2 2s^2 2p^1$  dir. Doğal olarak iki tane izotopu vardır. Bunlar,  $^{10}\text{B}$  (% 18,8 ) ve  $^{11}\text{B}$  (%81,2) izotoplarıdır. Her ikisinin çekirdeği spine sahip oldukları için nükleer manyetik rezonans araştırmalarında kullanılır. Borun radyoaktif izotopları  $^8\text{B}$  ve  $^{12}\text{B}$  'dirler. (<http://www.nnt.com.tr/Bor/Bor.html>)

Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, oldukça serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlı yüksek erime noktasına sahip gri-siyah bir materyaldir. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır yani optiksel karakteristik özelliklerinden biri kızılötesi ışık yaymalarıdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir, sıcaklık arttıkça iletkenliği hızla artar,  $600^\circ\text{C}$ 'de Oda sıcaklığındakine göre 100 kat artmış durumdadır. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütölmüş bor, konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir (<http://www.nnt.com.tr/Bor/Bor.html>).



Özellik	Değeri
Dünyadaki oranı	%0. 001
Yoğunluğu	2,349 g/cm <sup>3</sup>
Sertlik derecesi	9,3 Mohs
Ergime noktası	2076 °C
Kaynama noktası	3927 °C
Spesifik Isı kapasitesi	1. 021 J/(kgK)
Elektrik iletkenliği	0. 0001 S/m bei 20 °C
Isıl iletkenliği	27,4 W/(mK)
Isı Kapasitesi	11. 087(25 °C) J/(mol. K)

**Tablo 4. 1** Bor'a ait diğer bazı önemli özellikler gösterilmiştir (<http://www.nnt.com.tr/Bor/Bor.html>).

## 4. 2 BOR'UN TARİHÇESİ

Bor tuzları, 4000 yıl önce ilk kez Tibet'de kullanılmıştır. Bor, Mısırlılarda mumyalamada, Romalılarda cam yapımında, antik çağlarda Babilliler ve Etilerde, altın ve gümüş işletmeciliğinde lehim olarak, Eski Yunan ve Romalılarda zemine serpilerek arena temizliği için kullanılmıştır (BAÜ Fen Bil. Enst. Derg. (2003) . 5. 1).

875 yılında, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır. Modern bor endüstrisi ise 13.yy'da Marco Polo tarafından Tibet' ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir.

Türkiye’ de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine 20 senelik işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir.

İlk borik asit; 1700 li yılların başında demir sülfat ile boraksın ısıtılması ile kimya öğretmeni William Homberg tarafından elde edilmiştir.

Elemental bor ise 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak aynı zamanda İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur. Ayrıca 1808’de Davy borik asit elektrolizinden amorf bor elde etmiş ve 1856’da Wöhler ve Sainte-Claire Deville tarafından kristalin modifikasyonu tarif edilmiştir.

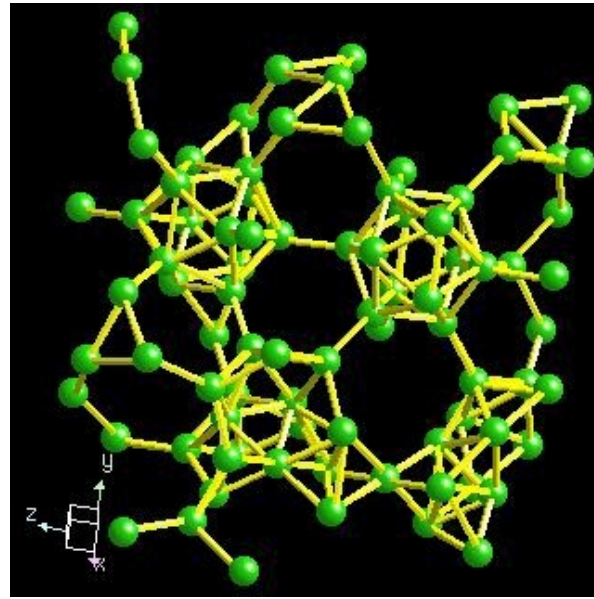
1850 yılında, Fransız mühendis Camille Desmazes’e İstanbul’da alçı taşından yapılmış bir heykel hediye edilmiştir. Fransız mühendis Desmazes, heykel üzerinde yaptırdığı analiz sonucunda, heykelin yüksek oranda boraks içerdiği anlamıştır. Bu şekilde, Anadolu’da bor madeninin varlığı ortaya çıkmıştır. Heykelin yapıldığı madenin geldiği yöre ise, Balıkesir’in Susurluk ilçesinin Sultan Çayırı’dır. Desmazes, Anadolu’da pandemit adı verilen bor madenine ulaşmış oldu.

1852’de Şili’ de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir.

1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde % 3 olan payını 1962’de % 15, 1977’ de % 39 düzeyine yükseltmiştir (BAÜ Fen Bil. Enst. Derg. (2003) . 5. 1).

### 4. 3 BOR'UN KİMYASI

Bor elementi, periyodik sistemin III. grubun başında yer alır. Elmastan sonra en sert madde olan ametal bor gri-siyah kristalin veya amorf mikro kristalin, yeşilimsi sarı renkli bir yapıya sahiptir.



Şekil 4.1 Bor'un kristal yapısı (www. nnt. com. tr/).

#### 4. 3. 1 Bor'un Kristal Yapısı

Bor bileşiklerinin yaygın kullanımları ve borun element olarak erken tanımlanmış olmasına karşın, bor kimyası çalışmaları kısmen daha kısıtlı bir alanda sürdürülmüştür. Bunun nedenleri ise temel olarak bor bileşiklerinin hidroliz veya oksidasyona yönelik sabit olmayan nitelikleri ve malzemelerin birçoğunun kullanımındaki yapısal zorluklarıdır (www. accuratus. com).

Grup III-A elementlerinden sadece bor bir ametaldir. Bu gruptaki diğer elementler; alüminyum, galyum, indiyum ve talyumdur. Bor, gruptaki diğer elementlerden çok daha küçük bir atomdur. Bu durum, ametal bor ve metal özellikteki diğer grup elemanları arasında belirli farklılıklara neden olur (www. nnt. com. tr/).

Ga, In ve Tl'un atom büyüklükleri periyodik sınıflandırmada kendilerinden hemen önce gelen elementlerin elektronik içyapılarından etkilenir. Bu nedenle de atom yarıçapı ani şekilde veya standart olarak bu elementlerin artan atom numaralarıyla birlikte artmaz. Bu elementlerin göreceli şekilde küçük oluşları gruptan aşağı inerken bile beklenen şekilde azalmayan nispeten yüksek iyonizasyon potansiyeli içermelerine neden olur.

Çok yüksek sıcaklıkta (2000°C) bor birçok metalle reaksiyona girerek borürler oluşturur. Bu madde çok serttir, kimyasal olarak sabittir ve metalik iletkenliği gelişmiştir. Bazı metalik borürlerin kristallerinde bor atomları aralıklıdır, diğerlerinde zincirler veya bor atomu katmanları (tabakaları) mevcuttur. Magnezyum borür ( $MgB_2$ ), diğer borürlerden farklı olarak bor hidrür karışımları üretecek şekilde hidrolize formu da mevcuttur.

Bor, amonyak veya nitrojen ile yüksek sıcaklıklarda bor nitrür (BN) oluşturacak şekilde reaksiyona girer. Bu malzeme karbonla izoelektroniktir ve grafitte benzerdir, fakat farklı olarak bor ve nitrür atomları içeren kristal bir yapısı vardır. Çok yüksek sıcaklık ve basınçta BN'ün bu modifikasyonu elmas türü kafes (latis) formuna dönüşür ve elmas kadar serttir.

Bor elementinin iki tane izotopu vardır. Bunlar;  $^{10}B$  (% 18,8 ) ve  $^{11}B$  (%81,2) izotoplarıdır. Her ikisinin çekirdeği spine sahip oldukları için nükleer manyetik rezonans araştırmalarında kullanılır. Borun radyoaktif izotopları  $^8B$  ve  $^{12}B$  'dirler.

Bor' u saf olarak elde etmek zordur. % 95-98 safsızlıktaki bor, borik asidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir.

Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri ihtiva eder ve küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir. Bor, tungsten yüzeyinde bor oksidin hidrolizi ile elde edilir. Bor' un 5 allotropu bilinir. Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorfu olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Borun  $\alpha$ -rombohedral yapısı en basit allotropik yapısıdır ve az bozulmuş kübik sıkı istiflenmede hemen hemen düzenli ikosahedral  $^{12}\text{B}$  içerir. Rombohedral birim hücre  $a_0 = 5.057 \text{ \AA}$ ,  $a = 58.060 \text{ \AA}$  sahiptir ve 12 adet B atomu içerir.

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristal haldeki bor kolay reaksiyona girmez.

Bor ve bor bileşikleri, termoelektrik tipindeki elektrik üreticileri ve yüksek sıcaklıkta emniyetle çalışan yarıiletkenler için infrared (kızılötesi) ışınlara saydam olan pencereleri yapmak için malzeme olarak kullanılır. Bor yanıcı bir elementtir, fakat tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır.

Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur.

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD' nin batı bölgeleri ve Akdeniz' den Kazakistan' a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0.5- 9.6 ppm, tatlı sularda ise 0.01-1.5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD' nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır.

Borun temel cevherleri; kernit ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), kolemanit ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ve uleksit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) gibi boratlardır.

#### 4. 4 BOR'UN KULLANIM ALANLARI

Saflık derecesi yüksek (99,99%) kristalize bor, elektronik yapı elemanları ve yarı iletkenlerde kullanılır. Yine kristalize borun tel şeklindeki kristalleri uçak sanayi ve uzay taşıtlarında bulunan sentetik malzemelerde ve hafif madenlerde (alaşım) elyaf kuvvetlendiricisi olarak kullanılmaktadır. Amorf Bor havai fişeklerin karışımında veya katı roket yakıtlarında katkı maddesi olarak kullanılır. Demirle alaşımı (ferrobor) sonucu sertlik derecesi çok yüksek çeliklerin imalatına olanak sağlar. Bu alaşımlar Bor  $\text{B}_{10}$  izotopuyla beraber atom reaktörlerinde nötron absorbanı olarak da kullanılmaktadır. Karbon ile kullanımda borkarbit elde edilir (sertlik: 9,3), Alüminyum ile de kadretik Bor (bor elması, AIB12) elde edilir ki her ikisinin de yüksek sertlik dereceleri doğrultusunda taşlama, bilyeleme malzemeleri veya aşınmaya dayanıklı parçalar olarak kullanılırlar. İzolasyon (yalıtım) ve ağartma malzemeleri (Perborate) imalatlarındaki kullanımları nedeniyle bor bileşiklerinden Borik asit  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve Sodyum tetraborad  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Borax) teknik açıdan önemlidirler ( [www.nnt.com.tr](http://www.nnt.com.tr) ).

