

**MEKANİKALAŞIMLAMAYÖNTEMİYLE BOR NİTRÜR
NANOTÜPÜN ÜRETİM
PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yük. Müh. Seval Hale GÜLER

**Doktora Tezi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışmanı: Prof.Dr.Mustafa AKSOY
MAYIS -2013**

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

**MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİYLE BOR NİTRÜR NANOTÜPÜN
ÜRETİM PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Seval Hale GÜLER

(08230202)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 28.05.2013

Tezin Savunulduğu Tarih: 21.06.2013

Tez Danışmanı: Prof.Dr.Mustafa AKSOY (FÜ)

Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr.Fahrettin YAKUPHANOĞLU (FÜ)

Prof.Dr. Hüseyin TURHAN (FÜ)

Doç.Dr.Ertan EVİN (FÜ)

Doç.Dr.Murat BAYDOĞAN (İTÜ)

MAYIS -2013

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca tecrübesi, bilgi ve yorumları ile bana yol gösteren değerli danışman hocam Prof.Dr. Mustafa AKSOY'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımın ilerlemesinde yardımını hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr.Ertan EVİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım boyunca yardımını ve manevi desteğini gördüğüm eşim, meslektaşım Yrd.Doç.Dr. Ömer GÜLER'e, teşekkür ederim.

XRD analizleri için Uzm. Selçuk KARATAŞ'a ve elektron mikroskobu çalışmalarımda yardımcı olan Arş.Gör.Köksal YILDIZ ve Arş.Gör.Ömer KAYGILI'ya, son olarak, tüm hayatım boyunca eğitimim için her türlü desteği veren sevgili babam, annem, kız kardeşime ve emeği geçen herkese teşekkür ederim.

Seval Hale GÜLER

ELAZIĞ-2013

İÇİNDEKİLER	Sayfa
	<u>No</u>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	XIII
SEMBOLLER LİSTESİ.....	XIV
1.GİRİŞ	1
1.1.NANO YAPILI MALZEMELER VE BOR NİTRÜR YAPILAR.....	7
1.1.1 Nano Partiküller.....	7
1.1.2.Nano Tüpler.....	8
1.1.2.1 Hegzagonal Bor Nitrür ve Bor Nitrür Nano Tüpler.....	9
1.2.BOR NİTRÜR NANO TÜPLERİN ÜRETİM METOTLARI.....	22
1.2.1. Ark Boşaltma –Ark Ergitme.....	23
1.2.2.Lazer Destekli Metot.....	26
1.2.3.Şablon Sentezleme (Karbon Nanotüp yerine geçerek Bor Nitrür Nano Tüp Sentezleme).....	29
1.2.4. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) ve Plazma Metodu	32
1.2.5 Yüksek Enerjili Bilyeli Öğütme ve Tavlama.....	35
1.2.5.1Yüksek Enerjili Bilyeli Değirmenler (YEBD).....	35
1.3 BOR NİTRÜR NANO TÜPLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	40
1.3.1 Termal Stabilite.....	40
1.3.2 Termal İletkenlik.....	41
1.3.3 Islatma Özellikleri.....	41
1.3.4 Elektrik Özellikleri	42
1.3.5 Manyetik Özellikler.....	44
1.3.6 Optik Özellikler.....	44
1.3.7 Mekanik Özellikleri.....	45
1.4 BOR NİTRÜR NANO TÜPLERİN UYGULAMA ALANLARI.....	48
1.4.1 Polimerik Kompozitler.....	48

1.4.2 Gaz Absorbsyonu.....	50
1.4.3 ¹⁰ BNNT Uygulamaları.....	51
1.4.4 Biyouyumluluk.....	53
1.4.5 BNNT’lerin Diğer Uygulamaları.....	54
1.5 BOR NİTRÜR NANO TÜPLERİN MODİFİKASYONU.....	56
1.5.1 Bor Nitrür Nano Tüplerin Doldurulabilirliği.....	56
1.5.2 Bor Nitrür Nano Tüplerin Fonksiyonelliği.....	59
1.5.3 Bor Nitrür Nano Tüplerin Saflaştırılması.....	60
2. DENEY ÇALIŞMALARI.....	62
2.1.Malzeme ve Teçhizat.....	62
2.2 Bor Nitrür Nano Tüplerin Üretim İşlemleri.....	65
3. DENEY SONUÇLARI.....	69
3.1. Öğütme Parametreleri Sonuçları.....	69
3.1.1 450 Devirde Yapılan Deneyler.....	69
3.1.2 850 Devirde Yapılan Deneyler.....	79
3.1.3 Öğütme Atmosferi Deneyleri.....	103
3.2 Katalizör ile ilgili Deney Sonuçları.....	107
3.2.1 Farklı Katalizör Kullanımının BNNT Oluşumuna Etkisi.....	107
3.2.2. Katalizör Boyutunun BNNT Oluşumuna Etkisi	116
3.2.3. Katalizör Miktarının BNNT Oluşmasına Etkisi	126
3.3. Tavlama Şartları Deney Sonuçları.....	133
3.3.1. Tavlama Atmosferi	133
3.3.2 Tavlama Sıcaklığı	143
3.3.3. Tavlama Süresi	150
4. GENEL SONUÇLAR.....	160
5.ÖNERİLER.....	163
KAYNAKLAR.....	164
ÖZGEÇMİŞ.....	175

ÖZET

Bu çalışmada, Bor Nitrür Nanotüpler mekanik alaşımlama yöntemi ile başarı ile sentezlenmiştir. Bu proses iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adım, başlangıç tozlarının (a-B, h-BN) öğütülmesi işlemidir. Öğütme işlemi sayesinde başlangıç tozları ikinci adımda nanotüplere dönüşmektedirler. Öğütme işlemi bir planeter bilyeli değirmende farklı öğütme parametreleri seçilerek gerçekleştirilmiştir. Bu öğütme parametreleri, öğütme devri 450-850 rpm, bilye/toz oranı 16/1-32/1-64/1, uzun öğütme süreleri 4-5-6-7 sa. ve kısa öğütme süreleri 15-30-45-60-120 dk., öğütme atmosferi N_2-NH_3 'dür. Öğütülen tozlardan XRD (X-ışını difraksiyon analizi) alınmıştır. Böylece öğütme süresince başlangıç tozlarında meydana gelen amorflaşma miktarı ve partikül boyutu değişimleri tespit edilmiştir.

Çalışmadaki ikinci adım ise, öğütülmüş tozların seçilen sıcaklıklarda tavllanması işlemidir. Bu amaçla, öğütülen tozlar farklı tavlama parametreleri kullanılarak tavlansmıştır. Bu tavlama parametreleri tavlama atmosferleri $NH_3+N_2-NH_3+Ar$ - NH_3-N_2-Ar , tavlama sıcaklığı $1100^{\circ}C-1300^{\circ}C-1500^{\circ}C$, tavlama süresi 2-4-6h.'dir. Böylece nanotüp dönüşümü sağlanmıştır. Yüksek miktarda BNNT oluşumu için ideal şartlar 850 rpm, 32/1 bilye/toz oranı N_2 atmosferinde 2 sa. öğütme, NH_3+N_2 (a-B için), NH_3+Ar (h-BN için) atmosferlerinde $1300^{\circ}C$, 2h tavlama. Tavlama sonucu elde edilen numuneler üzerinde XRD, HR-TEM, EDS incelemeleri yapılmıştır. XRD ve HR-TEM sonuçları ile yapıda nano tüp oluşup oluşmadığı ve nano tüplerin çapları, boyları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar mekanik alaşımlama yöntemi ile bor nitrür nano tüplerin üretilebildiğini kanıtlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Bor Nitrür NanoTüp, Mekanik Alaşımlama, Öğütme ve Tavlama ,Amorflaştırma, BNNT'ler

SUMMARY

The Investigation of Production Parameters of Boron Nitride Nanotubes by Mechanical Alloying Method

In this study, boron nitride nanotubes were successfully synthesized by high energy ball milling method. This process was completed in two steps. The first step was the milling process of starting powders (amorphous boron and hexagonal boron nitride). At the second step, the ball milled powders were transformed to boron nitride nanotube. In milling process was performed by using a different milling parameters in a planetary ball mill. Milling parameters were chosen agitator speed 450-850 rpm, ball to powder weight ratio 16/1-32/1-64/1, long milling time 4-5-6-7h and short milling time 15-30-45-60-120 min, milling atmosphere N_2 - NH_3 . The milled powders were analyzed using X-ray diffraction. Thus, the quantity of amorphization and particle size which is formed in starting powders during milling were determined.

The second step was isothermal annealing process at selected temperatures. With this aim, the milled powders were annealed by using different annealing parameters. Annealing parameters were chosen annealing atmospheres NH_3+N_2 - NH_3+Ar - NH_3-N_2-Ar , annealing temperatures $1100^{\circ}C$ - $1300^{\circ}C$ - $1500^{\circ}C$, annealing times 2-4-6h. Thus, the transformation to nanotube was achieved. Ideal conditions to achieve a high amount BNNT, milling for 850 rpm, 32/1 BPR, 2h under N_2 atmosphere and annealing, 2h under NH_3+N_2 (for a-B). NH_3+Ar (for h-BN) atmosphere in $1300^{\circ}C$, respectively. After the annealing process, the obtained samples were analyzed by XRD, and HR-TEM,EDS techniques. With results of XRD and HR-TEM, it was determined whether the boron nitride nanotube was formed or not. Also, the length and diameter of boron nitride nanotubes were determined. The obtained results confirm that the production of the boron nitride nanotube can be performed by mechanical alloying method.

Keywords: Boron Nitride Nanotube, Mechanical Alloying, Ball Milling And Annealing ,Amorphization, BNNTs

ŞEKİLLER LİSTESİ	Sayfa
<u>No</u>	
Şekil 1.1. Nano teknolojinin gelişimi	2
Şekil 1.2. Nano yapıların şematik gösterimi	7
Şekil 1.3. a) Çok duvarlı bir nano tüp b) Tek duvarlı bir nano tüp	8
Şekil 1.4. a) Kübik Bor Nitrür ,b) Würzitik Bor Nitrür	10
Şekil 1.5. Hegzagonal Bor Nitrür'ün kristal yapısı	10
Şekil 1.6. Bir BN nanotüp modeli	13
Şekil 1.7. a) Çok duvarlı b) Tek duvarlı bor nitrür nano tüpler	14
Şekil 1.8. a) h-BN'ün bazal düzlemlerinin atom konfigürasyonu, $a_0=0,252$ nm, kristografik dönüşüm açısı $=120^\circ$ 'dir. b) O noktası merkezli A(12,6) kafes noktalı koltuk tipi c) O noktası merkezli B (12,0) kafes noktalı zig-zag tipli bir tüp d) üç duvarlı bir bor nitrür nano tüp	17
Şekil 1.9. Tek duvarlı bir tabakanın yuvarlanmamış bal peteği görüntüsü	18
Şekil 1.10. a) Çok duvarlı tüpün elektron difraksiyon modeli b) Elde edilen difraksiyon deseni c) Koltuk tipli tüpün difraksiyon deseni d) Zig-zag tüpün difraksiyon deseni	20
Şekil 1.11. BNNT'lerden alınan ED desenleri a) Koltuk tipli bir tüpten b) Zig-zag tipli bir tüpten c) Zig-Zag tipli bir BNNT'ni nkarakteristik NBD deseni d) BNNT'ler üzerinde NBD istatistliği	21
Şekil 1.12. Ark boşaltımı yönteminin şematik diyagramı BNNT'ler	24
Şekil 1.13. a) Ark metodu ile üretilmiş BNNT'ler b) Ark ergitme şematik diyagramı	25
Şekil 1.14. Lazer destekli metot için deney düzeneği	26
Şekil 1.15. Lazer destekli metot ile üretilmiş BNNT TEM görüntüsü	27
Şekil 1.16. Lazer destekli yöntem ile BNNT'lerin büyüme mekanizması	28
Şekil 1.17. BNNT'lerin a) Düşük büyütmede TEM resmi b) Yüksek büyütmede TEM resmi	29
Şekil 1.18. Sıcaklık ve zamanın bir fonskyonu olarak karbon yerine geçme metodu ile üretilen tüplerin büyüme mekanizması	30
Şekil 1.19. CVD yönteminde deney düzeneği	33

Şekil 1.20. Kütle spektrometresi kullanılarak aktif türlerin belirlenmesi	35
Şekil 1.21. Öğütme etkisinin verildiği yüksek enerjili bir bilyeli değirmen	37
Şekil 1.22. Sıcaklık ve atmosfer kontrolü sağlanabilen ve öğütme etkisi gösterilen modifiye edilmiş titreşimli bilyeli değirmen (P0)	38
Şekil 1.23. h-B tozunun 168 saat seramik titreşimli değirmende öğütülmesi ve 1200°C’de 6 saat N ₂ atmosferinde tavlınması sonucu elde edilmiş kalın duvarlı BNNT’lerin TEM görüntüsü	39
Şekil 1.24. Mekano-Termal yöntem ile BN nanotüp üretimini gerçekleştiren Y.Chen ve arkadaşlarının deneyler sırasında kullandığı el yapımı değirmen	39
Şekil 1.25. TGA’da ısıtma süresi boyunca a) BNNT’lerde b) KNT’lerde ağırlık değişimi	40
Şekil 1.26. Mikro fabrikasyon ile aynı cihazlar üzerine eklenmiş BNNT’lerin SEM resmi ve aynı cihazın TEM resmi	41
Şekil 1.27. a) Wilhelmy metodu ıslatma deneyinin şematik gösterimi b) 40nm çaplı bir BNNT kullanarak ıslatma deneyinin optik mikroskop resmi (ölçek :5µm)	42
Şekil 1.28. Oda sıcaklığında düşük büyütme elektron nokta kaynak mikroskobu altında (LEEPS) içinde farklı kimyasal kompozisyonlu nano tüplerin I-V dönüşüm eğrileri	43
Şekil 1.29. Mükemmel esnekliğe ve elastisiteye sahip BNNT’lerin TEM resimleri.....	47
Şekil 1.30. a) Polystilen matriste farklı oranlı BNNT içeren şeffaf polimerik filmlerin görüntüsü b) Bir polimer içerisinde rastgele dağılmış çok sayıda BNNT’in TEM görüntüsü c) Farklı çözeltiler içerisinde dağılmış farklı oranlı BNNT’li polistiren filmin elastik modülündeki değişimi gösteren grafik	48
Şekil.1.31 (ağ.)%4 BNNT’li cam kompozit test numunesinin kırılma yüzeylerini gösteren SEM görüntüsü	50
Şekil.1.32. Bor nötron yakalama tedavisi	52
Şekil.1.33. Minyatür pH sensörü olarak yapılandırılan boron nitrür nanotüpler	55
Şekil 1.34. a) Deney düzeneği ve SiC ile doldurulmuş BNNT’in şematik gösterimi c) SiC ile doldurulmuş BNNT’in TEM görüntüsü	56
Şekil 1.35. a) KI ile doldurulmuş b) C ₆₀ ile doldurulmuş BNNT’in TEM görüntüsü	57
Şekil 1.36. Bir BNNT’nin Fe ile doldurulması	58
Şekil 1.37. a) MgO ₂ ile doldurulmuş açık uçlu bir BNNT’nin TEM görüntüsü b) Nano ölçekte oksijen jeneratörünün şematik resmi.....	59

Şekil.1.38. SiO ₂ ile kaplanmış BNNT yığınların TEM görüntüsü.....	60
Şekil 1.39. a) Saflaştırmadan önce BNNT aggregate ve nano partiküllerin SEM resmi b) Etonol çözeltisinde dağıtıldıktan sonra BNNT ve nano partiküller c) Havada 800°C’de oksitlenime sonrası yapı d) Sıcak su ile oksit partiküllerinin çözülmesinden sonraki yapı.....	61
Şekil 2.1. İşlem yapılmamış başlangıç malzemeleri için XRD sonuçları.....	62
Şekil 2.2. Deney düzeneği	64
Şekil 3.1. 450 devirde N ₂ atmosferinde öğütülen a-B numulerin a) 32/1,b) 64/1 bilye/toz oranı için XRD sonuçları	71
Şekil 3.2. 7 saat N ₂ atmosferinde 450 devirde öğütülüp ve öğütmenin son aşamasında %2 katalizör eklenmiş, 1300°C’de NH ₃ +Ar atmosferinde tavllanmış a-B’li numunenin a-b) 32/1 bilye/toz oranı için,c-d) 64/1 bilye/toz oranı için TEM görüntüsü e) Tavlama işlemi sonrası XRD analizi	73
Şekil 3.3: 450 devirde öğütülen a) işlem görmemiş ve 32/1 ve 64/1 bilye/toz oranlarında 4 saat öğütülmüş h-BN numunelerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması, b) 32/1 bilye/toz oranı için, c) 64/1 bilye/toz oranı için XRD sonuçları	76
Şekil 3.4. 7 saat N ₂ atmosferinde 450 devirde öğütülüp ve öğütmenin son aşamasında %2 katalizör eklenmiş, 1300°C’de NH ₃ +Ar atmosferinde tavllanmış h-BN’li numunenin a-b) 32/1 bilye/toz oranı için,c-d) 64/1 bilye/toz oranı için TEM görüntüsü e) XRD analizi...	78
Şekil 3.5. 850 devirde öğütülen a-B numulerin a) 16/1 bilye/toz oranı için b) 32/1 bilye/toz oranı için,c) 64/1 bilye/toz oranı için XRD sonuçları.....	81
Şekil 3.6. 7 saat N ₂ atmosferinde 850 devirde öğütülüp ve öğütmenin son aşamasında %2 katalizör eklenmiş, 1300°C’de NH ₃ +Ar atmosferinde tavllanmış a-B’li numunenin a) 16/1 bilye/toz oranı için b) 64/1 bilye/toz oranı için,c-d) 32/1 bilye/toz için TEM görüntüsü e) tavlama sonrası XRD analizi.	83
Şekil 3.7. 850 devirde a) işlem görmemiş ve 16/1, 32/1 ve 64/1 bilye/toz oranlarında 4 saat öğütülmüş h-BN numunelerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması, b) 16/1 bilye/toz oranı için c)32/1 bilye/toz oranı için,d) 64/1 bilye/toz oranı için XRD sonuçları.....	87
Şekil 3.8. 7 saat N ₂ atmosferinde 850 devirde öğütülüp ve öğütmenin son aşamasında %2 katalizör eklenmiş, 1300C°’de NH ₃ +Ar atmosferinde tavllanmış h-BN’li numunenin a) 16/1 bilye/toz oranı için b) 64/1 bilye/toz oranı için,c-d) 32/1 bilye/toz için TEM görüntüsü e) Tavlama sonrası XRD analizi	90

Şekil 3.9. 850 devirde öğütülmüş h-BN numunelerin partikül boyutu-öğütme süresi değişimi a) 32/1 bilye/toz oranı için,b) 64/1 bilye/toz oranı için	92
Şekil 3.10. 15-120 dk aralığında N ₂ atmosferinde 850 devirde öğütülen a) a-B numunenin, b) işlemsiz h-BN ve 15 dk öğütülmüş h-BN numunenin c) h-BN numunenin XRD analizi	94
Şekil 3.11: 15-120 dk aralığında N ₂ atmosferinde 850 devirde öğütülüp, öğütmenin son aşamasında %2 katalizör ilave edilmiş ve 1300°C’de NH ₃ +Ar atmosferinde 2 saat tavllanmış a) a-B b) h-BN numunelerin XRD analizi	96
Şekil 3.12: 15 dk N ₂ atmosferinde 850 devirde öğütülüp, öğütmenin son aşamasında %2 katalizör ilave edilmiş ve 1300°C’de NH ₃ +Ar atmosferinde tavllanmış a-B’li numunenin TEM görüntüsü	98
Şekil 3.13 Nano soğan yapıların büyüme mekanizması	99
Şekil 3.14. 120 dk N ₂ atmosferinde 850 devirde öğütülüp, öğütmenin son aşamasında %2 katalizör ilave edilmiş ve 1300°C’de NH ₃ +Ar atmosferinde tavllanmış a-B’li numunenin TEM görüntüsü	100
Şekil 3.15. 15 dk N ₂ atmosferinde 850 devirde öğütülüp, öğütmenin son aşamasında %2 katalizör ilave edilmiş ve 1300°C’de NH ₃ +Ar atmosferinde tavllanmış h-BN’li numunenin TEM görüntüsü	101
Şekil 3.16. 120 dk N ₂ atmosferinde 850 devirde öğütülüp, öğütmenin son aşamasında %2 katalizör ilave edilmiş ve 1300°C’de NH ₃ +Ar atmosferinde tavllanmış h-BN’li numunenin TEM görüntüsü	102
Şekil 3.17. Nanotel yapıların büyüme mekanizması	103
Şekil 3.18. 850 devirde ve farklı sürelerde öğütme ve atmosfer olarak a) NH ₃ b) N ₂ kullanımı sonunda elde edilen a-B’li numunelerin XRD grafiği	105
Şekil 3.19. 850 devirde ve farklı sürelerde öğütme ve atmosfer olarak a) NH ₃ b) N ₂ kullanımı sonunda elde edilen h-BN’li numunelerin XRD grafiği c) 2 saat öğütme sonunda NH ₃ ve N ₂ atmosferlerinin karşılaştırılması	107
Şekil 3.20. FeCl ₃ .6H ₂ O katalizör kullanılan a-B’li numune ve FeCl ₃ .6H ₂ O katalizör kullanılan h-BN’li numunenin 1300°C’de NH ₃ +Ar atmosferinde 1300°C’de 2h tavlandıktan sonra XRD analizi sonuçları	108
Şekil 3.21. a) FeCl ₃ .6H ₂ O katalizör kullanılan a-B’li numune b) FeCl ₃ .6H ₂ O katalizör kullanılan h-BN 1300°C’de NH ₃ +Ar atmosferinde 2h tavlandıktan sonra TEM resimleri .	111
Şekil.3.22. Bambu yapıları nano tüplerin a) Büyüme mekanizması b) Bambu zincirlerin	

birbirinden ayrılması	112
Şekil 3.23. a) Nano boyutlu Fe katalizör kullanılan a-B’li ve h-BN’li numunenin 1300°’de NH ₃ +Ar atmosferinde tavlamanadan sonra XRD analizi b) a-B’li numunelerde farklı katalizör türlerinin XRD sonuçlarının karşılaştırılması	113
Şekil 3.24. a) Nano boyutlu Fe katalizör kullanılan a-B numune b) Nano boyutlu Fe katalizör kullanılan h-BN numune, 1300°C’de NH ₃ +Ar atmosferinde tavlamanadan sonra TEM resimleri	115
Şekil 3.25. Öğütme işlemiyle üretilen nano boyutlu demirin XRD analizi.....	116
Şekil 3.26. Öğütme işlemiyle üretilen a) Karışık ebat dağılımlı b) Elenmiş nano boyutlu katalizör partikülü TEM resmi	117
Şekil 3.27. a) Yalnızca küçük boyutlu b) Farklı katalizör boyut dağılımlı ve at. %2 katalizör oranlı a-B’li numunelerin 1300°C’de 2 saat NH ₃ +Ar ortamında tavlama işleminden sonra XRD analizleri	118
Şekil 3.28. a) Yalnızca küçük boyutlu b)Farklı katalizör boyut dağılımlı ve at. %2 katalizör oranlı h-BN’li numunenin 1300°C’de 2 saat NH ₃ +Ar ortamında tavlama işleminden sonra XRD analizleri	119
Şekil 3.29. Farklı katalizör boyut dağılımlı ve at. %2 katalizör oranlı a-B’li numunenin 1300°C’de 2 saat NH ₃ +Ar ortamında tavlama işleminden sonra TEM resimleri	120
Şekil 3.30. Difüzyon zamanına bağlı olarak nanotüplerin büyüme modu a) Partikül altında nano tüp büyümesi b) Partikül üzerinde nano tüp büyümesi	121
Şekil 3.31. Farklı katalizör boyut dağılımlı ve at. %2 katalizör oranlı h-BN’li numunenin 1300°C’de 2 saat NH ₃ +Ar ortamında tavlama işleminden sonra TEM resimleri	122
Şekil 3.32. Yalnızca küçük boyutlu ve at.%2 katalizör oranlı a-B’li numune 1300°C’de 2 saat NH ₃ +Ar ortamında tavlama işleminden sonra TEM resimleri	123
Şekil 3.33. Yalnızca küçük boyutlu ve at.%2 katalizör oranlı h-BN’li numunenin 1300°C’de 2 saat NH ₃ +Ar ortamında tavlama işleminden sonra TEM resimleri	124
Şekil 3.34. Katalizör partikülünün boyut dağılımı modeli	125
Şekil 3.35. Katalizörsüz ve farklı katalizör oranı katılan a-B’li numunelerin 1300°C’de 2 saat NH ₃ +Ar ortamında tavlama işleminden sonra XRD analizi sonuçları	126
Şekil 3.36.a) %4 katalizör katılmış ve 1300°C’de 2 saat NH ₃ +Ar ortamında tavlama işlemi yapılmış a-B’li numunenin TEM resmi b) Şekildeki nanotüp duvarları üzerinden	

alınan EDS analizi	128
Şekil 3.37. İskelet tipli bambu tüplerin büyüme modeli	129
Şekil 3.38. Katalizörsüz ve 1300°C’de 2 saat NH ₃ +Ar ortamında tavlama işlemi yapılmış a-B’li numunenin TEM görüntüsü	130
Şekil 3.39. Katalizörsüz ve (at) %1 ve %4 katalizör katılan h-BN’li numunenin 1300°C’de 2 saat NH ₃ +Ar ortamında tavlama işleminden sonra XRD analizi sonuçları	131
Şekil 3.40. a) %4 katalizör katılmış ve 1300°C’de 2 saat NH ₃ +N ₂ ortamında tavlama işlemi yapılmış h-BN’li numunenin TEM resmi	132
Şekil 3.41. Katalizörsüz ve 1300°C’de 2 saat NH ₃ +Ar ortamında tavlama işlemi yapılmış h-BN’li numunenin TEM resmi	133
Şekil 3.42. 1300°C’de, 2h farklı gaz atmosferleri altında a-B’li numunenin XRD analizi.	134
Şekil 3.43. 1300°C’de, 2h a-B’li numunenin a)NH ₃ +N ₂ b) NH ₃ +Ar c) NH ₃ d) N ₂ , e) Ar atmosferleri için TEM resimleri	138
Şekil 3.44. 1300°C’de, 2h h-BN’li numunenin a)NH ₃ +N ₂ b) NH ₃ +Ar c) NH ₃ d) N ₂ , e) Ar atmosferleri için XRD analizi	139
Şekil 3.45. 1300°C’de, 2h h-BN’li numunenin a)NH ₃ +N ₂ b) NH ₃ +Ar c) NH ₃ d) N ₂ , e) Ar atmosferleri için TEM resimleri	142
Şekil 3.46. NH ₃ +N ₂ ortamında 2h tavllanmış,a-B’li numunenin farklı sıcaklıklar için XRD analizi.	143
Şekil 3.47. NH ₃ +N ₂ atmosferleri altında a)1100°C ,b)1300°C, c)1500°C ‘lerde 2h tavlanan a-B’li numunenin için TEM resimleri.....	146
Şekil 3.48. Ard arda istiflenmiş kap şeklindeki bambu yapıların 4 tabakalı atomik yapı modeli	146
Şekil.3.49. NH ₃ +Ar ortamında 2h tavllanmış,h-BN’li numunenin farklı sıcaklıklar için XRD analizi	147
Şekil 3.50. NH ₃ +N ₂ atmosferleri altında a)1100°C, b)1300°C, c)1500°C ‘lerde 2h tavlanan h-BN’li numunenin için TEM resimleri	150
Şekil 3.51. 1300°C’de NH ₃ +N ₂ ortamında tavllanmış ve farklı sürelerde bekletilmiş a-B numunenin XRD analizi	151
Şekil 3.52. 1300°C’de NH ₃ +N ₂ atmosferinde ve a) 2h, b) 4h, c) 6h tavlama süresinde bekletilmiş, a-B’li numunenin TEM resmi	153
Şekil 3.53. 1300°C’de NH ₃ +Ar ortamında tavllanmış ve farklı sürelerde bekletilmiş,h-BN numunenin XRD analizi	154

Şekil 3.54. 1300°C’de NH ₃ +Ar atmosferinde ve a) 2h, b) 4h, c) 6h tavlama süresinde bekletilmiş h-BN’li numunenin TEM resmi	156
Şekil 3.55. Bir nano tüpün büyümesini sağlayan B-N difüzyon yolu (pathway) modeli ..	157
Şekil 3.56. Katalizör partikülü üzerinden büyüme modeli	158

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

No

Tablo 1.1 Bulk hekzagonal bor nitrürün fiziksel özellikleri.....	12
Tablo 1.2. Bulk hekzagonal bor nitrürün mekanik özellikleri.....	12
Tablo.1.3. KNT ve BNNT’lerin özellikleri.....	15
Tablo 1.4. BNNT’in üretim metotları.....	22
Tablo 1.5. Konvansiyonal değirmenlerle yüksek enerjili bilyeli değirmenlerin öğütme parametrelerinin karşılaştırılması.....	36
Tablo 2.1: Belirlenen öğütme ve ısıtma işlem parametreleri.....	68
Tablo 3.1. Belirlenen Bilye/toz oranı ve öğütme devri.....	69
Tablo 3.2. Öğütme süresine bağlı olarak öğütülen tozlarda % kristal miktarı....	95