Böylece çok çeşitli sektörlerde kullanılan bor minerallerinin ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10 'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Aşağıda bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları verilmiştir ([www.nnt.com.tr](http://www.nnt.com.tr)).

Elementer Bor'un kullanıldığı önemli uygulamalar:

- Roket yakıtlarında kompozit (katkı maddesi),
- İnce taneli inşaat çeliğine alaşım ilavesi,
- Nükleer yakıtların muhafazası için kullanılan çeliğe kompozit,
- Nikel esaslı alaşımlar,
- Bakırın deoksidasyonu,
- Helikopter pervaneleri,
- Tenis raketleri, golf sopası,(kristalize Bor ve borfibrin),
- Bombardıman uçaklarındaki kaplama (yetersiz radar yankısı),
- Havai fişekler ve işaret fişeklerinde (kuvvetli yeşil ışıktan dolayı),
- Silisyuma p-aşılması,
- Atom reaktörlerindeki kontrol çubuklarında (Ferrobor ve  $^{10}\text{B}$ ),
- Radyasyona dayanıklı kıyafetlerde, gübrelerde,
- Uçak yakıtlarının temizlenmesinde

Bor bileşiklerinin kullanıldığı önemli uygulamalar:

- Çamaşır tozları (Perborate),
- Termik izolasyon (Bor silisyum fibrinleri),
- Işık dalgası iletkenleri,
- Isıya dayanıklı borsilikat camlar (Pyrex, Duran),
- Seramik vernikleme (sırlama),
- Bitki koruma (haşarata karşı) malzemeleri,
- Fren ve debriyaj balataları,
- Zırh ve kurşungeçirmez yelekler,
- Lehim kullanımında (borik asit),
- Tahta koruma ürünlerinde (az zehirli oluşundan),
- Alev dayanıklılığından dolayı platinlerde,
- Kanser tedavisinde terapi metodu (Boron Neutron Capture Therapie, BNCT)  
([www.nnt.com.tr](http://www.nnt.com.tr)).

## 4. 5 BOR NİTRÜR

BN, boron ve nitrojen atomlarını içeren ikili kimyasal bir bileşiktir. Deneysel formülü bu yüzden BN dir. BN, karbon ile izoelektroniktir, karbona benzer. BN'ler çeşitli polimorfik (çok çeşitli) formlarda bulunurlar. Bunlardan bazıları grafit ve elmasa benzerler. Elmasa benzer polimorfik formu bilinen en sert materyaldir ve grafit benzer polimorfik formu ise çok kullanışlı bir yağlama maddesi olarak kullanılır. Buna ek olarak, bu polimorfiklerin her ikisi de radar-emici özellikler gösterirler.

## 4. 6 NANO TÜP ÇEŞİTLERİ

### 4. 6. 1 Hegzagonal BN

BN'nin grafit benzer polimorfik formu, h-BN olarak bilinir. h-BN,  $\alpha$ -BN veya g-BN (graphitic-BN) ve bazı yerlerde de 'beyaz grafit' olarak adlandırılır. h-polimorfik, grafit benzer hegzagonal levhaların birleştirilmesiyle meydana gelir. Bu tabakalardan farklı olarak ara tabakaya atomların tutunduğu '(boron atomları ve üzerindeki nitrojen atomları) kayıt bölümü-merkez' adı verilir. Bu merkez, B-N bandının polaritesini yansıtır. BN içinde azalan kovalentlik, grafitte bağlı elektriksel iletkenliğin azaldığını gösterir ki; bu da yarı-metal hegzagonal levhaların içindeki pi-bağlarının bir ağına doğru elektriği iletir.

h-BN, hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda yağlama maddesidir. Bu özellikle elektriksel iletkenlik ve grafitin kimyasal reaktiflik problemlerini çözmede oldukça kullanışlıdır. Yağlama mekanizmalarında tabakalar arasında su moleküllerinin geçmesi çok zordur. BN yağlar da bu yüzden vakumda dahi uzay uygulamalarında kullanılabilir.



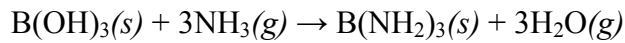
h-BN, inert atmosferde 2800°C'de, vakumda 1400°C'de ve havada 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kararlıdır. h-BN, tüm elektriksel yalıtkanların en iyi termal iletkenliğine sahiptir. h-BN tamamen inerttir ve çoğu erimiş materyallerle (örneğin: Al, Cu, Zn, Fe ve çelikler, Ge, silikon, Boron, cryolite, cam ve halejenür tuzlar) ıslanmaz. İyi bir h-BN bazı kozmetiklerde, boyalarda, dental çimentolarda ve kurşun kalemlerde kullanılır ([http://en.wikipedia.org/wiki/Boron\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride)).

#### 4. 6. 1. 1 h-BN Hazırlama

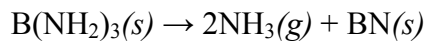
BN ince filmleri boron-triklorit ve nitrojenden CVD yöntemiyle elde edilebilirler. Endüstriyel üretimi iki reaksiyon temel alınarak yapılmaktadır:

- Amonyak ile eritilmiş borik asit
- Borik asit veya alkalin boratlar ile üre, guadin ve melemin veya nitrojen atmosferinde uygun organik nitrojen bileşikleri ile yapılır.

Amonyak ve borik asit içeren bu reaksiyonlar aşağıdaki gibi:



ve ısıtma yolu ile:



Yağlar için BN veriminin çok iyi olması, 5500°C'de nitrojen plazmada boron tozlarının yanmasıyla olur ([http://en.wikipedia.org/wiki/Boron\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride)).

#### 4. 6. 2 Kübik BN (c-BN)

Kübik BN oldukça serttir, buna rağmen elmasan yine de daha az serttir. Elmasa benzese de BN, elektriksel bir yalıtkan ve mükemmel bir ısısal iletkenidir. Elmasa benzer polimorfolojiye sahip olan c-BN, c-BN,  $\beta$ -BN ve z-BN olarak gösterilmektedir. Endüstriyel aletler için aşındırıcı olarak kullanımı yaygındır. Yüksek sıcaklıklarda, nikel-demir'de ve buna bağlı alaşımlarda çözünmediğinden kullanımı artar ki bu da elmas karbür vermek için bu metallerde çözünebilir. Polikristal c-BN aşındırıcılar, çelikle eşleşmek için de kullanılır ki, burada elmas aşındırıcılar alüminyum alaşımlar, seramikler için tercih edilir. Elmasa benzer c-BN, fononlardan dolayı çok iyi termal iletkenliğe sahiptirler. Yüksek sıcaklıklarda oksijenle temasa geçtiğinde BN formları, boron oksidin pasifleşme tabakalarıdır. BN, metallerle çok iyi bağ yapar. Bu yüzden metal boritlerin veya nitrillerin ara tabakalarının yapısındadır. c-BNlerle metaller, kesici alet ve bu aletlerin küçük parçaları olarak sıklıkla kullanılırlar. Taşlama (bileme) işlemleri, yumuşatıcı bağlamalar (örneğin; reçine, gözenekli seramikler ve yumuşak metaller) için kullanılır ([http://en.wikipedia.org/wiki/Boron\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride)).

#### 4. 6. 2. 1 c-BN Hazırlama

c-BN, yüksek basınç ve sıcaklıklarda hegzagonal boron nitrilin kimyasal işleme tabi tutulmasıyla üretilir. Çoğunlukla sentetik elmas olarak, grafitten üretilir. h-BN'nin, c-BN forma dönüşmesi için 18 GPa ve üzeri basınçlarda, 1730 - 3230°C arası sıcaklık gerekmektedir. Ayrıca boron oksidin çok az bir miktarı ile sıcaklık 1500°C'ye, basınç ise 4-7 GPa'ya düşürülebilir.

Endüstride, katalizör olarak kullanılan BN dönüştürme işleminde, katalizör materyaller farklı üretim metotlarıyla birbirinden ayrılırlar. Diğer endüstriyel sentez metotları, sıcaklık eğilimi veya patlayıcı şok dalgası gibi metotları kristal büyütmede kullanılır ([http://en.wikipedia.org/wiki/Boron\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride)).

**Not:** Şok dalgası metodu, heteroelmas adı verilen materyalleri üretmek amacı ile kullanılır. Heteroelmas: C, B ve N'in birleşiminden oluşan süper sıkı materyaldir.

### 4. 6. 3 BN'İN DİĞER POLİMORFİKLERİ

#### 4. 6. 3. 1 w-BN

w-BN olarak bilinen, hegzagonal BN yüksek basınçlarda meydana gelen süper sıkı bir fazdır. Bu hegzagonal faz, grafitik materyal tabakalarından farklıdır; wurtzit bir yapıya sahiptir ve elmadan daha büyük bir dişleme (aşındırma ya da kesme) kuvvetine sahiptir.

#### 4. 6. 3. 2 Rombohedral BN

Rombohedral BN, hegzagonal bor nitrid benzer. c-BN'den hegzagonal forma dönüşmesi esnasında form alır.

#### 4. 6. 3. 3 BN-Fiberler

h-BN, fiber formunda hazırlanabilir. Yapısal olarak karbon fiberle benzer ve bazıları ' beyaz karbon fiber ' adını alır. 1800°C nitrojene boron oksidin eklenmesi ile kalıptan çıkan borazin fiberlerin termal bozunma yolu ile BN fiberler hazırlanabilir. BN fiberler, kompozit materyallerde kuvvetlendirmek için kullanılırlar.

### 4. 7 BN NANO YAPILAR

#### 4. 7. 1 BN Nano Tüpler

BN fiberlere benzer BNNT'ler  $^{10}\text{B}$ 'un nötron absorpsiyon özelliklerinden dolayı, boronun integrasyonu uzay uygulamaları için kullanılırken, yapısal materyallerde  $^{10}\text{B}$ 'un hafif izotopu radyasyon koruma özelliklerini artırır. BNNT'ler, ileriki konularda ayrıntılı biçimde incelenecektir.

#### 4. 7. 2 BN Nano Ağ'lar

BN nano ağ, iki boyutlu inorganik yapılı yeni bir materyaldir. Oldukça düzgün olan ağ yapısı ile rutenyum ve radyum üzerine h-BN'nin tek bir tabakasını içerir. İki gözenek merkezi arası uzaklık 3,2 nm'dir ve gözenekler 0,05nm derinliğindedir. BN nano ağ, 796°C sıcaklık ve üzeri sıcaklıklar için boşlukta, havada ve bazı sıvılarda kararlıdır. Bu karakteristikler, nano teknolojiye nano ağın farklı uygulamalarına ışık tutmaktadır.

#### 4. 7. 3 Amorf BN

a-BN tabakaları, bazı yarı iletken araçlarda kullanılırlar. a-BN'ler, TH-CVD veya sezyum ile trikloroborazinin kimyasal bozunması yolu ile hazırlanabilir. TH-CVD, h-BN tabakalarının ve yüksek sıcaklıklarda c-BN'lerin tortulaşması (depolanması) için de kullanılabilir.