SEMBOLLER LİSTESİ

C_h : Chiral vektörü

θ : Chiral açısı

D_{hkl} : Düzlemler arası mesafe

K : Termal İletkenlik

λ : Dalga boyu

B_{FWHM} : Pik yüksekliğinin yarısının genişliği

θ : Kırınım Açısı

P_s : Parçacık boyutu

I : Pik Şiddeti

θ_1 : Kristalleşme miktarı

t : Zaman

n : Awrami üssü

k : Oran sabiti

I_f : Kristalleşmenin en fazla miktarda ortaya çıktığı pikin şiddeti

I_0 : Başlangıç pik yüksekliği

I_t : Belirlenen zaman sonrasındaki pikin şiddeti

h-BN:Hegzagonal bor nitrür

a-B:Amorf bor

BNNT:Bor Nitrür Nanotüp

h: Saat

1.1 GİRİŞ

Nanoteknoloji vizyonunun ortaya çıkışı, 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile başarılabilecekler üzerine yapmış olduğu ünlü konuşmasına kadar dayandırılabilir. Bu konuşmasında Feynman minyatürize edilmiş enstrümanlar ile nano yapıların ölçülebileceğinin ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğinin altını çizmiştir. Araştırmacıların daha küçük boyutlarda çalışmaya başlamasıyla birlikte birçok problem de ortaya çıkmaya başlamıştır. Boyutlar küçüldükçe, yapılan çalışmaları izlemek zorlaşmıştır [1]. 1981 yılında IBM tarafından yeni bir mikroskop türü “Taramalı Tünelleme Mikroskobu” (Scanning Tunneling Microscope, STM) geliştirilmiştir. Bu önemli ilerlemede pay sahibi olan araştırmacılar, bu buluşları ile 1986'da Nobel Fizik Ödülü'nü almışlardır. Aynı zamanlarda STM mikroskobunun bir türevi olan “Atomik Kuvvet Mikroskobu” (Atomic Force Microscope, AFM) geliştirilmiştir. Feynman'ın bahsetmiş olduğu enstrümanların (SEM, AFM, yakın alan mikroskobu (near field microscope) vb.) 1980'lerde geliştirilmesi ve eş zamanlı olarak gelişen bilgisayar kapasiteleri ile nano skalasında ölçüm ve modelleme yapılması mümkün olmuştur [2]. 1990'ların başında Rice Üniversitesi'nde Richard Smalley öncülüğündeki araştırmacılar tarafından 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki “fullerene” molekülleri geliştirilmiştir. Elde edilen molekül 1 nanometre büyüklüğünde ve çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısıyı geçirgen bir yapıya sahiptir. Bu araştırmacılar 1996 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü almışlardır. 1991 yılında Japon NEC firması araştırmacılarından birinin, Sumio Iijima'nın, karbon nano tüpleri bulunduğunu duyurmuştur [2]. Karbon nanotüpler, fullerene molekülünün esnetilmiş bir şekli olup benzer şekilde önemli özelliklere sahiptir; çelikten 100 kat daha güçlü ve ağırlığı çeliğin ağırlığının 6'da biri kadardır. 90'larda ayrıca Feynman'ın fikirleri, Eric Drexler tarafından yazılan kitapta (“Engines of Creation”) geliştirilmiştir. Drexler'in fikirleri şüpheyile karşılanmasına karşın 1992 yılında yayınlamış olduğu kitabında (“Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation”) genel kavram ve düşüncelerini detaylı analiz ve tasarımlar ile ayrıntılı olarak anlatmıştır [1,2]. 1999 yılında ABD'de Bill Clinton hükümeti nanoteknoloji alanında yürütülen araştırma, geliştirme ve ticarileştirme faaliyetlerinin hızını artırma amacını taşıyan ilk resmi hükümet programını, Ulusal Nanoteknoloji Adımını (National Nanotechnology Initiative) başlatmıştır. 2001 yılında Avrupa Birliği, Çerçeve Programı'na

nanoteknoloji çalışmalarını öncelikli alan olarak dahil etmiştir. Japonya, Tayvan, Singapur, Çin, İsrail ve İsviçre benzer programlar başlatarak 21. yüzyılın ilk uluslar arası teknoloji yarışında önlerde yer almak için çalışmalarına hız vermişlerdir [2].

Amerikan Ulusal Bilim Vakfı Nano Teknolojiye dayalı ürünlerin dünya Pazarındaki yerinin 2010-2015 arasında 1 trilyon dolar olacağını öngörmektedir. Nano teknoloji pazarının izleyen bir website olan nanowerk ve Londra merkezli pazar araştırma ve danışmanlık hizmeti veren Cientifica firmasına göre, dünyadaki nanoteknoloji pazarı 2015'te 2.95 trilyon dolar olacaktır [2]. Şekil 1.1 incelendiğinde geçmişten geleceğe nano teknoloji hayatımızda daha fazla önem kazanmakta [13] ve 2015'te 2.9 trilyon dolarlık bir nanoteknolojiye dayalı ürünler ile gelecekte çok daha fazla önem kazanacağı bilinmektedir [3].



Şekil 1.1. Nano teknolojinin gelişimi [13].

Malzemelerin atomik ve moleküler boyutlardan başlayarak yeniden inşa edilmesi, konvansiyonel metotlar ile elde edilen malzemelere oranla daha mukavemetli ve hafif malzemelerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bu malzemeler, daha düşük hata seviyeleri ve dayanımları ile mevcut birçok endüstriyel uygulamalara devrim niteliğinde yenilikler

getirmektedirler. Benzersiz ve alışılmamış özellikleri ile nano tüpler ve kaplama malzemeleri imalat yöntem ve tekniklerinin önünü açacaktır [2].

100 nanometrenin altında kalan entegre devreler nano elektronik olarak anılmaktadırlar. Nano elektronik, bir çipteki transistör yoğunluğunu artırmak için bilinen yapıların veya cihazların boyutlarının mümkün oldukça küçülmesi üzerine odaklanmıştır. Nano elektronikteki gelişmeler daha küçük ve daha güçlü cihazları ortaya çıkarmıştır. Böylece, son yıllarda elektronik ve iletişim pazarındaki büyüme sağlamıştır. Bu teknoloji ile üretilen ve nanometre boyutlarında oluşan kuantum etkilerini temel alan tek-elektron transistörler, tünel diyotlar ile moleküler elektronik aygıtların silikon sonrası teknolojilerin temel taşlarını oluşturacağı ön görülmektedir[2]. Elektronik elemanların küçülmesi tamamen silikon boyutlarına bağlıdır. Silikon boyutları sınıra ulaşılmış ve neredeyse daha da küçültülememektedirler. Ancak keşfedilen nano tüplerin silikonun yapabildiğinin hepsini ve daha fazlasını yapabilmekte ve boyutları oldukça küçüktür [2].

Nano tüpler, nano teknolojinin en önemli uygulama alanlarından birisidir. Esnek yapılarından dolayı her türlü şekli alabilirler. Esneklikleri tüp boyunun, enine göre çok büyük olmasından kaynaklanmaktadır [2]. Karbon elyafın kopma uzaması % 0,1-%2 arasındaki değerlerde olmasına karşılık, karbon nanotüplerin kopma uzaması %10-%30 aralığındadır [2]. Isıyı şimdiye kadar keşfedilen tüm malzemelere göre daha iyi iletirler. Ağırlıklarının çok hafif olması, yüksek elastiklik modülüne sahip olması ve bilinen en dayanıklı fiber olması ihtimalleri nano tüplerin en önemli özelliklerindendir. Tüp morfolojisinin eşsiz özellikleri araştırmacıları tüpe dönüşebilen başka malzemelere yönelmiştir. Bu malzemeler arasında Bor Nitrür Nano Tüpler (BNNT) de bulunmaktadır.

BNNT'ler bor ve azot atomları ile oluşturulan yalıtkan malzemelerdir. Bu nano tüpler son zamanlarda değişik alanlarda sıkça kullanılan karbon nano tüplerin yeni bir alternatifidir. BNNT'ler modern teknolojinin birçok alanında kullanılabilecek bir nano tüp çeşididir ki özelliklerinden dolayı hidrojen depolama, veri depolama, manyetik kayıt sistemleri gibi alanlarda kullanılabilen üstün nitelikli yapılılardır. BNNT'ün duvarları yüksek yoğunluklu bilgi depolaması için verimli olarak kullanılabildiği bilinmektedir.

Yüksek miktarda BNNT üretmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Ancak bu tekniklerin pahalı oluşları sebebiyle büyük miktarda BNNT üretimleri yapılamamaktadır. Yüksek miktarda BNNT üretmek için en ucuz yöntem mekanik alaşımlama ile üretim yöntemidir.

Bu konuda Y.Chen ve arkadaşları 1999 yılında yaptıkları çalışmada elementel bor tozunu amonyak atmosferi altında 150 saate kadar öğütmüşlerdir. Öğütmenin ardından 1000 °C nin üzerindeki çeşitli sıcaklıklarda azot veya argon atmosferi altında 6 saat süre ile ısıtılma işlemine tabi tutmuşlardır. Bu araştırmacılar 150 saat alaşımlanan ve 1300 °C de 6 saat ısıtılma işlemi uygulanan numunelerden 75 nm çapında BNNT elde etmişlerdir [4].

Gerald ve arkadaşları 2002 yılında yaptıkları çalışmada element haldeki hegzagonal bor tozlarını 168 saate kadar öğütmüşlerdir ve 1200 °C 'de N₂ atmosferi altında 4, 6, 10, 16 saat ısıtılma işlemine tabi tutmuşlardır. Elde ettikleri BNNT'ün çapı 100 nm civarındadır ve uzunluğu ise birkaç mikron kadardır [5].

H.Chen ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada, amorf bor tozlarını amonyak atmosferi altında 50 saat alaşımlanmıştır. Alaşımlanan tozlar 1200 °C 'de N₂ atmosferi altında 8 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen nano tüp yapılarında mekanik alaşımlamadan dolayı bulunan kontaminasyonlar çeşitli asit çözeltilerinin yardımı ile yapıdan uzaklaştırılmıştır. Yapıda bulunan tam olarak dönüşmemiş bor ise, önce kontrollü oksitlenmiş ve sonra bu bor oksitler yapıdan uzaklaştırılarak yapı tam anlamıyla BNNT'lere dönüşmüştür [6].

Y.Chen ve arkadaşları 1999 yılında yaptıkları çalışmada % 98 saflıkta hegzagonal bor nitrit tozu 140 saate kadar alaşımlanmışlardır ve alaşımlanmış tozları 1300 °C 'e kadar sıcaklıkta 10 saat süreyle azot atmosferi altında ısıtılma işlemine tabi tutmuşlardır. Sonuçta, 120 nm ile 280 nm çapa kadar farklı çaplarda BNNT elde etmişlerdir [7].

Bae ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptıkları çalışmada %99 saflıkta bor tozlarını mekanik alaşımlama aparatında (spex 8000M) 20 saat boyunca öğütmüşlerdir. Öğütülen bor tozları ile aynı ağırlık oranı ile karıştırılan BN tozları kuartz bir kaba konularak tüp fırına yerleştirildikten sonra 1000-1200 °C sıcaklık aralığında amonyak gazı altında alüminyum altlıklar üzerine BNNT olarak sentezlenmişlerdir. Bu çalışmada çok duvarlı BNNT üzerinde 1000-1200 °C reaksiyon sıcaklıklarının etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen tüplerin çapı 40-100 nm arasında değişmektedir ve uzunlukları 10 µm 'den 20 µm' ye kadar değişmektedir. [8].

Yanjiao Li ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları bu çalışmada %99,9 saflıktaki B₂O₃ tozlarını yüksek enerjili bilyeli değirmende azot atmosferinde 100 saat öğütmüşlerdir.

Öğütülen tozlar 1200 °C’ de 6 saat amonyak gazı altında tavlansmıştır. Sonuç olarak iki tip nanotüp elde edilmiştir. Bunlar büyük çaplı bambu tipi ve küçük çaplı silindirik tip nanotüp’ lerdir. Uzunlukları birkaç mikron seviyesinde, çapları 20-200 nm arasındadır [9].

Fengqiu ve arkadaşları 2006’da yaptıkları çalışmalarda mekanik alaşımlama yöntemini kullanmışlardır. BN tüp üretmek için bor tozlarını 120 saat boyunca amonyak gazı ortamında öğütölmüşlerdir. h-BNNT’ler 1200 °C’ de amonyak atmosferinde öğütölen bor tozlarının ısıt işleme tabi tutulması ile elde edilmiştir. Üretilen nano tüplerin çapları 40-120 nm’ye kadardır. Boyları ise 10 µm ‘den fazladır [10].

Roses’ın 2005’de yaptıkları çalışmada mekanik alaşımlama tekniğı esasına dayanarak BN tüp üretimini denemiştir. Bor tozları ve azot gazı oda sıcaklığında çelik bilyeler kullanılarak mekanik alaşımlama aparatında öğütölmüştür. Sonuç olarak çok duvarlı BNNT üretilmiştir.[11]

Yu ve arkadaşları ‘nın 2007’de yaptıkları çalışmada BNNT büyümesi üzerinde azot gazının etkisi ortaya çıkarmak için mekanik alaşımlama yöntemini kullanmışlardır. Tavlama işlemi farklı gazlar altında yapılmıştır. Amorf bor tozları bor kaynağı olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak 10 nm ‘den daha az çaplı tüpler üretilmiştir. N₂ ve N₂+H₂ gaz karışımı altında yapılan tavlama çapları 120 nm kadar olan kalın bambu tipi ve silindirik nano tüpler üretilmiştir. Gözlemler sonucunda farklı tavlama gazlarının kullanımının ürünlerin çaplarında değışikliğe sebep olduğı sonucuna varılmıştır [12].

Bu çalışmada mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak bor nitrür nanotüpler üretilmesi amaçlanmıştır. Mekanik alaşımlama yönteminde işlem iki adımda gerçekleşmektedir. İlk adımda başlangıç malzemesi olarak kullanılan bor ve bor nitrür tozları değirmende farklı öğütme parametreleri kullanılarak öğütmeye tabi tutulmuştur. Öğütölen tozlarda amorflaşma ve boyut azalması sağlanmıştır. İkinci adımda öğütölen tozlar farklı tavlama parametreleri kullanılarak BNNT malzemelerin sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen malzemelerin XRD ve TEM analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır.