#### 4. 8 BN NANO TÜPLER

Kübik BN (c-BN) çeşitleri elmadan sonra gelen en sert maddelerdir ve c-BN'lerin termal ve kimyasal kararlılıkları elmadan daha üstündür. Elmanın aksine, c-BN tozları tavlansak daha büyük c-BN kümeleri üretilebilirler. Sonuç olarak, c-BN'lerin mekanik uygulamalarda yaygın bir biçimde kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca nadiren de olsa, 'lonsdaleite'ye benzeyen w-BN modifikasyonu, kübik formdan bile daha sert olabilir.

Kimyasal ve termal kararlılıkları çok iyi olduğundan dolayı tavlansak BN seramikleri genellikle yüksek sıcaklıklarda çalışan cihazların parçaları olarak kullanılırlar. BN nano teknolojiye mükemmel bir potansiyele sahiptir. BNNT'ler, CNT'lere benzer yapıda üretilebilirler örneğin grafit veya BN levhalar kendi üzerlerine yuvarlanarak elde edilebilir ve farklı özelliklere sahip olabilirler. Burada CNT'ler yuvarlama yönü ve açısına bağlı olarak metalik veya yarı metalik olabilirler.

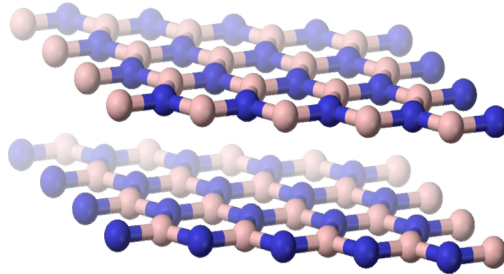
BNNT ise yaklaşık 5,5eV'luk geniş bant aralığı ile elmasa benzer şekilde elektriksel olarak yalıtkandır.

Burada BNNT'ler, tüp giriş açısı ve morfolojisinden hemen hemen bağımsızdır ve diğer BN formlar da benzer şekilde CNT'lerden daha çok termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir.

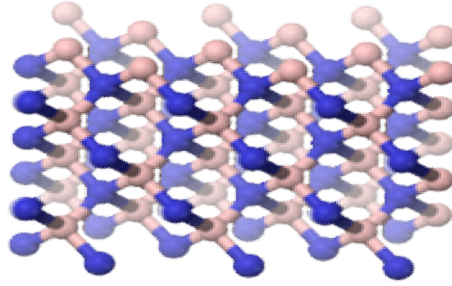
#### 4. 9 BN NANO TÜPLERİN YAPISI

BN'nin birçok allotropu olduğu bilinir. En kararlısı h-BN formudur. Grafite benzer yapıda bir tabakaya sahiptir. Her bir tabakasında boron ve nitrojen atomları kovalent bağ ile bağlanmıştır. Buradaki tabakalar ise van der Waals bağları ile birbirine tutunur. Bu tabakaları ayıran ara tabakaya 'registry' adı verilir. Nitrojen atomları üzerine Boron atomları yerleştirilerek atomlar tutturulduğu için grafite benzer bir model ortaya çıkar. Bu 'registry' tabakası B-N bağlarının polaritesini yansıtır. h-BN ve grafite benzerler ([http://en.wikipedia.org/wiki/Boron\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride)).

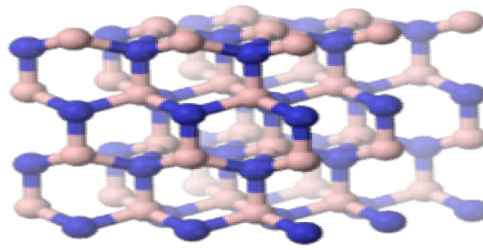
Elmasa benzer c-BN, nispeten h-BN'ye göre yarı karardır. Fakat bu formlar arasındaki ters orantı çevresel şartlarda ihmal edilebilir. Kübik form 'zinc blende' kristal yapısına sahiptir ve  $\alpha$ -BN veya c-BN olarak da adlandırılır. w-BN formu, 'lonsdaleite'ye benzer yapıdadır ve nadiren karbonun hegzagonal polimorfüdür.



Şekil 4.2  $\alpha$ -BN ([http://en.wikipedia.org/wiki/Boron\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride)).



Şekil 4.3 sfalerit BN ([http://en.wikipedia.org/wiki/Boron\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride)).



Şekil 4.4 w-BN ([http://en.wikipedia.org/wiki/Boron\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride)).

#### 4. 9. 1 Fiziksel Özellikleri

h-BN’de BN tabakalarının eğri yapıları, BN’de bağların azalmasına sebep olur. Bu yüzden elektriksel iletkenlik daha da azalır. Buradaki ara tabaka etkileşimi grafitte bağlı h-BN’nin yumuşamasına sebep olur. h-BN’de azalan elektron belirsizliği büyük bir bant genişliği ve rengin yok olmasıyla da belli olmaktadır. h-BN’lerin en önemli özelliği, yüksek anizotropideki zayıf ve temel düzlemler içerisinde farklı ve güçlü kovalent bağlarının var olmasıdır. Bu duruma örnek vermek istersek; sertlikleri, elektriksel ve termal iletkenlikleri BN’lerin dikey düzlemlerinden daha yüksek değerlere sahiptir. c-BN ve w-BN’nin özellikleri h-BN’nin aksine birbirlerine daha yakındır. Bu materyaller aşırı serttir ve c-BN, elmastan daha az sert ve w-BN elmastan daha sert dahi olabilir. c-BN’ler ısısal olarak metallere karşı çok daha kararlı olduklarından dolayı mekaniksel uygulamalarda elmastan daha kullanışlıdır. BN’nin termal iletkenliği, tüm elektriksel yalıtkanların arasında en yüksektir.

BN, Be ile p-tipi, B, sülfür, silikon ile n-tipi katkılanabilir, C ve N katkılamaya yardımcı olurlar yani katalizör görevi görürler. Hem h-BN hem c-BN, UV alanına uyan geniş bant aralığı enerjisine sahip yarı iletkenlerdir. h-BN veya c-BN'ye voltaj uygulandığında 215 ile 250 nm arası derin UV ışığı yayarlar ve bu yüzden lazerler veya ışık yayan diyotlar olarak bilinirler ([http://en.wikipedia.org/wiki/Boron\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride)).

**BN, grafit ve elmasın oda sıcaklığındaki özelliklerinin karşılaştırılması. h-BN ve grafitin bazı özelliklerinin bazal düzlemler ( $\parallel$ ) ve normal düzlemlerle ( $\perp$ ) farklılıkları aşağıdaki tabloda verilmiştir.**

Materyal	h-BN	c-BN	w-BN	Grafit	Elmas
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	~2.1	3.45	3.49	~2.1	3.515
Mohs sertliği	1-2	~10	~10	1-2	10
Knoop sertliği (GPa)		45	34		100
Bulk modülü (GPa)	36.5	400	400	34	440
Isısal iletkenlik(W/cm K)	6 $\parallel$ ; 0.3 $\perp$	7.4		2-20 $\parallel$ ; 0.02-0.8 $\perp$	6-20
Isısal genleşme (10 <sup>-6</sup> /°C)	-2.7 $\parallel$ ; 38 $\perp$	1.2	2.7	-1.5 $\parallel$ ; 25 $\perp$	0.8
Bant aralığı (eV)	5.2	6.4	4.5-5.5	0	5.5
Kırılma indisi	1.8	2.1	2.05		2.4
Manyetik duyarlılık ( $\mu\text{emu/g}$ )	-0.48 $\parallel$ ; -17.3 $\perp$			-0.2...-2.7 $\parallel$ ; -20...-28 $\perp$	-1.6

**Tablo 4.2** ([http://en.wikipedia.org/wiki/Boron\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride)).



#### 4. 9. 2 Termal Kararlılık

Katılarla BN'nin reaktivitesi			
Solid	Ambient	Action	Threshold T (°C)
Mo	10 <sup>-2</sup> Pa vakum	Reaksiyon	1360
Ni	10 <sup>-2</sup> Pa vakum	Islatma	1360
Fe, Ni, Co	argon	Tepki	1400-1500
Al	10 <sup>-2</sup> Pa vakum	Islanma ve reaksiyon	1050
Si	10 <sup>-3</sup> Pa vakum	Islanma	1500
Cu, Ag, Au, Ga, In, Ge, Sn	10 <sup>-3</sup> Pa vakum	Islanma yok	1100
B		Islanma yok	2200
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>-2</sup> Pa vakum	Reaksiyon yok	1360

**Tablo 4. 3** ([http://en.wikipedia.org/wiki/Boron\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride)).

h-BN ve c-BN ( ve muhtemelen w-BN ) fevkalade kimyasal ve termal kararlılık gösterirler. Örnek verecek olursak; havada 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kararlıdır. Vakumda 1400°C'de ve durgun atmosferde 2500°C üzerinde kararlıdır.

c-BN'nin termal kararlılığı aşağıdaki gibi takip eder:

- Hava veya oksijende B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koruyucu tabakası, yaklaşık 1300°C'de oksidasyona karşı korur; 1400°C'de hegzagonal forma dönüşmez.
- N'de 12 saat ve 1525°C'de h-BN'ye dönüşebilir.
- Vakumda (10<sup>-5</sup> Pa), 1550-1600°C'de h-BN'ye dönüşebilir.

#### 4. 9. 3 Kimyasal Kararlılık

BN, olağan asitlerin içerisinde çözülemez fakat LiOH, KOH, NaOH... gibi nitritler ve eriyik alkalın tuzlarında çözülebilirler. Bundan dolayı, 'etchant'lar olarak da kullanılırlar. Eylemsiz doğası gereği BN nano tüpler büyük avantaja sahiptirler. BN, yüksek sıcaklıklardaki olağanüstü şartlara maruz kaldığında reaksiyona girmesi olası materyallerdir. Bu, tüplerin kimyasal işlevlerini yok edebilirken, BN nano tüpler karbon nano tüplerden daha fazla gerginliğe dayanabilir ve uzayabilir.

### 5. CVD YÖNTEMİ

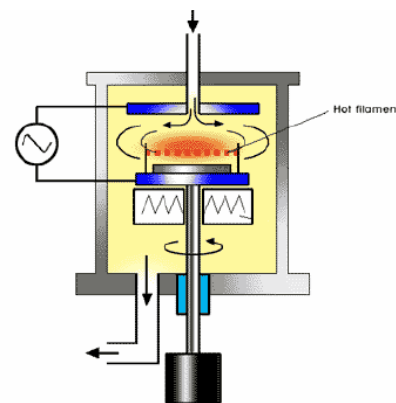
Chemical Vapour Deposition - Kimyasal Buhar Depolama (CVD) sentezi, gazlı bir karbon molekülüne enerji transfer etmek için sıcak dirençli bir bobin veya plazma gibi bir enerji kaynağı kullanılarak gaz fazında bir karbon kaynağa yerleştirilerek gerçekleştirilir. Enerji kaynağı, reaktif atomik karbon içerisinde 'crack' yani çatlak molekül kullanılır. Karbon, bağlanacağı yerde bir katalizör ile kaplanır ve ısıtılır. (genellikle 1. sıradaki geçiş metallere Ni, Fe, Co gibi katalizör olarak kullanılır. ) Eğer parametreler tam olarak korunursa, CNT'ler form alacaktır. Nanometre düzeyinde konumsal kontrol iyi ise CVD kullanılarak mükemmel sıra oluşturulabilir. Nano tüplerin büyüme oranı gibi çapı da kontrol altına alınır ise işlem sürdürülebilir. Uygun metal katalizör, MWNT'den ziyade SWNT'in büyümesinde tercih edilebilir (M. A. J. Veld).

CVD sentezi, nano tüpün gerçek sentezini takip eden katalizör hazırlama aşamasını içeren iki aşamalı bir işlemdir. Katalizör, genellikle taban üzerine bir geçiş metali püskürtme yolu ile hazırlanır. Sonrasında çekirdeklenen katalizör parçasını indüklemek için termal tavlama veya kimyasal aşındırma kullanılır. Termal tavlama, büyüyecek olan nano tüplerden taban üzerinde bir küme oluşturmasıyla sonuçlanır. Amonyak, aşındırıcı olarak kullanılabilir. CVD yolu ile nano tüplerin sentezi için sıcaklık genellikle 650-900°C arasındadır ve istenilen sıcaklığa çıkarması belirli sıcaklıklara kadar mümkün olmaktadır (M. A. J. Veld).

Bu anlatılanlar CVD işleminin temel prensipleridir. Son yıllarda, termal-ısıtma ile CVD, plazma çoğaltma ile CVD, katalitik alkol CVD, buhar faz büyütme, aero-jel destekli CVD ve lazer yardımcı termal CVD yöntemleri geliştirilmiştir.

### 5.1 PLAZMA ÇOĞALTMA İLE CVD YÖNTEMİ

Bu metotta, ısıtılı bir deşarj çemberinde veya her iki elektrot arasına uygulanan yüksek frekanslı voltaj uygulamasıyla bir reaksiyon oluşmasından yararlanılmaktadır. Bir alt katman, elektron yerine yerleştirilir. Düzgün bir film elde etmek amacıyla reaksiyon gazı karşı katmandan uygulanır (M. A. J. Veld).



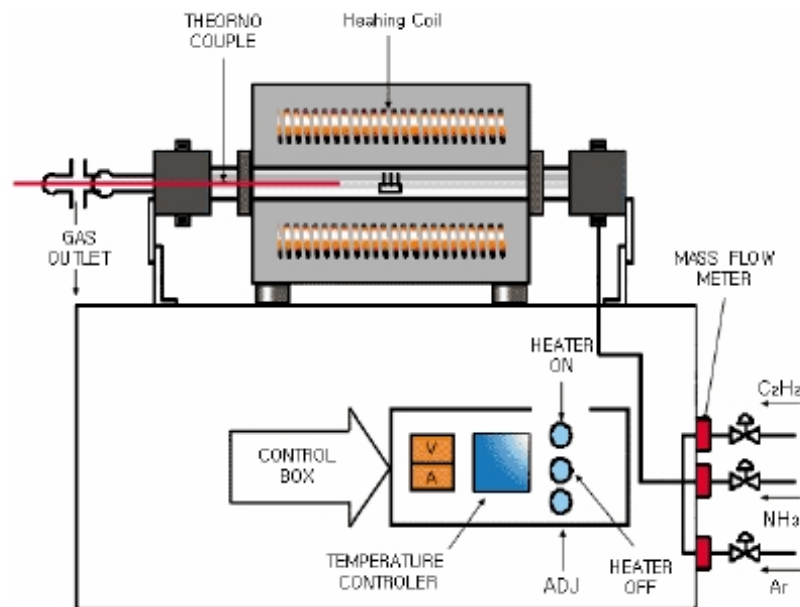
**Şekil 5.1** Paralel tabakalı elektrot yapısıyla tipik bir plazma CVD aparatlarıyla kurulmuş şematik bir diyagramı gösterir (M. A. J. Veld).

Ni, Fe, Co gibi katalitik metaller kullanılır. Daha sonra, nanoskopik metal parçacıkları forma girer. Böylece nano tüpler yüksek frekans gücünden meydana gelen ışıltılı deşarj yolu ile alt katman üzerine metal parçaları büyüyecektir (M. A. J. Veld).

Katalizör, mikro yapı, morfoloji, duvar kalınlığı, büyüme oranı ve nano tüp çapı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir.

## 5.2 TERMAL CVD

Bu metotta, Ni, Fe, Co veya üç katalitik metalin karışımı bir alt tabaka üzerinde ilk olarak depolanır. Bu tabaka daha sonra, damıtılmış suyla seyreltilen HF çözeltisinde aşındırılır ve örnek kuartz (küvet) şeklindeki kaba yerleştirilir. Bu kap, bir CVD reaksiyon fırınına yerleştirilir ve nanometre boyutlu katalitik metal parçacıkları 750 – 1050°C sıcaklıkta  $\text{NH}_3$  gazı kullanılarak katalitik metal filmler eklenerek form alırlar. Nano tüpler de, CVD sentezinde, katalitik metal parçacıklar üzerinde büyütülürler (M. A. J. Veld).

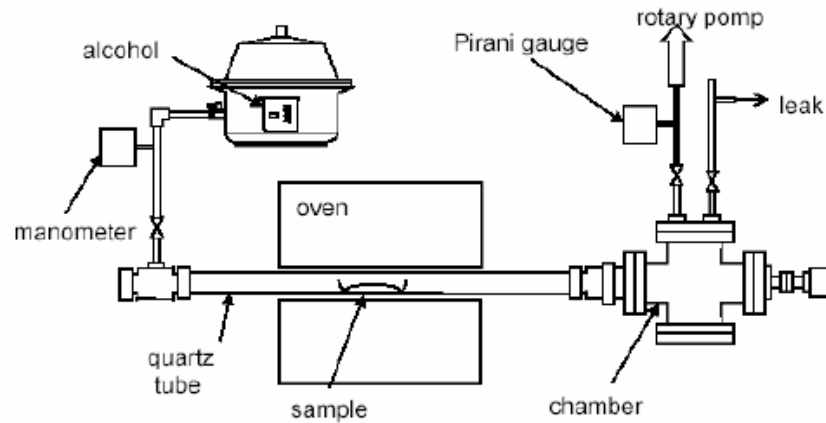


Şekil 5.2 Termal CVD aparatlarının şematik diyagramı (M. A. J. Veld).

Termal CVD yöntemi ile bir Fe katalitik film üzerinde nano tüpler büyütüldüğünde nano tüp çap alanı katalitik filmin kalınlığına bağlıdır. 13 nm'lik bir kalınlık kullanıldığında, 30-40 nm arasında çap dağılımı gösterir. 27 nm'lik bir kalınlık kullanıldığında çap dağılımı, 100-200nm olarak görünür. Burada nano tüpler, çok duvarlı olarak form alırlar (M. A. J. Veld).

### 5.3 KATALİTİK ALKOL CVD

Alkol Katalitik CVD (ACCVD) tekniği, düşük maliyetli yüksek kaliteli SWNT'lerin büyük boyutta üretilmesi için geliştirilmiştir. Bu teknikte, buharlaşan alkoller, metanol ve etanol, zeolitle desteklenen demir ve kobalt katalitik metal parçacıkları üzerinden kullanılır. Üretim, yaklaşık 550°C'lik minimum düşük sıcaklık altında mümkündür. Buna göre, yüksek sıcaklıktaki SWNT'lerin oluşmasındaki engeller, sallanan bağlar ile karbon atomlarını taşır ve hidroksil kökleri katalitik metal parçacıkları üzerinden alkolün reaksiyona girmesiyle oluşur. SWNT'lerin çapı yaklaşık 1 nm'dir (M. A. J. Veld).

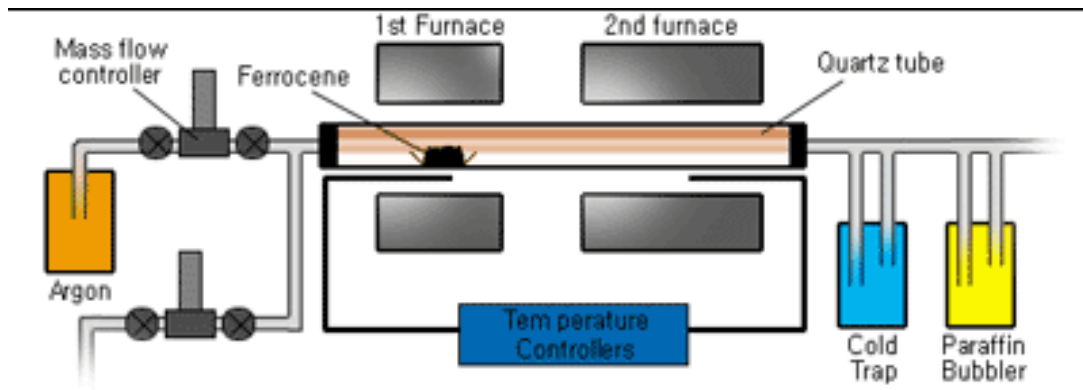


Şekil 5.3 Deneysel aparatların şematik diyagramı (M. A. J. Veld).

Bu tekniğin yüksek saflık özellikleri ve daha düşük reaksiyon sıcaklığı düşük maliyetle mümkün boyutlarda üretimi kolaylaştırmıştır.

## 5.4 BUHAR FAZ BÜYÜTME

Buhar faz büyütme, nano tüp sentez metodudur. Bir substrat olmadan odada katalitik metal ile reaksiyon direkt uygulanır (M. A. J. Veld).



Şekil 5.4 Buhar faz büyütme elemanlarının bir diyagramı (M. A. J. Veld).

İki fırın reaksiyon odasında bulunur. Ferrosen katalizör olarak kullanılır. İlk fırında katalitik karbon'un (ya da herhangi bir metal olabilir) buharlaştırılması düşük sıcaklığa bağlı olarak sürdürülür. Oluşan katalitik parçacıklar şekil alır ve ikinci fırına uzatıldıklarında ayrışan metaller (karbonlar) katalitik metal parçacıkları tarafından soğurulur ve yayılır. Burada karbon nano tüp sentezlenmiş olur. CNT'ün çapı, buhar faz büyütme kullanılarak SWNT'lerde 2-4 nm, MWNT'lerde 70-100nm arasında oluşmuştur.