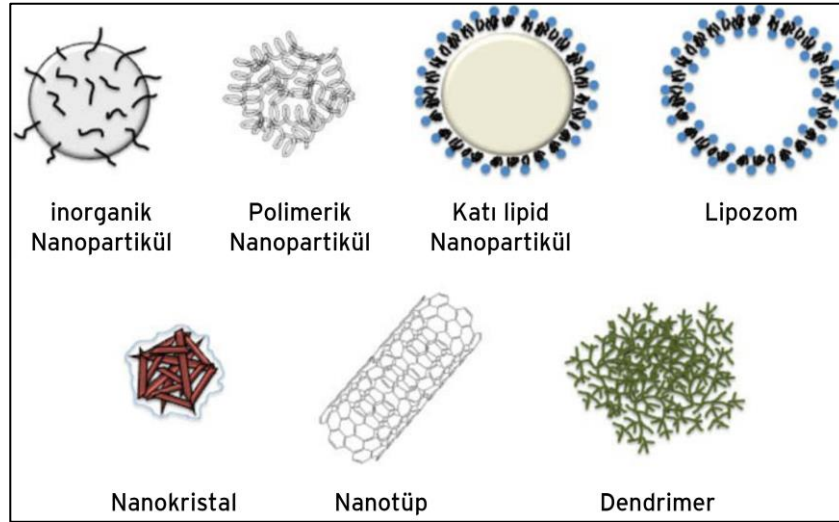
Çalışmamızda her bir parametrenin iki farklı başlangıç malzemesine (a-B ve h-BN) etkisi incelenmiştir. Yine yapılmış çalışmalarda öğütme süreleri 20-150 saat aralığında değışmektedir. Bu çalışmada ise BNNT’ün sanayiye uygulanması açısından öğütme süresi oldukça düşürölmüş (2h) ve bu yöntem ile kg. miktarında ürün elde edilmesi

kolaylaştırılmıştır. Öğütme süresi, uygun değirmen devri ve bilye/toz oranı değişkenlerinin seçilmesi sonucu belirlenmiştir. Ayrıca diğer çalışmalardan farklı olarak, bu çalışmada ürettiğimiz nano boyutlu Fe katalizör tozu kullanılmıştır. Bu katalizör tozu, geniş yüzey alanına ve oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğundan dolayı fırın atmosferi ve öğütülmüş tozlarla kolay temasa geçmekte ve nanotüp oluşunda etkin bir rol üstlenmektedir. Ayrıca katalizör tozunun boyutu ve miktarı ayarlanarak BNNT miktarı artırılmıştır. Çalışmada tavlama atmosferlerinin BNNT oluşumuna etkisinin anlaşılması için oldukça fazla fırın gazı ($\text{NH}_3 + \text{N}_2 - \text{NH}_3 + \text{Ar}$ - $\text{NH}_3 - \text{N}_2 - \text{Ar}$) kullanılmıştır.

1.1 NANO YAPILI MALZEMELER VE BOR NİTRÜR YAPILAR

1.1.1 Nano Partiküller

Nano malzemelerin gelişimi disiplinler arası çalışmaların sonucudur. Özellikle tıp ve biyo teknolojik alanlarda kullanılmak üzere çeşitli özelliklerde nano boyutlarda malzemeler sentezlenmeye başlanmıştır. Nano boyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar Şekil 1.2’de verildiği gibi, nano kristaller, partiküller, tüpler, teller, çubuklar gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Temel olarak tümüne nano partikül sistemler denilmektedir. Nano partiküller 1-100 nm boyutlarında olan kolloidal yapılardır. Sentetik veya doğal kaynaklı bir makro molekülden meydana gelirler. Nano partikül ve kristal malzemeler, sahip oldukları değişik özelliklerden dolayı geniş kullanım alanına sahiptir ve çeşitli fonksiyonlar kazanabilmeleri bir başka özelliği olarak kabul edilmektedir. Üretimlerinde genellikle polimerik yapılar kullanılmaktadır ve bu yapılardan özellikle çok hafif, akıllı, ucuz ve temiz malzemeler elde edilmek istenmektedir. Her polimerin kendine has özelliği ile nano partiküller çeşitli özellikler kazanmaktadırlar. Örneğin biyo bozunur, biyo uyumlu, termal vs. [13]



Şekil 1.2. Nano yapıların şematik gösterimi [13]

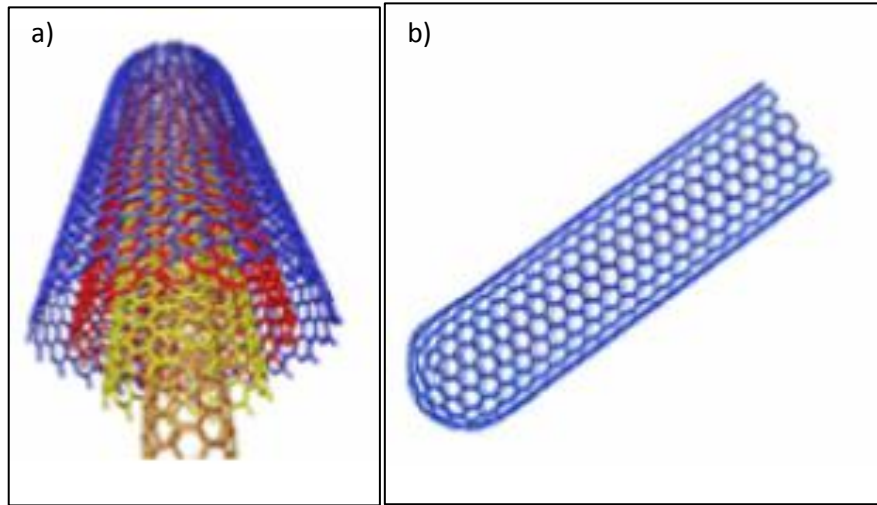
Polimer esaslı nano partiküllerin düşük sistemik toksisite ve düşük sito toksisiteye sahip olmaları, organik çözücü kalıntısı içermemeleri, büyük ölçekte üretimlerinin mümkün olması ve dokulara etkin madde hedeflenebilmesi, kontrollü etkin madde salımı yapabilmeleri istenilen özellikleridir. Nano partikülleri bu kadar eşsiz yapan, malzemelerin belli boyut aralığında hacimsel yapılarından farklı olarak olağandışı özellikler ve farklı

görevler üstlenmeleridir. İkinci özellikleri ise yüzey alanı/ hacim oranının mikro partiküllere göre çok yüksek olması hem in vitro hem de in vivo çalışmalarda daha çok tercih edilmesini sağlamıştır. Nano partiküller kanser teşhis ve tedavisinde, hedefli ilaç salımında, biyo sensörler gibi tıp ve biyoteknoloji alanlarında kullanılmaktadırlar.

1.1.2 Nano Tüpler

Nano tüpler atom tabakalarının silindirik bir biçime yuvarlanması ile elde edilir. Nano tüplerin uzunlukları birkaç nano metreden 100 mikro metreye kadar uzanır. Organik yada inorganik gibi çeşitleri vardır. Nano tüpler insanoğlunun bildiği en dayanıklı malzemedir ve tüplerin yapı tiplerine bağlı olarak elektronik, termal ve yapısal özellikleri oldukça iyidir [14].

Bir nano tüp eş merkezli tüplerden veya yalnız bir tüpten oluşabilir. Yalnız bir tüpten oluşan yapıya tek duvarlı, iç içe geçmiş eş merkezli tüplerden oluşan yapıya ise çok duvarlı nano tüpler adı verilir. Tek ve çok duvarlı tüpler Şekil 1.3.a-b’de görülmektedir.



Şekil 1.3. a)Çok duvarlı bir nano tüp,b)Tek duvarlı bir nano tüp [14]

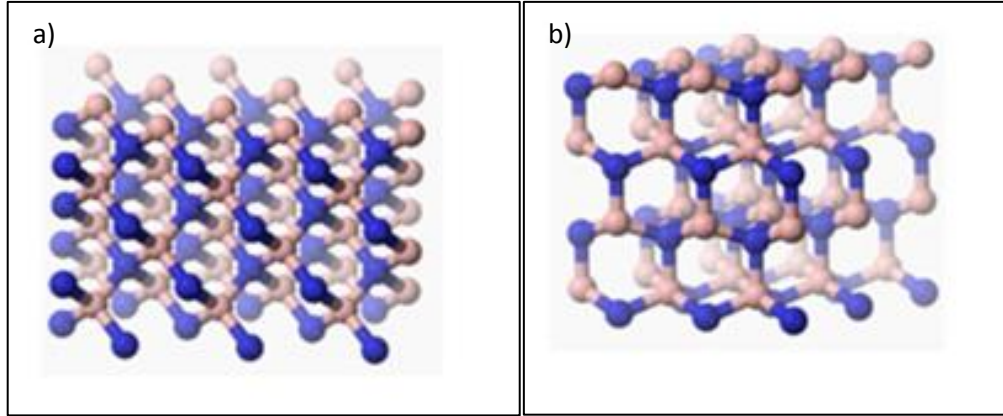
Atom tabakalarının yuvarlanma yönlerine bağlı olarak nano tüpler koltuk, zig zag ve kiral olarak adlandırılır. Zig zag ve koltuk nano tüpler simetri ekseninin biri boyunca atom tabakalarının yuvarlanması ile oluşur. Eğer her bir birim hücrenin eş değer atomları spiral bir biçimde hizalanırsa kiral yapısı oluşur. Bu yapı tipleri özelliklerini de etkiler. Örneğin tüplerin bazıları metalik, bazıları yarı iletken özellikte olabilir. Ayrıca nano tüplerin

malzeme kompozisyonuna ve büyüme mekanizmasına bağlı olarak ucu açık yada kapalı olabilir [14].

1.1.3 Hegzagonal Bor Nitrür ve Bor Nitrür Nano Tüpler

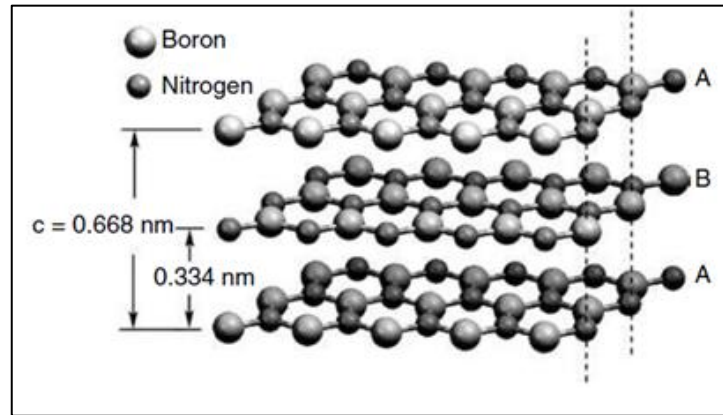
Bor'un (B) molekül ağırlığı 10,811 g/mol olup, 2075 ile 2175°C arasında ergir. Koyu gri rombohedral kristalleri metalik parlaklığa sahiptir ve yoğunluğu 2,34- 2,55 gr/cm³'tür. Koyu kahverengi amorf tozların yoğunluğu 2,37-2,40 gr/cm³'dür. Bor katı yakıt olarak kullanılabilir. Yanma sonucu oluşan enerji karbon için 94 kcal/mol iken, bor için 308 kcal/mol'dür. İnce amorf bor tozları oda sıcaklığında okside olur ve ısıya duyarlıdır, özellikle oksitleyici ortamda oksitlenip nem kapmaktadır. İnce tozlar hava ortamında 800°C'de tutuşur. Azot ile 1200°C'de Karbon ile 1300°C'de reaksiyona girer. Bor p-tipi yarı iletken katkı maddesidir [15]. Azot (N), mol ağırlığı 14,007 g/mol'dür, oda sıcaklığında gaz fazında olup -170°C'de sıvı fazdadır. Periyodik tabloda karbona komşu olan bor ve azot elementleri 1:1 bileşikler oluşturabilir aynı zamanda dış kabuklarında elektron sayıları eşittir ve bunlar yapay malzemelerdir. BN bileşikleri karbonun polimorfları ile aynı kristal yapıya sahiptir ve özellikleri hangi kristal yapıda olduğuna bağlıdır. Üç kristal şekli yaygın olarak bilinmektedir.

Karbon grafit ve elmas, bor nitrürde hegzagonal ve kübik kafes yapısı birbirine benzer [17]. Herhangi bir kristal yapıya sahip olmayan düzensiz yapıdaki formu amorf bor nitrür olarak isimlendirilir. Kübik Bor Nitrür (k-BN), yüksek basınç ve sıcaklık ortamında oluşan elmas benzeri formudur. Teorik yoğunluğu 3,48 g/cm³ 'tür. Sekil .1.4.a'da k-BN'e ait kristal yapı görülmektedir. Würzit Bor Nitrür (w-BN), yüksek yoğunluğa sahip würzit formdadır. Teorik yoğunluğu 3,48 g/cm³'tür. Sekil 1.4.b 'de würzit BN'e ait kristal yapı görülmektedir [121].



Şekil 1.4. a) Kükük Bor Nitrür, b) Würzitik Bor Nitrür [122]

h-BN tabakalı hegzagonal yapıya sahip olup grafitte çok benzer, bu özelliğinden dolayı beyaz grafit olarak adlandırılır. Teorik yoğunluğu $2,27 \text{ g/cm}^3$ 'tür [15]. h-BN Şekil 1.5'de görüldüğü gibi “ ball-stick modeli” olarak isimlendirilen bir yapıya sahiptir. Model h-BN yapısını oluşturan üst üste yığılmış üç katlı hegzagonal ağ ile birlikte düzenli tabakaları içerir. h-BN tabakalar genellikle bazal düzlemleri tercih eder. B ve N atomları arasında güçlü sp^2 bağları ve bazal düzlemler arasında da üç boyutlu yapıyı korumak için zayıf van-der waals bağları mevcuttur. Şekilde de görüldüğü gibi c eksenini boyunca bir tabakadaki bor atomu komşu tabakadaki bir azot atomu üzerindedir. Komşu tabakalar ABAB istif sırasını takip eder. h-BN $P6_3 \text{ mmc}$ simetrisine sahiptir.



Şekil 1.5. Hegzagonal Bor Nitrür 'ün kristal yapısı [16]

BN ile grafitin kafes parametreleri birbirine çok benzerdir. BN ve grafit için sırasıyla $a_{BN}=2,504 \text{ Å}$, $c_{BN}=6,661 \text{ Å}$, $a_G=2,456 \text{ Å}$ ve $c_G=6,696 \text{ Å}$ 'dır. B-N için bağ uzunluğu $1,446 \text{ Å}$, C-C bağ uzunluğu ise $1,45 \text{ Å}$ 'dur. Tabakalar arası mesafe h-BN için $3,33 \text{ Å}$, grafit için $3,34 \text{ Å}$ 'dır. h-BN'ün grafitten farkı ise beyaz oluşu ve yüksek elektrik direncidir.

Saf ve hatasız h-BN saydamdır, grafit ise siyahtır. BN tozları dokununca ipeksi dokunuş hissettirir. Monolitik BN'ler çok kolay işlenebilir ve toksik değildirler [16].

Birçok özellikleri bir arada bulundurması nedeniyle BN kullanımı her geçen gün artmaktadır. Diğer malzemelere göre yoğunluğu çok düşüktür, yüksek sıcaklık kararlılığı (ergime sıcaklığı 2600°C normal ergime davranışı göstermez, 2300°C'de azot atmosferinde süblimleşme olur), kimyasallara karşı dayanım (asitlere ve ergimiş metallere karşı korozyon direnci), ısıl şoklara karşı kararlı oluşunun yanı sıra kolay işlenebilirliği, mükemmel elektrik yalıtkanlığı ve yüksek ısıl iletkenlik özelliği bulunmaktadır. h-BN'ün atomsal istiflenmesine ait çok sayıda yayınlamış çalışma bulunmaktadır [15,20].