## 5.5 AERO-GEL DESTEKLİ CVD

SWNT'ler bu metotla, aero-gel destekli Fe/Mo katalizörü üzerine karbon monoksidin parçalanmasıyla sentezlenmiştir. Burada SWNT'lerin kalitesi ve etki alanı, desteklenen metalin yüzey alanı, verilen gaz ve reaksiyon sıcaklığı önemli faktörlerdir. Büyük yüzey alanı, katalizörün üretimini diğer metotlardaki üretimine nazaran daha iyi kılmıştır (M. A. J. Veld).

## 6. NİTROJEN GAZI VE TRİMETİLEN BORAT'TAN BOR NİTRÜR NANO TÜPLERİN TERMAL-ISITMA CVD SENTEZİ

### DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu deneysel çalışmada, BN nano tüp sentezlemesi iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada materyal hazırlama, ikinci aşamada ise üretilen BN nano tüpün SEM(Taramalı Elektron Mikroskobu), HRTEM (Yüksek Çözünürlüklü Alan Emisyonu İletim Elektron Mikroskobu), TF-XRD (İnce Film-X-ışını Difraktometresi), FTIR (Fourier Kızılötesi Dönüşüm) cihazları ile sonuçları irdelenmiştir.

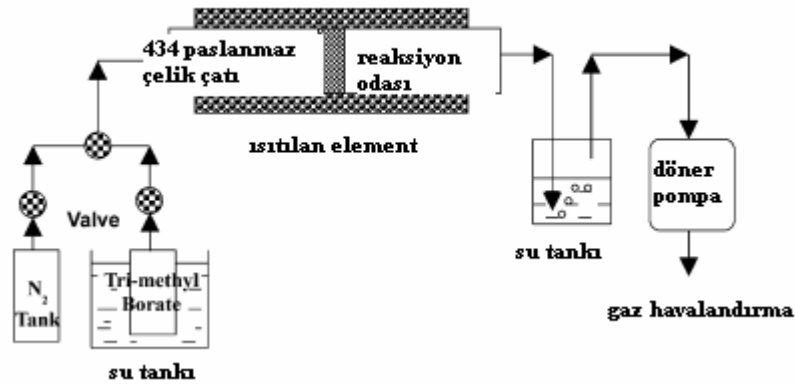
Bor nitrür (BN), elektriksel endüstri üzerine geniş uygulamaları bulunan III – V grup bileşiklerindedir. Bu çalışmada, BN nano tüp, sırasıyla B ve N kaynağı olarak tepkime odasında uçuşan nitrojen gazı ve 60°C'de buharlaşmış trimetilen borat ile termal-ısıtma kimyasal buhar depolama (TH-CVD) ile sentezlenmiştir.

Bor nitrür (BN), berilyum (p-tipi) ve silikon (n-tipi) ile kolay katkılanabilme, yüksek sıcaklıkta kararlılık, mekaniksel gücü ile dayanıklılık, yüksek termal iletkenlik ve düşük yoğunluk gibi eşsiz özelliklerinden dolayı III – V grup bileşikleri arasında en ilginçidir. Bu gibi özelliklerinden dolayı birçok uygulamada karbon ilişkili materyaller için iyi bir alternatif olarak göze çarpmaktadır (D. Golberg 2002).

BN nano tüpler, ark boşaltma, lazer ablasyon (kesip-çıkarma), karbon nano tüp kalıp sınırlaması ve bazı özel tasarlanmış metotlarla üretilmektedir. CVD metot, BN yapısının birçok türünde kullanılmış ve katalizör veya nikel borit ile buharlaştırılmıştır (E. Bengu 2001).

## 6.1 MATERYAL HAZIRLAMA

BN nano tüp, oto-katalizör işlemi ile TH-CVD ile sentezlenmiştir. 0.5 mm çapındaki 434 kodlu paslanmaz çelik tel, diske benzer şekilde sarılmış ve TH-CVD odasının merkezine yerleştirilmiştir. Oda, çapı 52mm, uzunluğu 60cm olan saf  $Al_2O_3$  'ten oluşur. Tüp, çember termal rezistant ile üç-yollu konnektör tarafından her iki yönde de mühürlenmiştir. Ultra saf nitrojen gazı ve trimetilen borat (TMB) sırasıyla N ve B kaynağı olarak tanıtılmıştır. TMB, 60°C sıcaklıkta bir su tankında buharlaştırılır ve aşınmaya dayanıklı bir tüp yolu ile TH-CVD odasına aktarılır. Reaksiyon gazları, 434 paslanmaz çelik bobinin yüzeyleri üzerindeki reaksiyonu tamamlamak için durgun bir akış formunda olacaktırlar. Nitrojen gazının akma oranı  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  dir. Su tankına doğru ilerleyen havalandırma döner bir pompa şeklinde olup suda çözünen gazı taşımak için kullanılır. Gaz çözündüğünde çevre havalandırılmış olur. TH-CVD odası, iki saat ısısını koruyan ve  $3^\circ\text{C min}^{-1}$  ısıtma hızı ile  $800^\circ\text{-}1300^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ısıtılır. BN nano tüpler, bobin yüzeyinden kaldırılabilirler. TH-CVD cihazının tasarımı Şekil 6.1'de verilmiştir (F. H. Lin 2005).



Şekil 6.1 TH-CVD cihazının tasarımı (F. H. Lin 2005).



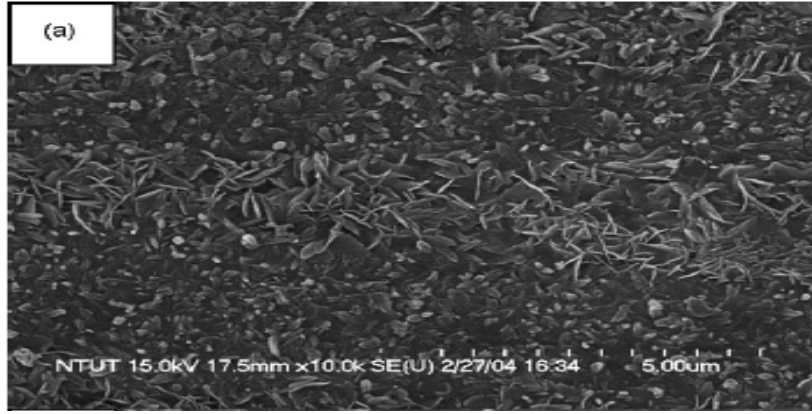
## 6. 2 MATERYAL ANALİZİ

Paslanmaz çelik bobinin üzerinde büyütülen BN'nin morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Numune, CVD püskürtme ile Au-film ile kaplanmıştır. İnce film X-ışını difraksiyonu TF-XRD, BN'nin kristal yapısını analiz etmek için kullanılmıştır. BN, dikkatlice bobin yüzeyinden toplanır ve taramak için kil kek üzerine yerleştirilir. Numune,  $4^\circ \text{ min}^{-1}$  tarama oranıyla  $10^\circ - 90^\circ (2\theta)$ 'lık bir alanda taranır. BN nano tüpün titreşim modeli ve fonksiyonel modu FTIR ile analiz edilir. Araştırılan spektral alan  $400- 4000 \text{ cm}^{-1}$  arasındadır. HRTEM, BN nano tüpün kristal yapısı ve mikro yapısını analiz etmek kullanılmıştır. BN nano tüp depolama ile paslanmaz çelik bobin, %95 etanolde onbeş dakikalığına ultrasonik bir tanka yerleştirilmiştir. BN nano tüp ile etanol, karbon kaplı bakır bir ızgaranın üzerine damlatılır ve TEM'de gözlemlenmek için temiz havada kurutulur. Seçilen elektron difraksiyon alanı, HRTEM üzerinde yapılır (F. H. Lin 2006).

## 6. 3 SONUÇLAR

### 6. 3. 1 Farklı Sıcaklıklarda BN Formasyonunun Yüzey Morfolojisi

SEM altında gözlenen BN kristali, farklı reaksiyon sıcaklıklarında farklı şekiller verir. Morfoloji gözleminden, hepsinin borumsu bir yapıda olmadıkları görülür. Daha düşük sıcaklıkta, iğneye benzeyen bir formda bulunurlar. Daha yüksek sıcaklıklarda ise granül veya tüpe benzer bir formda görünürler.



Şekil 6.2.a 800°C’de üretilen BN kristal şeklidir (D. Golberg 2002).

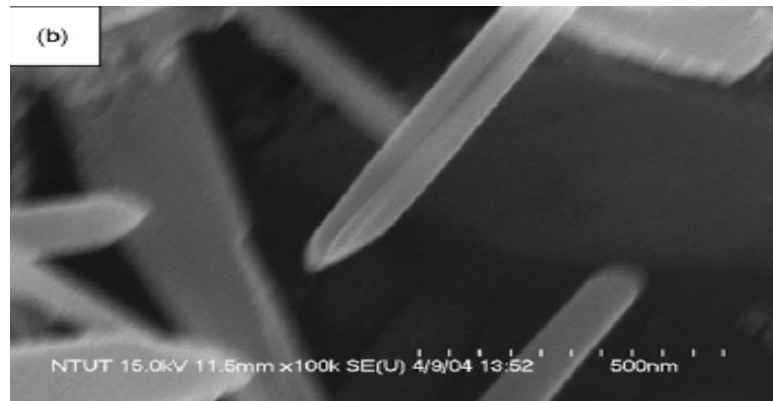


Şekil 6.2.b Levha yapılı BN morfolojisi (D. Golberg 2002).

BN kristali paslanmaz çelik bobin yüzeyi üzerinde ara sıra görünür. BN morfolojisi, bir tüp yapısı değildir fakat şekil 6.2.b de görüldüğü boyutta nano seviyede levha yapısında görülmektedir. Levhanın kalınlığı 10nm'den küçüktür. Nano tüp olmadan veya BN'ye benzer tüp, bobin yüzeyi üzerinde gözlenebilir. Dolayısıyla büyük seviyede bir BN nano tüpü kristalize etmek için reaksiyon sıcaklığını daha da düşürmek gerekebileceğini göstermektedir.



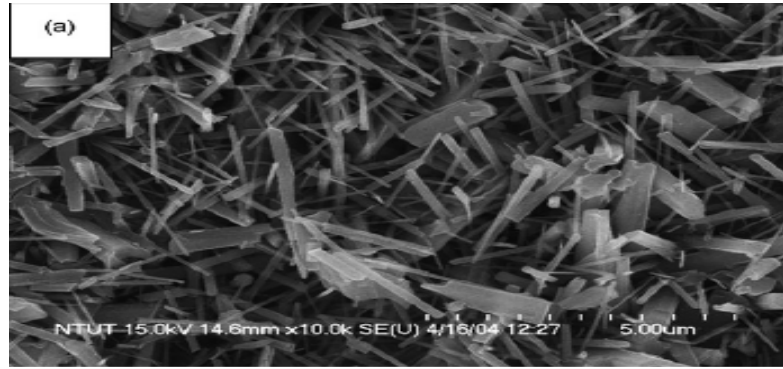
Şekil 6.3.a 900°C'de BN kristali (D. Golberg 2002).