Tablo 1.1'de verilen fiziksel özelliklerine göre, ısıl iletkenliği a- yönünde c- yönünden 100 kat daha fazladır, ve a -yönündeki ısıl iletkenliği 0,15 cal/s.cm².°C.cm olup metalik demirle aynı değerdedir. Simpson ve arkadaşları yönlendirilmiş pirolitik BN üründe 235 K'de 2,5 W/mK olarak ölçmüşlerdir [18].

h-BN'ün tabakalar arası bağları zayıf olmasından dolayı düzensiz tabakalaşma çok kolay oluşur. Tabakların gelişi güzel birbirine paralel veya dik yönde dizilmesi sonucu oluşan boşluklar kullanım sırasında malzemenin ısıl şok direncini artırır. Gözenekli yapı, düşük elastik modülü, yüksek ısıl iletkenliği ve ısıl genleşme özellikleri nedeniyle sıcak preslenmiş BN'ün ısıl şok dayanımı çok iyidir [15]. BN yüksek sıcaklıklarda yarı iletken hale gelir. Ölçülen ve hesaplanan band aralığı arasında oldukça büyük farklar vardır, ancak 5.2 eV olduğu kabul edilir. Dielektrik sabitesi farklı araştırmacılar tarafından birbirine yakın ama değişik değerlerde verilmiştir [15]. BN Young modülü basma ile ölçüldüğünde a- yönünde ve c-yönünde yine diğer bütün seramiklerden farklı olarak oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda farklıdır (Tablo 1.2) [15]

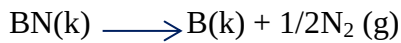
Tablo 1.1 Bulk hekzagonal bor nitrürün fiziksel özellikleri [15]

Fiziksel özellikler	a- yönünde	c-yönünde
Isıl iletkenlik (cal/s.cm ² . °C.cm)	0,15 (15-800°C)	0,0035 (25°C) 0,007 (800°C)
Isıl genleşme (mm/mm)	5.10 ⁻⁴ (250°C) 1,1.10 ⁻³ (1100°C)	4.10 ⁻² (1100°C)
Elektrik Direnci (Ω.cm)	3.10 ¹⁷ (1000°C) 6.10 ³ (1500°C)	3.10 ⁹ (1000°C) 3.10 ⁵ (1500°C)
Dielektriksabiti (V/mm)	5,12	3.49

Tablo 1.2. Bulk hekzagonal bor nitrürün mekanik özellikleri [15]

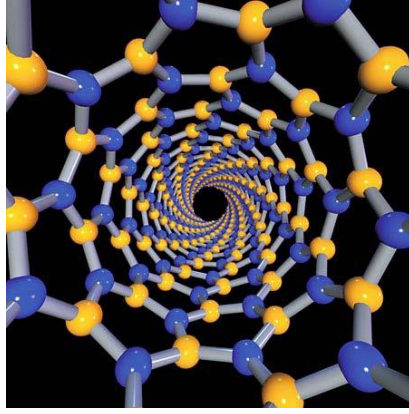
Özellik	Sıcak pres (HP) (%1.7 B ₂ O ₃ katkılı) BN	Sıcak izostatik pres (HIP)	Pirolitik BN
Yoğunluk (gr/cm ³)	2,0	60 (25°C)	2,0
Eğme mukavemeti (MPa)	95±70// (25°C) 35±20// (1000°C)	45 (1000°C)	105 (25°C)
Elastik modülü (GPa)	72±35// (25°C)	32 (25°C)	21 (25°C)

BN 1000°C'ye kadar normal atmosferde, 1400 °C'ye kadar ise vakum ortamında, 2000 °C'ye kadar argon atmosferinde, 2400°C'ye kadar ise azot atmosferinde kullanılabilen bir malzemedir [15].



Nano boyuta yapıların inmesi ile birlikte farklı özellikler kazandığına değinilmiştir. Hekzagonal Bor Nitrür yapısında nano boyuta indiği zaman oldukça farklı yapıya hatta

morfolojiye sahip olmaktadır. Bu morfolojilerden biride Şekil.1.6’da verilen Bor Nitrür Nanotüplerdir [14]. 1991 yılında Karbon Nano Tüp’ün (KNT) keşfedilmesinden sonra bilim adamları aynı tüp yapısına sahip olan diğer malzemeleri araştırmaya başlamışlardır. BNNT’ler bu malzemelerden biridir. Teorik olarak BNNT’ler 1994 yılında Rubio tarafından keşfedilmiş ve 1995 yılında Chopra tarafından Berkeley Üniversitesi’nde başarıyla sentezlenmiştir. KNT’ler gibi BNNT’inde tabakaları arasında sp^2 bağları ve tüp şeklindeki yapılarından dolayı oldukça iyi mekanik özelliklere sahiptir. BNNT’ler hegzagonal bor nitrür (h-BN) tabakaların, sarılarak silindir şeklini alması ile oluşur. h-BN’ün tabakalı yapısı BNNT’lerin anlaşılması için bir anahtardır. [16]

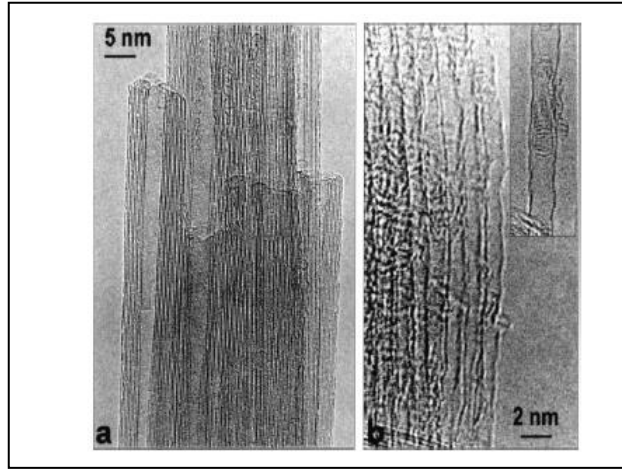


Şekil 1.6. Bir Bor Nitrür Nanotüp modeli [14]

KNT’lerin elektronik cihazların yapısında kullanılması ile birlikte araştırmacılar nano ölçekte elektronik devreler için yeni malzemeler bulmaya başladılar. BNNT’lerin keşfedilmesi ile birlikte 5.2eV’luk bant aralığına sahip bu malzemenin yalıtkan malzeme olarak kullanımı için aday oldukları bulunmuştur. Bu bant aralığı tüp çapına, tüpün morfolojisine, duvar sayısına bağlıdır [21]. BNNT’ler, KNT’lerin uygun olmadığı nano ölçekte elektronik ve foto elektronik yeni devrelerin üretiminde kullanılabilir. Yüksek termal stabilitesi, iyi ısı direnci, yalıtkan özelliği, çeşitli korozyif ortamlarda kimyasal direnci, iyi işlenebilirliği Bor Nitrür’ün en iyi bilinen özelliğidir

Tek duvarlı nanotüpler hegzagonal ağı tek bir BN atomik tabakanın bir birleşme yeri olmaksızın yuvarlanarak bir tüp şeklini alması sonucu oluşur. Tek duvarlı BNNT’ler Lee ve grubu tarafından gözlenmiştir [22]. Diğer çalışmalarda tek duvarlı tüpler tesadüfen tespit edilmiştir [23,24,25]. Referans çalışma olarak görülen Chopra’nın deneylerinde yalnızca çok duvarlı tüplerin varlığı görülmüştür [26]. Sonraki çalışmalarında Loiseau, çok duvarlı tüplerin yanında tek duvarlı tüplerinde yapıda yer aldığını bildirmiştir [25].

Bir BN tabakalı malzemesinde B-N bağının iyonik karakteri, bitişik tabakalar arasındaki güçlü bağlanmaya sebep olmaktadır (ağız ağıza etkileşim olarak adlandırılan) ve çok duvarlı nanotüp oluşumunu etkilemektedir. Bu güçlü etkileşimin sebebi azot atomlarının altında ve üstünde bor atomlarının olmasından kaynaklanmaktadır [70]. Buna karşın karbon tabakalarında C-C arasında zayıf Van der Waals tipli tek bir kimyasal bağ mevcuttur. Bunun nanotüp büyümesinde pek bir önemi yoktur. Ancak bu durum KNT'lerde tek duvarlı büyümenin yaygın olduğunu göstermektedir [70]. Sonuçlar BNNT'lerde tek duvarlı tüp yapısını oluşumunun daha zor olduğunu işaret etmektedir. Şekil 1.7 a-b'de çok ve tek duvarlı BN tüpler görülmektedir. Koyu renk ve parmak şeklindeki BNNT tabakalar yaklaşık 0.33-0.34 nm aralıklarla yerleşmiştir.



Şekil 1.7. a) Çok duvarlı b) Tek duvarlı bor nitrür nano tüpler [70]

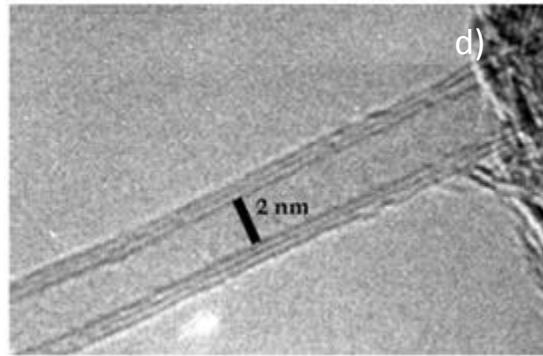
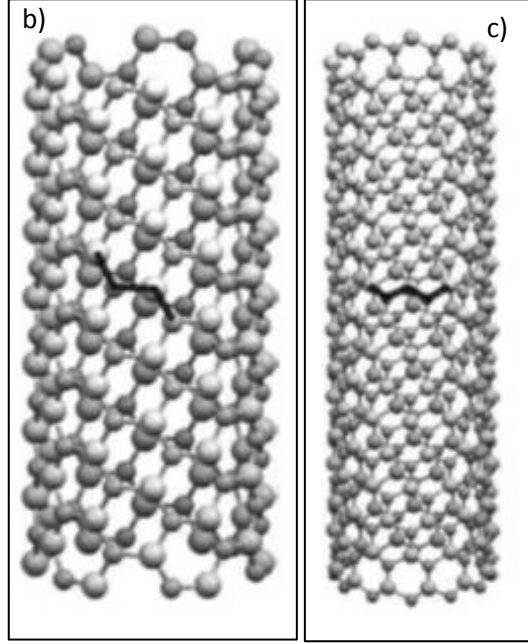
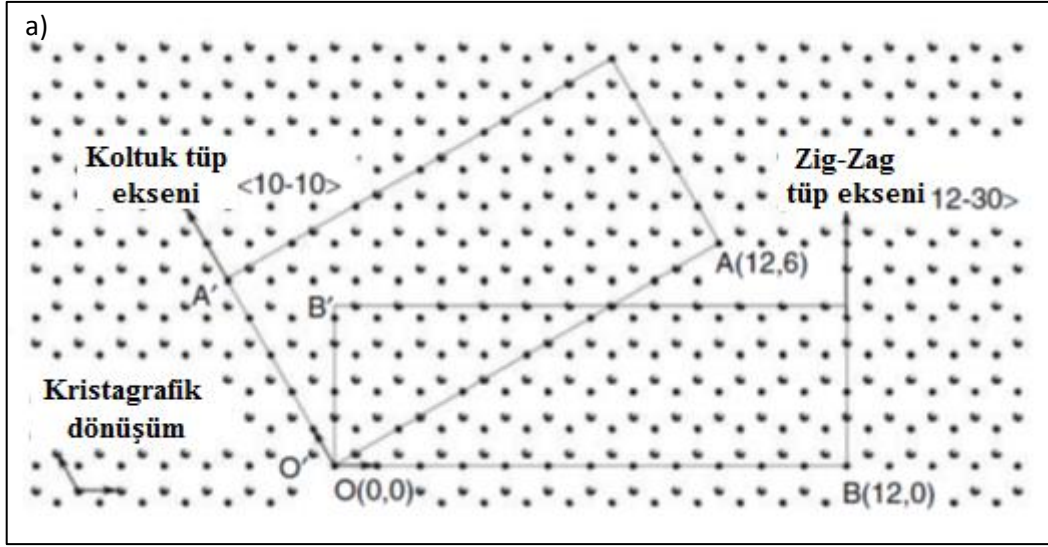
KNT'ler ve BNNT'ler yapı olarak birbirlerine oldukça benzer olduklarına daha önce değinilmiştir. Ancak bazı farklılıkların olduğu Tablo 1.3'de görülmektedir. KNT'nin tek duvarlı tipleri beş köşeli pentagon ve altı köşeli hegzagonları içerir. Görünümü yarı bir fullerene moleküldür (C₆₀). Yapılmış çalışmalarda enerji açısından en uygun yapının pentagonlar (grafit tabakalarında 60 eğimlerle oluşan beşgenler) olduğu bulunmuştur. Ancak BNNT'ler dört merkezli karelerden oluşan yassı tiptedir. Pentagonun oluşabilmesi için BNNT'lerde B-B ve N-N bağlarının var olması gerekir. Bu bağlar ise B-N bağlarına göre daha az stabildir [27].

Tablo.1.3. KNT ve BNNT'lerin özellikleri [30]

Malzeme	Bağ	Elektronik yapı	Luminesans	Raman aktif modu	Elastik modülü TPa	Oda sıcaklığında termal iletkenlik (W/mK)	Termal kararlılık °C
KNT	Kovalent bağ	Yapıya bağlı olarak metalik yada yarı iletken	Kızılötesi	G band 1580 cm^{-1} D band 1350 cm^{-1}	1.09-1.25 0.84-0.99 (teorik) 0.27-0.95 (deneysel)	6000 teorik TD-KNT 3000 deneysel ÇD-KNT 1000 deneysel ÇD-KNT	500-700
BNNT	Kovalent ve iyonik bağ	5.0-6.0eV yapıya bağlı band yapısı	Mor ışınlar ve morötesi	BNNT 153 cm^{-1}	0.784-0.912 0.71-0.83 (teorik) 0.5-0.7 1.22-0.24 (deneysel)	180-300 teorik TD-BNNT 180-300 ÇD-BNNT	800-900

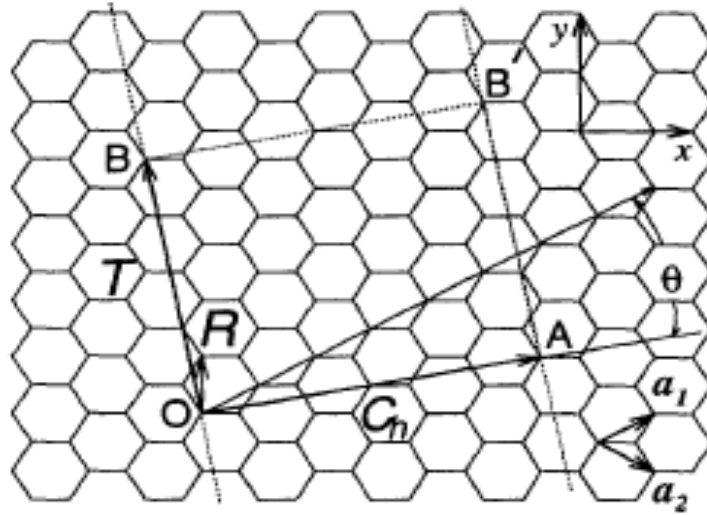
Yüksek çözünürlüklü mikroskopi teknikleriyle nano tüplerin yapısı ile ilgili pek çok deney yapılmaktadır. Bu deneyler sonucunda nanotüplerin, kristal levhalardan (tabakalardan) oluşan hegzagonal örgüdeki atomların oluşturduğu silindirik yapılar olduğu ortaya çıkmıştır. İki boyutlu bir levhanın nasıl rulaya dönüştüğünü gösteren üç tip nanotüp çeşidi vardır: Bunlar “koltuk”, “zig zag” ve kiralıdır. Değişik tip nanotüpler birim hücrelerine göre kolayca belirlenir, yani yapıyı belirleyen en küçük atom gruplarıdır. Başka bir önemli faktör ise kiriş (chiral) açısıdır. Tek bir levha nano tüpün silindirik olarak oluşturmak üzere yukarı yuvarlandığında kiriş vektörünün uçları birbiriyle birleşir. Nanotüplerin çapı ve θ açısını ölçülürken aynı anda (örnek olarak direnç gibi) fiziksel bir özelliği de ölçebilmek halen büyük bir zorluk teşkil etmektedir. Çünkü nano tüplerin boyutları çok küçük ve nano tüpü oluşturan atomlar sürekli bir ısısal hareket halindedirler. Ayrıca mikroskoptan gönderilen elektron demeti nano tüplere zarar verebilirler.