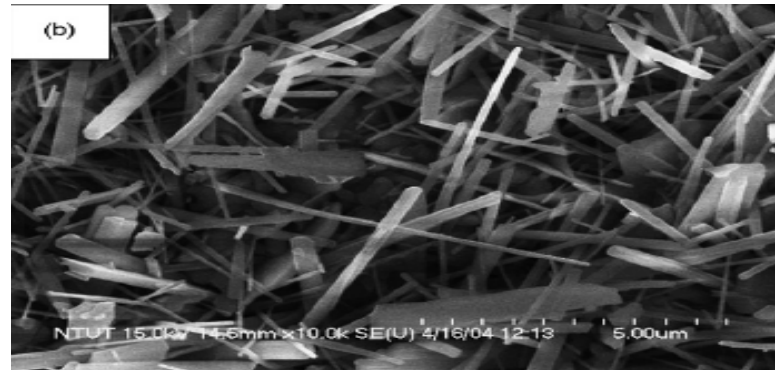
Şekil 6.3.b SEM görüntüsü (D. Golberg 2002).

Reaksiyon sıcaklığı 900°C üzerine çıktığında Şekil 6.3.a'daki gibi BN kristali paslanmaz çelik bobin yüzeyinin tüm alanını kaplamaktadır.

SEM görüntüleri, şekil 6.3.b’de ortalama 70nm çapında ve 1µm uzunluğundaki iğneye benzer bir yapıda olduğunu göstermektedir. 900°C’de BN kristalinin uzunluğu, 800°C’deki görüntüdeki uzunluktan daha uzundur. Bu da gösteriyor ki sıcaklık arttırıldığında, kristalizasyon için çalışma gücü, uygun yapıda olabilen iğneye benzer BN kristallerinin olduğu yerde arttırılmalıdır.

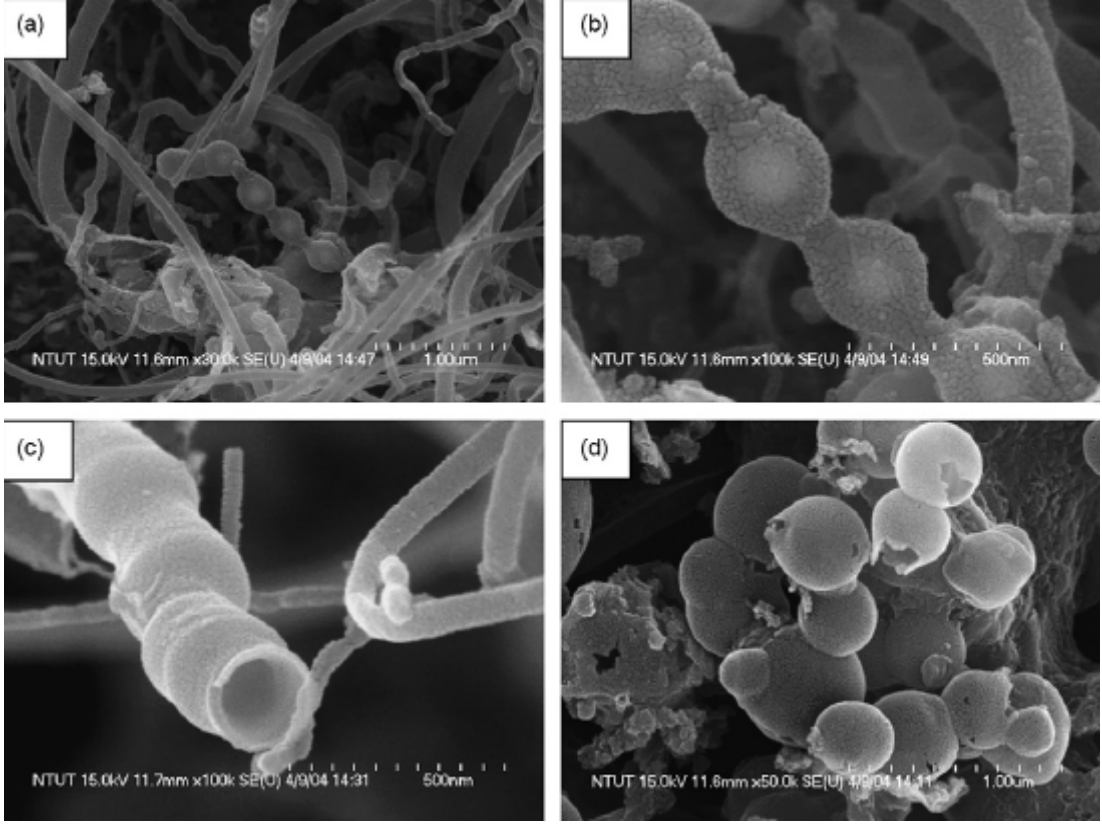


Şekil 6.4.a 1000°C’de BN kristali (D. Golberg 2002).



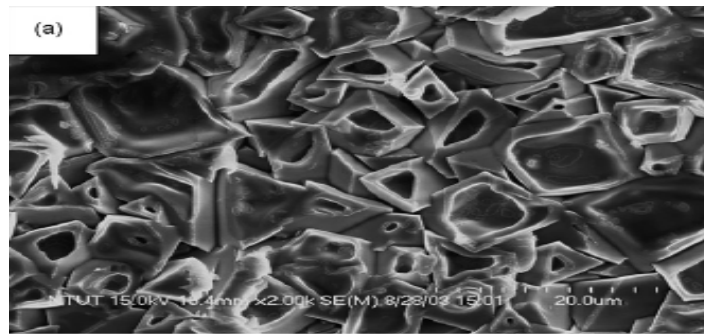
Şekil 6.4.b 1100°C’de BN kristali (D. Golberg 2002).

Reaksiyon sıcaklığı 1000°C’yi aştığında, BN, Şekil 6.4.a’da ki gibi ortalama uzunluğu 4µm ve 70 nm çapında borumsu bir yapıya kristalleşir. 1100°C’lik bir reaksiyon sıcaklığında BN kristalinin mikro yapısı Şekil 6.4.b’de 1000°C’de ki görünümüne benzemektedir.

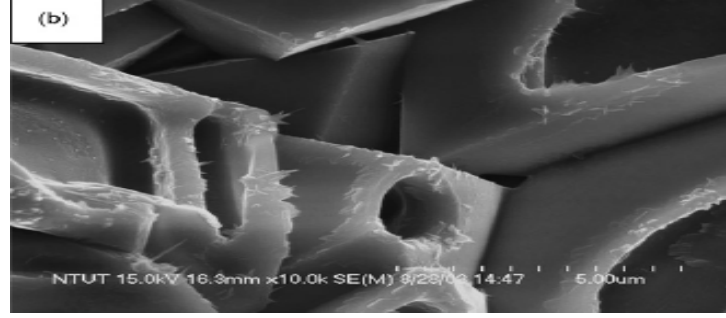


**Şekil 6.5** 1200<sup>0</sup>C’de üretilen BN nano tüplerin görünümü, (a) BN morfolojisinin birçok türü, (b) boncuk dizimi görünümü, (c) bambu tipi nano tüp, (d) boncuğa benzer yapı (D. Golberg 2002).

Reaksiyon sıcaklığı 1200<sup>0</sup>C’yi aştığında şekil 6.5’te görüldüğü gibi bambuya benzer tüp, köşesi kıvrılmış tel yapısı ve tel gibi paslanmaz çelik bobin yüzeyi üzerinde BN’nin birçok türü görülmektedir.



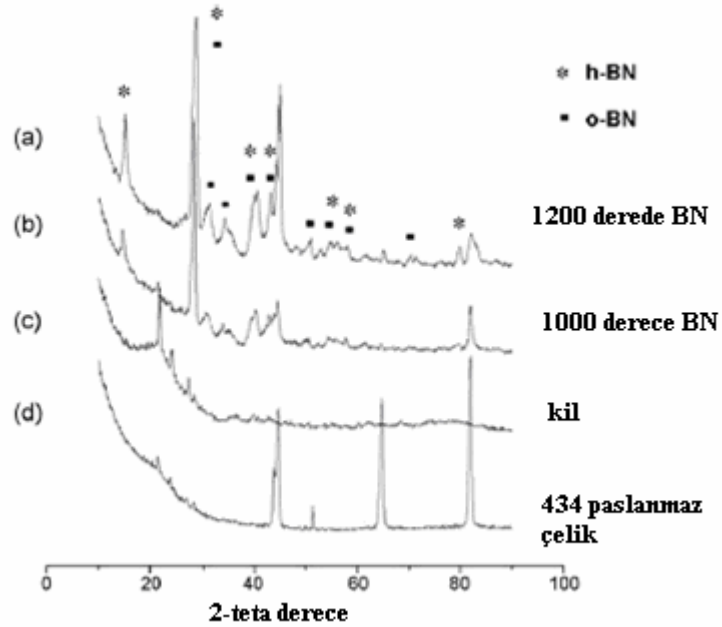
**Şekil 6.6.a** 1300<sup>0</sup>C de BN kristallerinin morfolojisi (D. Golberg 2002).



Şekil 6.6.b (D. Golberg 2002).

Şekil 6.6.a'da, 1300<sup>0</sup>C'de BN kristalleri, granüler bir yapı gibi görülseler de çoğu çukur şeklindedir. Şekil 6.6.b'de tüp dışarı doğru büyür ve bir façeta kristali formunda genişler.

### 6.3.2 BN Nano Tüplerin XRD Karakteristikleri

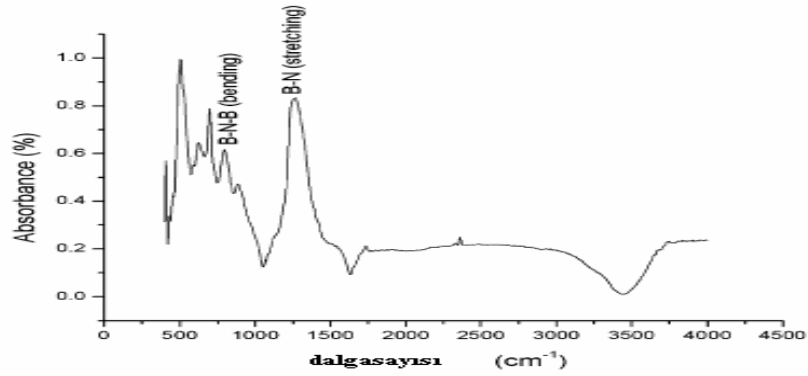


Grafik 6.1 (D. Golberg 2002).

1000°-1200°C'de depolanmış BN'nin XRD örnekleri şekil 6.5.a ve 6.5.b'de verilmiştir. 6.5.c ve 6.5.d, sırasıyla kil için örnekler olup 434 paslanmaz çelik bobin ile elde edilmiştir. Eğer kil ve 434 paslanmaz çeliğin piklerini karşılıklı eksiltirsek, 1200° ve 1000°C'de depolanmış BN'nin XRD örnekleri sırasıyla o-BN ve h-BN olarak görülür.