Şekil 1.8.a’da görüldüğü gibi tek duvarlı bir nano tüp oluşturmak için hegzagonal ağı bir tabaka (bir BNNT tabakası) tercih edilen bir orjinde ve seçilen kafes noktaları üst üste gelecek şekilde sarılır. Orjin (0,0), A noktası (12,6) seçildiği ve esas vektörler arasındaki açı 120° olduğu durumda bir nano tüp “O” noktası “A” noktasına getirildiğinde koltuk tipli tüp yapısı, “B” noktasına getirildiğinde zig-zag tipli tüp yapısı oluşur. Grafit ve h-BN aynı simetrik yapıya sahiptir. Her ikisinde yalnızca hegzagonal ağ simetrisine bağlı olarak yuvarlanırlar. Bir BN tabaka oluşturulduğunda seçilen noktalarda iki farklı konumda (0,0) BN atomları mevcuttur. Bir BN tabakasında, her bir tabaka noktasında bir B ve bir N atomu mevcuttur. Grafit tabakasında karbon atomlarının oynadığı rolü BN tabakasında B ve N atomları oynar. Mükemmel bir tüp yapısını oluşması için BN tabakası yuvarlandığı sırada bir B ve bir N atomunun üst üste gelmesi gerekir. B-B ve N-N türü bir bağlanma istenmez.



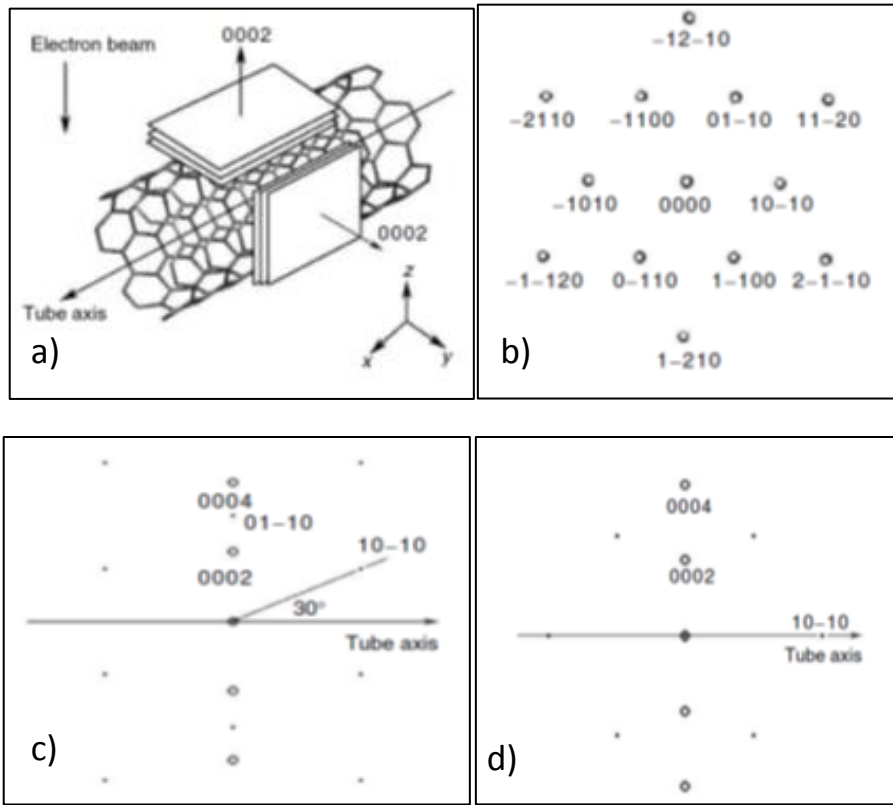
Şekil 1.8. a) h-BN'ün bazal düzlemlerinin atom konfigürasyonu, $a_0=0,252$ nm, kristografik dönüşüm açısı $=120^\circ$ dir. b) O noktası merkezli A(12,6) kafes noktalı koltuk tipi c) O noktası merkezli B (12,0) kafes noktalı zig-zag tipli bir tüp d) Üç duvarlı bir bor nitrür nano tüp [16]

Şekil 1.9’da bir tabakaya ait kiriş açısı hesabı görülmektedir [119]



uygulamaları henüz piyasada bir pazara sahip değildir. Ancak laboratuvar çalışmalarında bir başarı elde edilmiştir ve elde edilen sonuçlar için uygulama alanları denenmektedir. BNNT'ler üzerinde ki araştırmalar çoğunlukla polimer, seramik kompozit, hidrojen depolama gibi alanlarda yoğunlaşmıştır. Yüksek kalitede bulk numune hazırlamada ki zorluklardan dolayı kimyasal özellik ve uygulama alanları üzerine yapılan araştırma sayısı oldukça azdır.

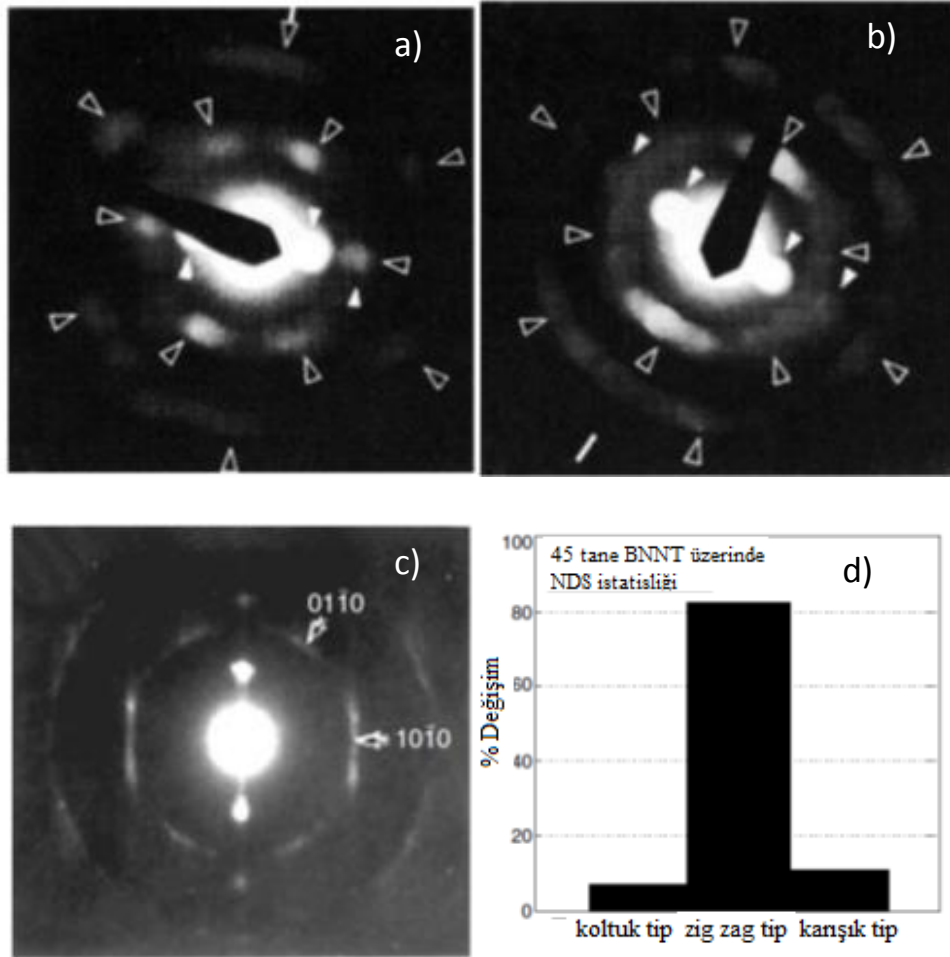
Tek duvarlı nano tüplerin çapları, tipleri ve atomik konfigürasyonları belirlenebilir. TEM incelemeleri tüplerin çap ve türlerini belirlemek için zorunludur. Elektron difraksiyon (ED) yöntemi BNNT'lerin helisel yapılarını açıklamak için kullanılır. Ayrıca TEM'e ek olarak taramalı tünelleme mikroskobu (STM), atomik kuvvet mikroskobu da (AFM) kullanılmaktadır.



Şekil 1.10. a) Çok duvarlı tüpün elektron difraksiyon modeli b) Elde edilen difraksiyon deseni c) Koltuk tipli tüpün difraksiyon deseni d) Zig-zag tüpün difraksiyon deseni [16]

ED teorisini açıklamak için tek duvarlı bir tüpün modeli Şekil.1.10.a'da verilmiştir. Bu şekilde çok duvarlı tüp için ışının tüp eksenine dik bir yönde yüzeye geldiği görülmektedir[16]. Yani nano tüplerin alt ve üst duvarlarına ışın dik olarak gelmektedir. Elektron ışınları tüplerin bu bölümünde 0002 yönü (z eksen) boyuncadır. Şekil.1.10.b'de

görüldüğü üzere tüpün alt ve üst bazal düzlemleri iki boyutlu ters kafes gibi bir difraksiyon deseni verir. Eğer tüplerin duvarları birbirine göre hizalı ise basit bir difraksiyon deseni beklenir. Aksi taktirde her bir tüp duvarının 10-10 difraksiyon noktası çok keskin görülür. Diğer taraftan Şekil 1.10.a'da görüldüğü gibi tüplerin yan duvarlarına ışın paralel gelirse, böyle bir düzende tüp eksenine dik olan 0002 difraksiyon noktası oldukça önem kazanır. Şekil 1.10.c-d'de görüldüğü gibi nanotüpün yapısının koltuk ve zig zag oluşu difraksiyon deseninden yararlanılarak çizilebilir. Şekilde görülen açık halkalar yan duvarlardan elde edilen difraksiyon noktalarıdır ve küçük noktalar iç ve dış duvarlardandır. Tüp eksenine ve 10-10 difraksiyon noktaları arasında ki açı 30° ise yapı koltuk tiplidir. Buna karşın tüp eksenine ve 10-10 difraksiyon noktası birbirine paralelse yapı zig zagdır.



Şekil 1.11. BNNT'lerden alınan ED desenleri a) Koltuk tipli bir tüpten b) Zig-zag tipli bir tüpten c) Zig-Zag tipli bir BNNT'nin karakteristik NBD deseni d) BNNT'ler üzerinde NBD istatistikleri [16]

Pratikte nano ışın difraksiyon tekniği (NBD) nanotüplerin yapısını araştırmak için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Yapılmış bir çalışmada BNNT'lerin çoğu zig zag tipte olduğu

bulunmuş ve bu durum Şekil.1.11.d'de görülmektedir [16]. Numunelerin difraksiyon deseni ise Şekil 1.11.c'de görülmektedir. Bu difraksiyon deseninden verilen nano tüpün zig zag tip olduğu bulunur. NBD'ler tüplerin helisel duvarlarından alınmıştır. Bu desenler 30°'ye yakın ise koltuk (Şekil.1.11 a), 0°'a yakınsa zigzagtır (Şekil.1.11.b).

BNNT'lerin farklı yapıları büyüme tekniğine bağlanmaktadır. Lazer ısıtma ve karbon destekli metotta zig zag tip nano tüp görülürken, buhar fazından direk büyüme metotlarında koltuk yapı görülür [22,28]. Ancak büyüme metodunun da tüp yapılarına etkisinin sınırlı olduğu sanılmaktadır. BNNT'lerin yapısı ile ilgili şu sonuçlar ortaya çıkmıştır.

Tüpler yassı tiplidir ve pentagon ve heptagon halka yapıları ancak homojen bağ yapısı (B-B,N-N) mevcut olduğunda oluşur. BNNT'lerin eğilmesi ve çoklu morfolojiye sahip olması bu halkaların varlığında oluşur [19,21].

1.2 BOR NİTRÜR NANO TÜPLERİN ÜRETİM METOTLARI

Bor nitrür nano tüplerin üretim işlemi esnasında bor ve azot atomlarının kimyasal bir nitrileme reaksiyonu ile yeniden düzenlenmesi gerekir. Atomik ölçekteki bor ve azot atomları bu yeniden düzenlenme hadisesini gerçekleştirmek için önceden kazanılmış bir enerjiye ihtiyaç duyarlar. Sentez ya da büyüme metodu sağlanan bu enerjinin türüne göre belirlenir ve farklı enerji türleri bu görevi yerine getirmek için kullanılır. Bu amaçla Tablo.1.4’de üretim yöntemleri verilmektedir.