### 6.3.3 BN Kristalinin Karakteristikleri

FTIR, paslanmaz çelik bobin üzerine depolanmış olan BN'nin fonksiyonel gruplarını analiz etmek için kullanılmıştır. Grafik 6.2 1000°C'de üretilen BN nano tüpün FTIR örneğini göstermektedir.



**Grafik 6.2** (D. Golberg 2002).

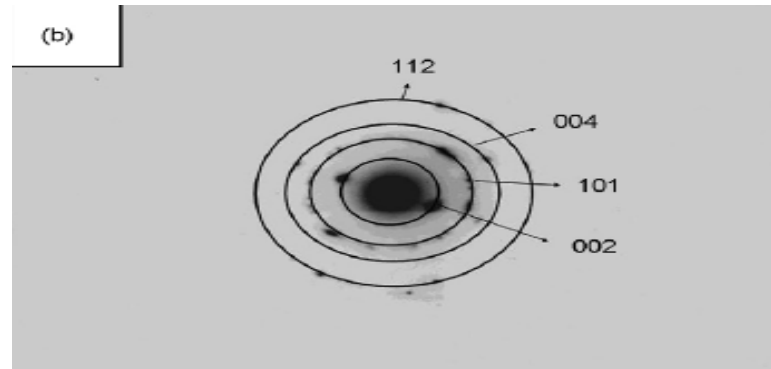
1360 ve 785  $\text{cm}^{-1}$  dalga numarasında absorpsiyon bantları sırasıyla B-N gerilmesi ve BN'nin B-N-B bükülmesi ile gösterilmiştir. Bu sonuçlar gösterir ki, bu çalışmada depolanan kristal BN nano tüptür.

### 6. 3. 4 BN Nano Tüpün İletim Ve Elektronik Difraksiyonu

Şekil 6.7.a'da 1000°C'de üretilen BN nano tüpün TEM görüntüsü görülmektedir. Nano tüpün çapı 50nm kadardır.



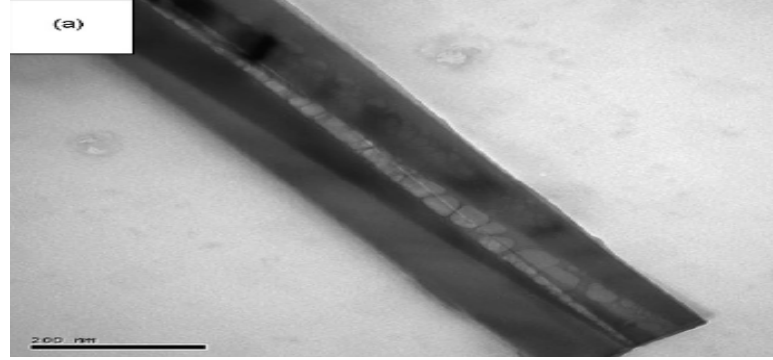
Şekil 6.7.a (D. Golberg 2002).



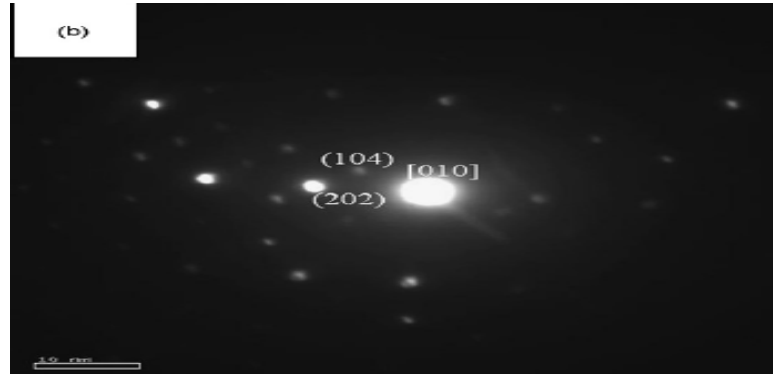
Şekil 6.7.b (D. Golberg 2002).

Şekil 6.7.b örnek üzerindeki dört temiz halka ile bir temiz halka örneğini gösteren TEM görüntüsünün difraksiyon örneğidir. İç bölümden dış bölüme dört halka, sırasıyla (002), (101), (004) ve (112) olarak tanımlanmıştır.



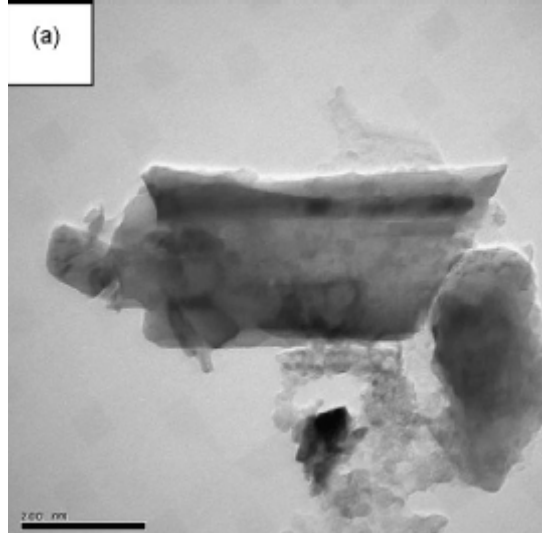


Şekil 6.8.a (D. Golberg 2002).

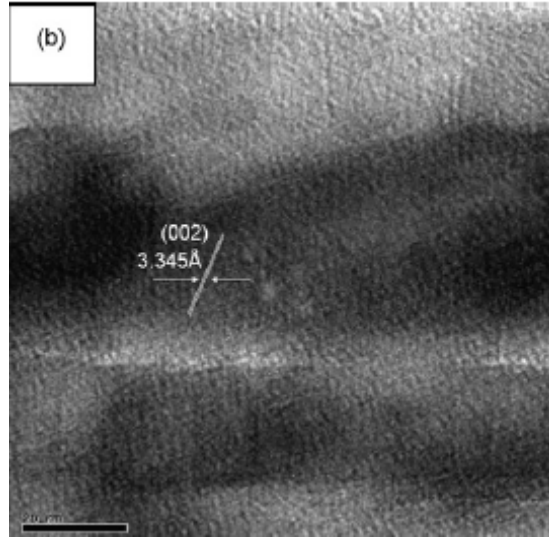


Şekil 6.8.b (D. Golberg 2002).

Şekil 6.8.a, iç çapı 35nm, dış çapı 150nm olan 1000°C’de üretilen MWBN nano tüpü gösterir. Burada nano tüp yapısında spiral bir büyüme görülmektedir. Difraksiyon örneği h-BN olarak şekil 6.8.b’de tanımlanmıştır.

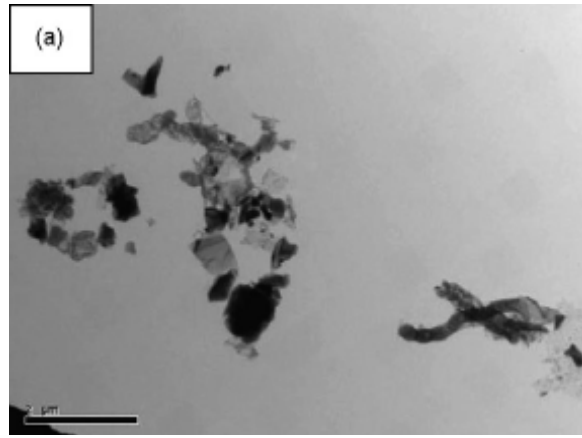


Şekil 6.9.a (D. Golberg 2002).

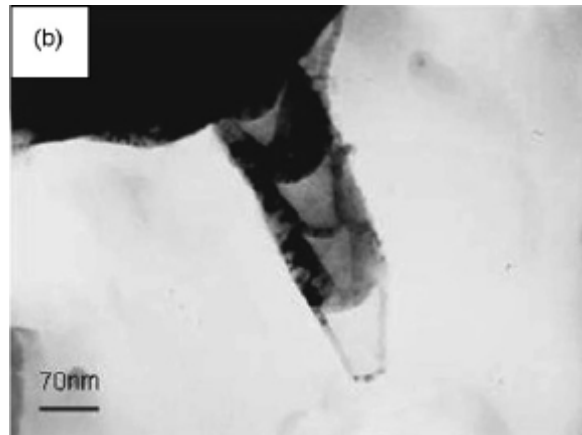


Şekil 6.9.b (D. Golberg 2002).

Şekil 6.9.a, 1200°C'de üretilen BN nano tüpün TEM görüntüsüdür. Şekil 6.9.b, şekil 6.9.a'nın örgü görüntüsüdür. SEM'de görüldüğü gibi BN'de şekil 6.9.a'da görüldüğü gibi birçok türünün morfolojisi bulunmaktadır. 1200°C'de üretilen BN nano tüpün uçlarının çoğu ters çevrilmiş boş koninin eksene sıralanmasıyla kapanmıştır. Şekil 6.9.b'de görülen farklı türlerin morfolojisine rağmen 1200°C'de üretilen BN nano tüpler h-BN'dir.



Şekil 6.10.a (D. Golberg 2002).

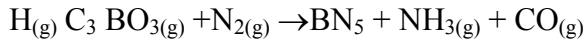


Şekil 6.10.b (D. Golberg 2002).

## 7. TARTIŞMA

Tek boyutlu kristal büyüme, özel bir yerde bulunan gaz veya sıvı faz reaktantları için süreklilik sağlayan bir yol gerektirir ki bir anizotropik çalışma gücü, yönlü büyümeye neden olur (Y. Bando 2002). Gaz reaktantlar ve sıvı katışkı (katalizör) kullanıldığında, buhar-sıvı-katı (VLS) büyüme mekanizması, tele benzer yapının sentezinden sorumludur. Morales ve Lieber, lazer ablasyon veya bir V-L-S metoduyla Si ve Ge nanoteller sentezlemişlerdir. Bu teknik, nanotellerin çapını tayin eden nano-düzeyde sıvı katalizörler üretebilir.

Bu çalışmada, BN kristal, üretmek için reaksiyonun tümü aşağıdaki gibi oluşur:



$\text{NH}_{3(g)} + \text{CO}_{(g)}$  dan kalan gazlar, döner bir pompa ile bir su tankına doğru sistem reaksiyonundan çıkarılırlar. BN kristalleri, bobin yüzeyi üzerine şekil alır ve bobin iskelesinin yüzeyinden sağlanan Fe, Cr ve Mo elementleri tarafından katalize olurlar. (D. Golberg 2002)

Düşük sıcaklıkta, katalizörleri sıvı bir ötektik düzenleme uzantısı ve absorbe edilmiş reaktant gazlar ile kombin etmek zordur. Bu şartlarda 434 paslanmaz çelik bobin yüzeyi üzerine depolanan BN kristali epitaksiyel olarak büyür. Kristal yönelim, bobin alt tabakasının kristal yönelimi ile karşılaştırılmış olmalıdır. Levhaya benzer bir morfoloji şekil 6.2’de gösterildiği gibi en uygun olanıdır. Sıcaklık 900°C’ye arttırıldığında kristal büyümede epitaksiyel büyüme temel olarak alınır ancak büyüme oranı çalışma gücü çok yüksek olduğu için daha hızlıdır. Bu, şekil 6.3’te gösterildiği gibi çukur bir tüp değil iğneye benzer bir yapıda olmasını sağlar.

Sıcaklık 1000°C’ye çıktığında, Fe, Cr veya Mo, yüzey üzerindeki kısmi bir sıvı formunda ötektik bir birleşime uzanmak için reaktant gazlar ile birleşecektir. BN, nano tüp formunda olması için V-L-S mekanizması, şekil 6.4’te gösterildiği gibi 1000°C’de meydana gelir (D. Golberg 2002).

Sıcaklık 1100°C'ye çıkarılsa bile BN nano tüp, 1000°C'de aynı mekanizmadaki gibi bobin yüzeyi üzerinde görünmektedir. Bununla beraber nano tüplerin boyutundaki azalma, aşırı yüzey enerjisini elimine(azaltma-çıkarma) etmek için yapılan kaynaşma olayından kaynaklanmaktadır.

Sıcaklık 1200°C'ye arttırıldığında, Fe, Cr ve Mo oranı, tepkime odasındaki kısmi basınçla artacaktır.

Şimdiye kadar bu sıcaklıkta BN kristal büyüme mekanizması sadece V-L-S değil, şekil 6.5'te ki bobin yüzeyi üzerinde bulunan BN morfolojisinin birçok türünü meydana getiren V-S veya L-S mekanizması da olabilir. Buna ek olarak, bu çalışmadaki nano tüpün büyüme işlemi, ters çevrilmiş boş koninin eksene sıralanması şeklinde oluşmuştur [şekil 6.10.b]. Mekanizma, katalitik kılcallar tarafından BN nano tüp büyümesi için oluşturulmuştur. Sıcaklık 1300°C'ye çıktığında bobin yüzey üzerinde nano tüpler veya tel formlar bulunmamaktadır. Yüzey enerjisinin minimuma indirmek için tüplerin hızla büyümesinden dolayı çukur içinde granular yapılar haline gelirler.

XRD analiz çalışmasından şekil 6.7, alt tabaka üzerine depolanan BN, (h-BN ve o-BN) BN kristal yapısının iki türü olarak tanımlanmıştır. Yinede tüm nano tüpler, HR-TEM, TEM ve FTIR ile h-BN olarak tanımlanmıştır. h-BN nano tüpler, 1000°-1100°C sıcaklık arasında elde edilebilir ancak bu sıcaklık değerlerinde elde edilme olasılığı düşüktür.

## 7.1 SONUÇ

Bu çalışmada, BN nano tüpler, 1000° – 1100°C arasındaki düşük sıcaklıklarda başarıyla sentezlenmişlerdir. Sistemde hazırlanan tüm nano tüpler, o-BN şablonu üzerine şekillenen h-BN olarak tanımlanırlar. Tepkime odası 1200°C olduğunda birçok h-BN morfolojisi görülür. 1100°C’de şekillenen BN nano tüpler, 1000°C’de şekillenen tüplerden daha büyüklükdür. BN nano tüp sentezi için ortalama sıcaklık 1000°C’dir.

Bu metotla sentezlenen BN nano tüpün üretim özelliği, konvansiyonel metotlarla karşılaştırıldığında oldukça dengelidir. Bu metot, gelecekte BN nano tüp hazırlamak için oldukça iyi bir potansiyele sahiptir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

M. Daenen (N), R. D. de Fouw (ST), B. Hamers (ST, Treasurer), P. G. A. Janssen (ST), K. Schouteden (N), M. A. J. Veld (ST, Project Manager) The Wondrous World of Carbon Nanotubes, Eindhoven University of Technology

Cahit HELVACI TÜRKİYE BORAT YATAKLARI, Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası, ,Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü <http://bor.balikesir.edu.tr>

Chee Huei Lee, Jiesheng Wang<sup>1</sup>, Vijaya K Kayatsha, Jian Y Huang and Yoke Khin Yap Effective growth of boron nitride nanotubes by thermal chemical vapor deposition, 2007

Yeşim Cenger Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bitirme Tezi Nanoteknoloji Ve Karbon Nano Yapılar Ocak 2006

Ö. F. Emrulloğlu & C. B. Emrulloğlu Afyon Kocatepe Üniversitesi, Bor Nitrid Üretimi Production of Boron Nitride Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Afyon (DPT Projesi Proje No 98.K120550)

Feng-Huei Lin <sup>a</sup>, Chung-King Hsu <sup>b</sup>, Tzu-Piao Tang <sup>b</sup>, Pei-Leun Kang<sup>c</sup>, Fan-Fung Yang A., Thermal-heating CVD synthesis of BN nanotubes from trimethyl borate and nitrogen gas Materials Chemistry and Physics 107 (2008) 115–121

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Takeo Oku a,<sub>1</sub>, Naruhiro Koi b, Katsuaki Suganumab A., Electronic and optical properties of boron nitride nanotubes Journal of Physics and Chemistry of Solids 69 (2008) 1228–1231

V. Nirmala, P. Kolandaivel A., Structure and electronic properties of armchair boron nitride nanotubes Department of Physics, Bharathiar University, Coimbatore 641 046, India Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 817 (2007) 137–145

Jian-Feng Jia, Hai-Shun Wu<sub>1</sub>, Haijun Jiao A., The structure and electronic property of BN nanotube Department of Chemistry, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China Physica B 381 (2006) 90–95

C. C. Tang), S. S. Fan, P. Li, Y. M. Liu, H. Y. Dang Synthesis of boron nitride in tubular form Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, People's Republic of China Materials Letters 51 Ž2001. 315–319

Ichihito Narita\*, Takeo Oku A., Atomic structure of boron nitride nanotubes with an armchair-type structure studied by HREM Solid State Communications 129 (2004) 415–419

Takeo Oku a,\*, Ichihito Narita a, Hisato Tokoro B., Synthesis and magnetic property of boron nitride nanocapsules encaging iron and cobalt nanoparticles Journal of Physics and Chemistry of Solids 67 (2006) 1152–1156



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Takeo Oku \*, Takanori Hirano, Masaki Kuno, Takafumi Kusunose, Koichi Niihara, Katsuaki Suganuma A., Synthesis, atomic structures and properties of carbon and boron nitride fullerene materials Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Mihogaoka 8 -1, Ibaraki, Osaka 567 -0047, Japan Materials Science and Engineering B74 (2000) 206–217

D. Golberg\*, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato A., Ropes of BN multi-walled nanotubes National Institute for Research in Inorganic Materials, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan Solid State Communications 116 (2000) 1±6

Naruhiro Koi\*, Takeo Oku, Ichihito Narita, Katsuaki Suganuma A., Synthesis of huge boron nitride cages Diamond & Related Materials 14 (2005) 1190– 1192

Y. Bando a\*, D. Golberg, M. Mitomea, K. Kurashimaa, T. Satoa, N. Grobertb, M. Reyes-Reyesb,c, H. Terronesb,c, M. Terrones B.,,Preparation of aligned multi-walled BN and B/C/N nanotubular arrays and their characterization using HRTEM, EELS and energy-filtered TEM c Physica B 323 (2002) 60–66

M. Heintze \*, R. Zedlitz ‘,M. B., Properties of amorphous boron nitride thin films Schubertthifut. fir Physikulische Elekrronik, Uniwrstitiir Stuttgart, F’faffenwaldrin,q 47, Journal of Non-Crystalline Solids 198-200 (1996) 403-406

C. C. Tang a\*, X. X. Ding a, X. T. Huang a, Z. W. Gan a, S. R. Qi a, W. Liu a, S. S. Fan B., Effective growth of boron nitride nanotubes Chemical Physics Letters 356 (2002) 254–258

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

C. C. Tang, S. S. Fan, P. Li, Y. M. Liu, H. Y. Dang A., Synthesis of boron nitride in tubular form Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, People's Republic of China Materials Letters 51 (2001). 315–319

Jian-Feng Jia, Hai-Shun Wu, Haijun Jiao A., The structure and electronic property of BN nanotube Department of Chemistry, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China Physica B 381 (2006) 90–95

V. Pokropivnyab, S. Kovrygina, V. Gubanovc, R. Lohmusb, A. Lohmusb, U. Vesiba A., Ab-initio calculation of Raman spectra of single-walled BN nanotubes Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, 03142 Kiev, Ukraine b Institute of Physics of Tartu University, Tartu, Estonia c Taras Chevshenko Kiev National University, Kiev, Ukraine Physica E 40 (2008) 2339–2342

<http://www.fmrtr.com/bilim-ve-teknoloji/347875-buyuk-umutlara-gebe-kucuk-teknoloji.html>

NewScientist Physical Review B., Boron nanotubes could outperform carbon. 04. 01. 2008. <http://www.enginbilim.byethost16.com/news+article.storyid+2664.html>

Y. Chen<sup>1,2</sup>, J. Fitz Gerald<sup>3</sup>, J.S. Williams<sup>2</sup> and P. Willis<sup>3</sup> A., Mechanochemical Synthesis of Boron Nitride Nanotubes, Materials Science Forum Vols. 312-314 (1999) pp. 173-178 Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials Vols. 2-6 (1999) pp. 173-178.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

M Pal Chowdhury and A K Pal1 A., Synthesis of cubic boron nitride film by inductively coupled plasma CVD technique, J. Phys. D: Appl. Phys. **37** (2004) 261–268

Y. Chen<sup>1,2</sup>, J. Fitz Gerald<sup>3</sup>, J.S. Williams<sup>2</sup> and P. Willis<sup>3</sup> A., Materials Science Forum Vols. 312-314 (1999) pp. 173-178 Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials Vols. 2-6 (1999) pp. 173-178.

Kavusan,G. T.C Devlet Planlama Teşkilatı Özel İhtisas Komisyon Raporu, 1988. 1985. Endüstriyel Hammaddeler (Yayınlanmamış) Seyler 1978, Industrial Minerals and Rocks. Mudd Series.<http://science.ankara.edu.tr/~kavusan/borpage/kulmain.html>

[http://en.wikipedia.org/wiki/Boron\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride)

<http://www.nanoturk.com/>

<http://www.geleceginunyasi.com/nanoteknoloji.html>

<http://www.frmtr.com/bilim-ve-teknoloji/347875-buyuk-umutlara-gebe-kucuk-teknoloji.html>

<http://www.nnt.com.tr/Bor/Bor.html>

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

<http://nanosysinc.com>

<http://wisdom.weizmann.ac.il>

<http://e-drexler.com>

<http://nanoturkiye.blogspot.com>

<http://www.labs.nec.co.jp/Eng/innovative/E1/myself.html>

<http://almaz.com/nobel/chemistry/1996b.html>

<http://www.rpi.edu>, <http://www accuratus.com>

<http://www.ircourses.org/bruce.html>