Tablo 1.4 .BNNT’in üretim metotları [30]

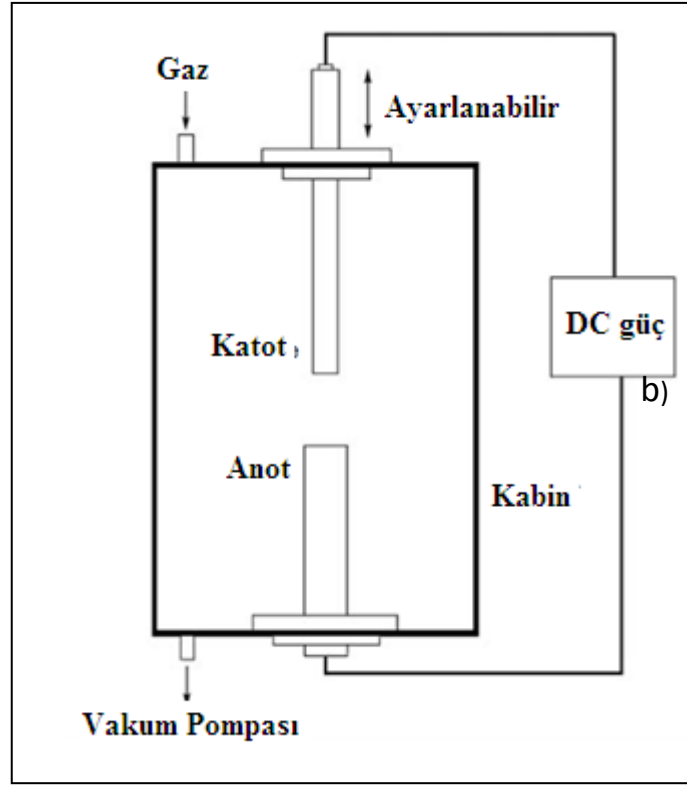
Methot	Sıcaklık(°C)	Katalizör	Bor kaynağı	Azot kaynağı
Ark boşaltma	3500	Katalizörsüz Yada Ni,Y,Zr,Co	h-BN,HfB ₂	h-BN,N ₂
Lazer destekli	1200-5000	Katalizörsüz MoO,Mg,Fe	h-BN,cBN	h-BN,cBN
KNT’den BNNT sentezleme	750-100 500-600 1580	Katalizörsüz	B ₂ O ₃ ,B ₃ H ₃ N ₃ Cl ₃ , BH ₃ NH ₃	NH ₃ , N ₂ , BH ₃ NH ₃ , ,B ₃ H ₃ N ₃ Cl ₃
Bilyeli öğütme	1000-1400	Katalizörsüz katalizörlü	h-B,amorf B,h- BN	NH ₃ , N ₂ ,
CVD ve kimyasal sentezleme	600-1500		BH ₃ NH ₃ , B ₃ N ₃ H ₆ , NH ₄ Cl	NH ₃ , N ₂ , BH ₃ NH ₃ , NH ₄ Cl
Diğer metotlar	3700-4000	Katalizörsüz	BN,B	N ₂ ,BN

1.2.1 Ark Boşaltma - Ark Ergitme Metodu

Saf BNNT'ler ilk olarak ark metodu ile Chopra tarafından üretilmiştir [26]. Ark boşalımı (arc discharge) metodunda reaktant olarak elektrotlar kullanılmıştır ve ark iki elektrot arasında gerçekleştirilmiştir. Şekil.1.12'de bir ark boşalımı metodunun deney düzeneği verilmiştir. Deney düzeneği bir vakum haznesini, akış kontrolünü ve DC güç uygulamalı iki elektrotu içermektedir. Deney şartlarından dolayı hazne içinde inert veya reaktif bir gaz ortamı mevcuttur. Nano tüplerin oluşma işleminin sonuna kadar hazne içindeki basınç birkaç yüz torr'a ulaşmaktadır. Reaktantlar çubuk şeklindeki elektrotlardır. Elektrotlar arasında sarf edilen voltaj, 20-40 voltur. Ark üretmek için 150 A'e kadar yüksek bir akım verilmektedir. Verilen akım ve voltaj değerleri ile stabil bir ark elde etmek için elektrotlar arasında mesafe bırakılmaktadır. Ark boşaltımı süresi, birkaç dakikadır. Ark boşaltımı esnasında, yüksek akım elektrotların sıcaklığını 4000K'e çıkarmakta ve elektrotlar atomik ölçekte yığınlar halinde buharlaşmaktadır. Anot normal olarak tükenen elektrottur. Büyük bir miktar elektron ark esnasında anota doğru hızlanmakta ve anot çubuğu ile çarpışmaktadır. Birikintiler katot üzerine toplanmaktadır ve birikintiler de nanotüp içeren bir çok nano yapı mevcuttur. Pratikte bulk h-BN 5.8 eV bant aralığı ile yalıtkan bir malzemedir. Bu yüzden saf BN elektrotlar ark boşaltımı prosesi için gerekli olan yüksek akımı taşıyamazlar. Alternatif iletken elektrotlara ihtiyaç duyulmuştur. Bu problemi ortadan kaldırmak için Chopra ve arkadaşları anot olarak içi boş bir tungsten tüpü bor tozları ile doldurmuşlardır. Katot olarak da su soğutmalı bakır elektrot kullanmışlardır. Bu elektrotlar saf BNNT üretimde kullanılmış ve başarı sağlanmıştır. Üretilen malzeme karakterize edilmiş ve yapıda çok duvarlı nano tüpler ve metal partiküller tespit edilmiştir [25,32,34-36].

Yaklaşık bir yıl sonra Terranos ve arkadaşları (1996) tantalyum tüple doldurulmuş BN tozlarını nano tüp üretmek için kullanmışlardır [31]. Sonuçta BNNT 'leri birkaç µm boyunda üretmişlerdir. Bu sonuçlardan iki önemli durum ortaya çıkmıştır. Başlangıç malzemesi BN olmalıdır. Oluşum prosesi KNT'lere benzer, ancak KNT'lerden daha kolay olmuşlardır. KNT 'e benzer şekilde anottan gelen metal partikülleri mevcuttur ve bunlar katalizör görevi üstlenmiştir. Bazı çalışma grupları da metal boritleri elektrot malzemesi olarak kullanmışlardır [25,34,32,35]. Sıcak preslenmiş HfB_2 yada ZrB_2 elektrotlarla başarılı sonuçlar elde etmişlerdir Ark boşaltımı yöntemi yüksek kalitede KNT üretimi için rutin bir yöntem olarak kullanılabilirken BNNT üretimi için bu yöntem nisbeten az

kullanılır. Bu yöntemin BNNT'ler için verimli kullanılması için elektrotların iletim problemi çözülmeye çalışılmaktadır.

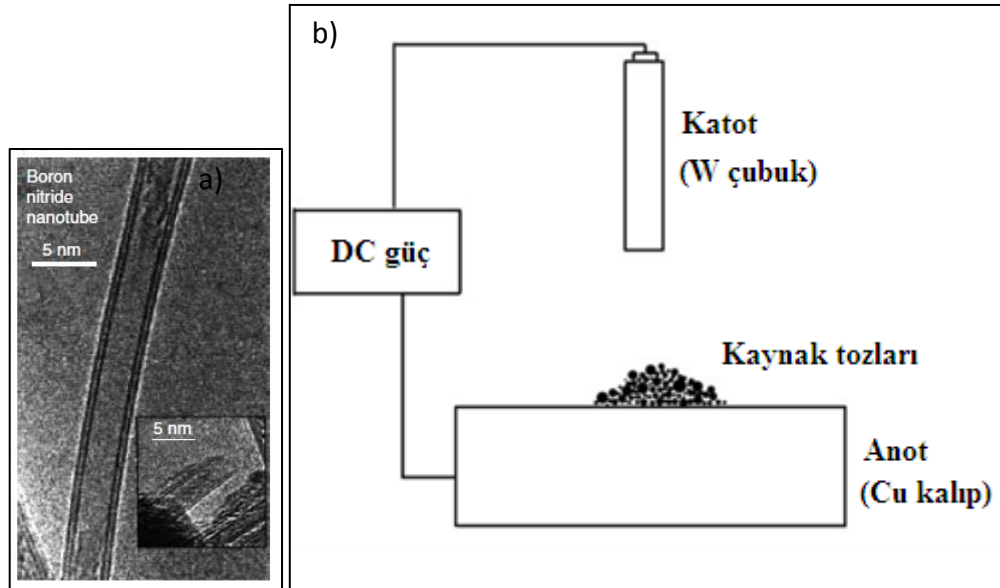


Şekil 1.12. Ark boşaltımı yönteminin şematik diyagramı [16]

Cumings ve Zettl ark boşaltımı yöntemine benzer bir şekilde yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem üretilen kütle miktarını artırmak için denenmiştir. İngotlar anot ve katot olarak yerleştirilmiştir. Bu tekniğe göre metal partikülleri (Ni,Co) ve bor tozları karıştırılıp ergitmiş ve soğutulmuştur. Metaller eklenmediği sürece bor tozlarının iletkenlikleri ark için yeterli değildir [39]. Ark boyunca ince gri is tabakaları hazne duvarlarında birikirken, gri örümcek ağı şeklindeki malzemeler cihazın üst kısmında yerleşmeyi tercih etmişlerdir. Her iki bölgede BNNT'ler mevcuttur. Şekil 1.13.a'da üretilen bir BNNT'nin TEM görüntüsü verilmiştir [39]. Bu metotta %70 oranında çok duvarlı,%10 oranında tek duvarlı ve az miktarda birkaç duvarlı nano tüp oluşumu gözlenmiştir. Ürünlerde fullerene (nanokoza) benzer nano partiküller oldukça fazladır. HR-TEM resimleri EELS ve ED verileri birkaç tabakalı BN ile kaplı borca zengin nano kristallerin varlığını ortaya çıkarmıştır. Bunlardan bazıları Co ve Ni impurite içerir.

Ark ergitme yönteminde Şekil 1.13’de gösterildiği gibi daha basit bir deney düzeneği kullanılmıştır. Çubuk şeklindeki elektrotlar yerine reaktantlar Cu kalıp (anot) üzerine koyulur. Katot tungsten tabancadır. Elektrotlar arasında voltaj ve akım uygulandığı zaman bir ark üretilmekte ve tozlar kalıp üzerinde ergitilmektedir. Ergitilen kaynak ile ortam gazının reaksiyonu ile oluşan buhar yığını iyon gazını oluşturmaktadır. Nano yapıların büyümesi ilk yarı sıvı partiküllerin iyon gazından oluşması ile elde edilir. Bu yöntemde LaB_2 gibi geçiş metal boritleri katalizör olarak gereklidir [16].

Bu yöntemde muhtemel büyüme mekanizması şöyledir; ingotlardan ergiyen çeşitli boyutlarda bor, bor buharı iyon gazını oluşturmaktadır. Nanometre çapındaki küçük damlacıklar haznenin içinde kalırken, çok büyük çaptaki damlalar ısıtma bölgesinin altına düşer. Ark gerçekleştiğinde bor ve ortam gazından gelen azot atomları BN tabakasını oluşturmak için reaksiyona girer. Bu oluşumun damlalar katılaştıktan sonra gerçekleştiği muhtemeldir. BN tabakalar iki türlü düzlemde ve iki yada daha fazla sayıda görülür. İki yada daha fazla tabakanın eklem bölgelerinde hataların olduğu düşünülmekte ve bu hatalı ara bölgelerin tüplerin büyüme noktaları olduğu sanılmaktadır. Bu bölgeye sürekli olarak bor ve azot atomları eklenmektedir ve böylece nano tüp büyümesi gerçekleşmektedir. Partiküller sıcak bölge dışına taşındıklarında büyüme durmaktadır.

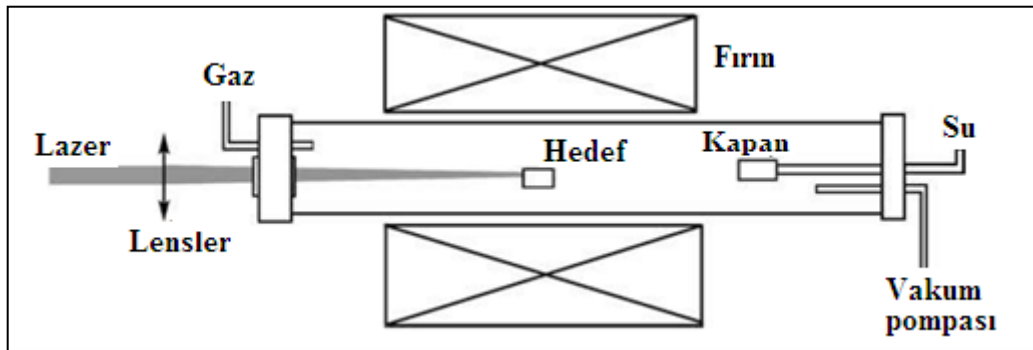


Şekil 1.13. a) Ark metodu ile üretilmiş BNNT’ler [39] b) Ark ergitme şematik diyagramı [16]

1.2.2 Lazer Destekli Metot

Bu yöntemde elektrik enerjisine ek olarak fotonik enerji mevcuttur. Bu proseste fotonik enerji, başlangıç malzemesini anında iyon gazına çevirerek ısı enerjisine dönüştürür. Günümüzde bazı lazerlerin çıkışı sürekli dalga modu ya da kHz tekrar hızı gibi yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Örnek olarak CO₂ lazer kızıl ötesi radyasyon yayıcı ile 1kW'a kadar çıkış hızı ulaşabilir ve birkaç mm'lik bir noktaya odaklanabilir. Işık sürekli ışınlarla ya da aralıklı atışlarla küçük bir noktada kaynak malzemesinin üzerine odaklanırsa, düşen ışıkla sağlanan enerji çok kısa bir süre içerisinde ısınlanan alanın sıcaklığını birkaç bin kelveine yükseltir. Eğer sıcaklık hedef malzemenin süblimleşme sıcaklığını geçerse yerel patlamalar meydana gelir ve kaynak malzeme yüzeyden yayılı ve atomik ölçekte reaktantlardan oluşan iyon gazı üretilmiş olur. Bu proses lazer destekli metot olarak adlandırılır.

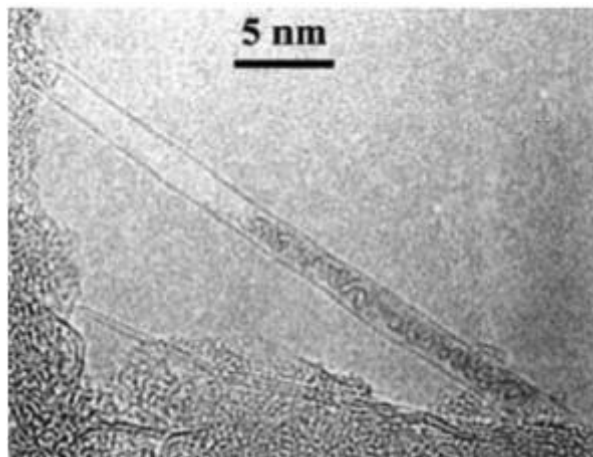
Eğer hedef sıcaklığı, lazer radyasyonun ve süblimleşme sıcaklığının altında ise radyasyon, püskürtme olmaksızın yalnızca hedefin sıcaklığını artırır. Bu proses lazer ısıtma olarak adlandırılır. Her iki yöntemde bor nitrür üretimi için kullanılmaktadır. Şekil.1.14'de lazer destekli metodun şematik resmi görülmektedir. Resimde hava soğutmalı metalik kapan, biriken ürünleri toplamak için kullanılırken, lazer ısıtma ürünleri hedefin ısınlama bölgesi etrafında ve yüzey üzerinde bulunabilir. Şekilde hedefin sıcaklığını muhafaza etmek için ek bir enerji desteği olarak bir tüp fırın kullanıldığı görülür [29]. Lazer destekli metota hedef malzemesi olarak genellikle saf BN ve B kullanılır. Bundan dolayı ürünler katalizörsüz büyüme gösterir. Her iki yöntemde 1 gr kadar BNNT üretimi hedeflenmektedir.



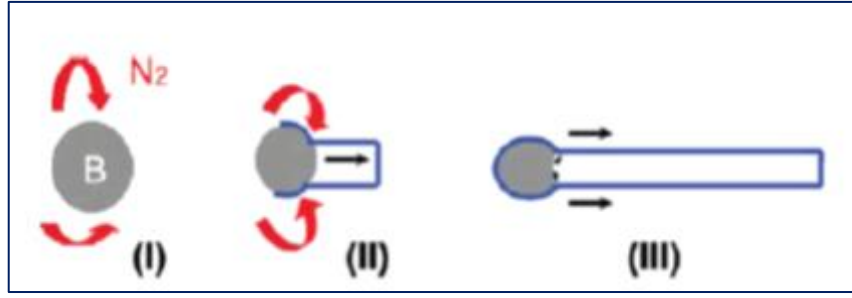
Şekil 1.14. Lazer destekli metot için deney düzeneği [29]

Lee ve arkadaşları bu metodu kullanarak 0.6 g/h miktarında BNNT sentezlemişlerdir. Bu çalışmada görülen tek duvarlı BNNT'ler yarı düzenli yığınlar halindedir [22]. Ni/Co tozları katalizör olarak kullanıldığı zaman tek duvarlı tüpler biriken ürünlerinde bulunabilir. Ark boşaltımı metoduna benzer şekilde lazer destekli metotta da çok yüksek sıcaklık ve enerji gerekir. Tüplerin oluşma biçimi çok benzerdir. Her iki prosestede üretilen tüpler mükemmel silindirik yapıda ve minimum hatalıdır (Şekil 1.15.).

Arenal, metal katalizör kullanmadan yüksek kalitede BNNT'lerin üretimini ispatlamıştır. Çalışmada azot gazının kısmi basıncı altında bir CO₂ sürekli lazer ile, h-BN hedef malzemeyi bombardıman etmiştir [41]. Hedeflerin yüzey sıcaklığı optik pirometrelerle ölçülmüş, 3200-3500K olarak bulunmuştur ve azot gazının sıcaklığı hedef yüzeyine mesafenin bir fonksiyonu olarak CARS (coherent anti-Stokes Raman scattering) ile hesaplanmıştır. Hedef üzerinde gazın sıcaklığının önce hızla arttığı ve sonra yavaşça düştüğü tespit edilmiştir. Katı ürünlerin miktarı 0.5 g/h'dır. Reaksiyon ürünleri filtre üzerinde toplanmıştır ve reaksiyon kabini dışına bir kapalı yerleştirilmiştir. Nano tüplerin %80'i tek duvarlı geri kalan birkaç duvarlı ve çok duvarlıdır. Uzunlukları birkaç yüz nm ve çapları 2 nm civarındadır. TEM ve EELS sonuçlarına göre bor oksit tabakası ile çevrili saf bor partikülü içeren küresel nano partiküller de yapıda mevcuttur. Bu sonuçlara göre BNNT'lerin oluşumu için saf bor partikülü merkezli bir büyüme mekanizması gerçekleşmiştir. Şekil.1.16'da TD-BNNT'lerin oluşumu üzerine geliştirilen buhar-sıvı-katı (VLS) mekanizması görülmektedir.



Şekil 1.15. Lazer destekli metot ile üretilmiş BNNT'lerin TEM görüntüsü [41]



Şekil 1.16. Lazer destekli yöntem ile BNNT'lerin büyüme mekanizması [41]

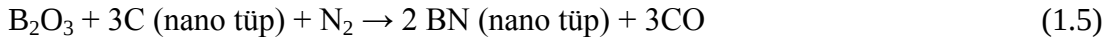
B-N faz diyagramına göre, hedefin bileşeni olan h-BN lazer kaynak ile ısıtıldığında grafit gibi süblimleşmez. Ancak 2600 K'de azot ve sıvı bora ayrışmaktadır. Bor hedefin yüzeyi denge buharlaşma sıcaklığına ulaştığında bor buharlaşmaya başlamaktadır. Böylece nano tüplerin elde edilebilmesi için bor kaynağı sağlanmış olacaktır. Soğuma esnasında azot gazı akışı ile oluşturulan sıcaklık gradiyanti sayesinde bor buharı küçük damlacıklar halinde yoğunlaşmaktadır. Sıcaklık 2700 K'ne olduğunda bor nitrür yapısını oluşturmak için azot gazı ile reaksiyona girmektedir. Azot molekülü güçlü bir stabiliteye sahip olmasına karşın 2700 K'de sıvı yüzeylerin yüksek reaktifliği bu molekülü indirgeyebilmektedir. Bor, N₂ kimyasal reaksiyonu sonunda (Şekil 1.16- adım I) bir BN başlık, bor yüzeyi üzerinde oluşmaktadır. Bu yapı partikül yüzeyinde azot molekülünün ayrışması ile bir tüpe dönüşmektedir (Şekil 1.16- adım II). BN başlıkların başlangıç boyutunun partikülün boyutundan daha az olduğu bulunmuştur. Bu suretle BN başlık yüzeyleri serbest azota ulaşmayı başarabilecektir. Bu çekirdekleşme prosesi büyüme mekanizmasını da sağlamaktadır. Azot ve bor atomları, partikül yüzeyleri ve ara yüzeylerden geçerek nano tüpün ayağını oluşturan BN ağında birleşmektedir. Bu büyüme mekanizmasında BN partikülleri iki rol üstlenmiştir. Bu rollerden biri bor partikülünün reaktan olarak kullanımı ve ikincisi de büyümeye destek sağlamaktır. Şekil 3.5-adım II'de 2300 K bir sıcaklık boyunca bor partikülleri hala sıvıdır. Reaksiyon kabının soğuma hızı 100-200 k/ms olduğunda bor partikülleri katılaşmaya başlar (Şekil 1.16- adım III). Buna bağlı olarak büyüme aniden durur. Bu yöntemle üretilmiş karbon benzerleri ile karşılaştırıldıklarında üretilen BNNT'ler daha kısa ve tek duvarlıdır. Özet olarak büyüme prosesi üç adımda gerçekleşir.

- Lazer girişi ile beraber h-BN her ikisinde buharlaşabilen bora ve ortam gazında azota ayrışması

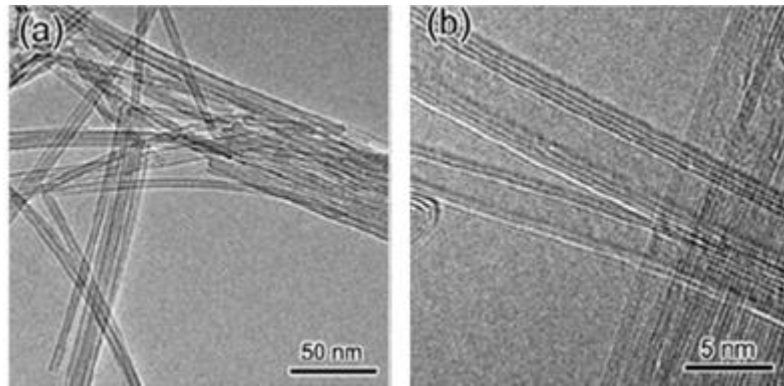
- Soğuma sırasında bor buharı küçük sıvı bor damlacıkları olarak yoğunlaşmakta ve azot ile reaksiyona girmektedir.
- Başlık ve partiküller arası ara yüzeylerde bor ve azotun sürekli birleşmesi ile nano tüp büyümesi gerçekleşmekte ve çekirdek görevi gören bor katılaştığında büyüme durmaktadır.

1.2.3 Şablon Sentezleme (Karbon Nanotüp Yerine Geçerek Bor Nitrür Nano Tüp Sentezleme)

Bir boyutlu yapıların bir kaçı karbon nano tüp başlangıç malzemesi olarak kullanılarak hazırlanabilir [28,37] . Han ve grubu yapmış oldukları çalışmalarda çok duvarlı karbon nanotüpleri kullanarak yüksek sıcaklıkta amonyak yada azot ortamı ve bor buharı varlığında BNNT'leri sentezlemişleridir [38]. Buna göre reaksiyon;



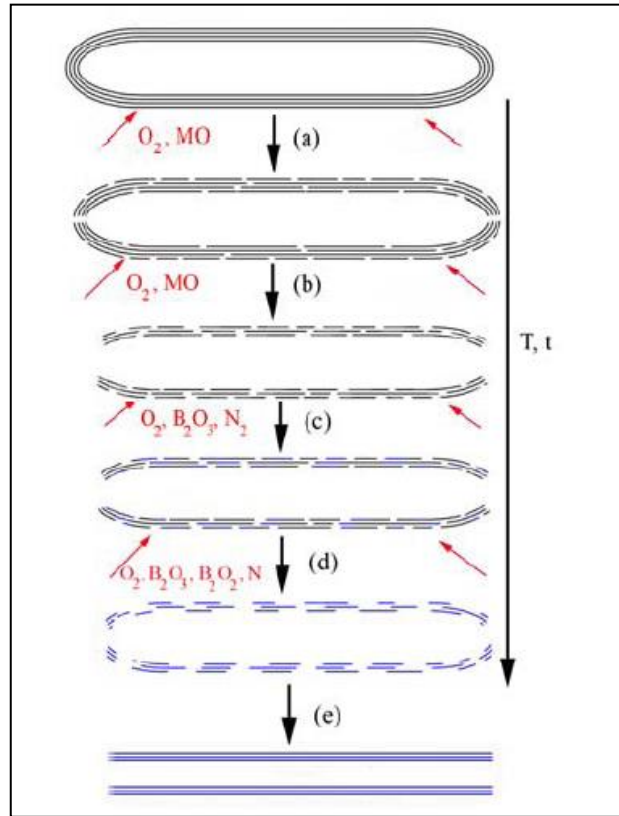
B_2O_3 , Bor (2076°C) ve h-BN (3000°C) ile karşılaştırıldığında 450°C gibi düşük bir ergime noktasına sahiptir. B_2O_3 'ün uygun miktardaki buharı akabilir ve karbon nano tüplerle gaz akışı altında reaksiyona girebilir. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan çok duvarlı KNT'ler bir çok hata içerir. BNNT'ler bu hatalı alanlardan üretilir ve elde edilen tüpler mükemmele yakındırlar. BNNT ve KNT 'lerin morfolojileri birbirine benzemektedir. Ancak BNNT'ler büyüme esnasında şablon olan KNT'lerden daha az sayıda duvara sahiptirler. Buna göre de oluşan tüpler (Şekil.1.17.a-b) birkaç duvarlı, birkaç nm çaplı ve başlangıç malzemeleri olan KNT'lerle aynı uzunluktadır. Nano tüpler saf BN veya $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ olarak biçimlenir.



Şekil 1.17. BNNT'lerin a) Düşük büyütmede TEM resmi b) Yüksek büyütmede TEM resmi [37]

Son bulunan yöntemlerle KNT'lerde 650°C 'de oksitleme işlemi gerçekleşmekte ve sonra kolayca BNNT'lere dönüştürülebilirler. MoO_3 , karbon nano tüpten üretim boyunca BNNT'lerin oluşumu için çekirdek görevi yaparlar. Bu yöntemle yapılmış BNNT'ler açık uçludurlar ve karbon nano tüp miktarına bağlı olarak bor nitrür nano tüp üretilmektedir.

Han çalışmasında CVD yöntemi ile üretilen karbon nano tüplerin birçok hata içerdiği ve bunların yer değiştirme reaksiyonunda tercih edilen alanlar olduğunu tespit etmiştir [42]. Tüplerin açık uçlu ve içi boş yapılarından dolayı bor buharı kolaylıkla akabilmekte ve bu nedenle reaksiyon hem iç ve hem dış duvarlardan başlayabilmektedir. Bu durum Şekil.1.18'de verilen büyüme modelini açıklamaktadır. Ayrıca oluşan bor nitrürün iç, dış çapı ve tabaka sayılarının başlangıç karbon tüpten neden daha az olduğunu büyüme modelinde yer verilmiştir



Şekil 1.18. Sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak karbon yerine geçme metodu ile üretilen tüplerin büyüme mekanizması [42]

Karbon tabakalar oksidasyon reaksiyonu sonucunda hatalı yapılarının önemli rol oynaması ile BN nano tüplere dönüşürler. Deneyde, kabin ısıtılmaya başlamadan azot gazı ile yıkanmaktadır. Ancak reaksiyon kabininde bir miktar oksijen kalmaktadır. Bu artık

oksijenin kabin duvarlarından gelmektedir. Sıcaklık 500°C'ye geldiğinde karbon tabakaları oksijenle reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyon özellikle KNT'lerin zayıf bölgelerinde başlamakta ve karbon tabakalarında küçük boşluklar oluşturmaktadır. Bu reaksiyon (Şekil 1.18.a) ;



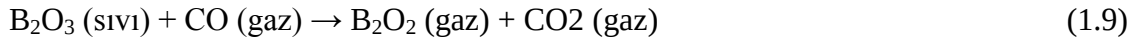
Yüksek sıcaklıkta ortaya çıkan metal oksitin buhar basıncı karbon tabakaların bölünmesine yardım eder.



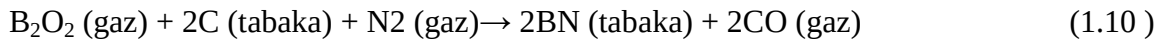
Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça karbon alanlarındaki bozulmalar artar. Bazı dış tabakalar kısmı olarak yada tamamen soyulur (Şekil 1.18.b.) Bu durum BNNT'lerin başlangıç malzemesi olan KNT'lerden tabaka sayılarının neden daha az olduğunu açıklar. Bor oksitin (B_2O_3) ergime sıcaklığı yaklaşık 450°C'dir. Ancak reaksiyonun başlama sıcaklığı olan 1200°C'ye kadar B_2O_3 'ün buhar basıncı oldukça düşmüş olacaktır. Ancak deney sonuçlarına göre B_2O_3 'ün kısmi basıncı KNT içinde bir akış yaratacak kadar yeterli düzeydedir. BN oluşumu 1.6 ve 1.7'nolu oksitlenme reaksiyonları sonucu kırılan kenarların açık uçlarından başlamaktadır. Aynı zamanda oksijen ve metal oksit karbon tabakalarla sürekli reaksiyona girmekte ve karbon üzerinde daha fazla alan bozulmaktadır (Şekil 1.18.c).



Yerine geçme reaksiyonu için son şart sıcaklığın dönüşüm için yeterli olmasıdır. Yeterli olmadığı takdirde tam dönüşüm olmaz ve düşük B/C oranlı $B_xC_yN_z$ nano tüpler oluşur. 1500°C'de esas bor oksit B_2O_2 'dir. Bu dönüşüm reaksiyonu;



Yerine geçme reaksiyonu;

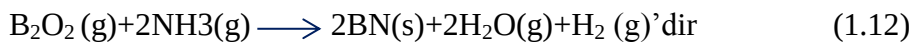
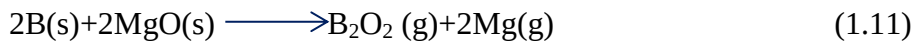


1580°C buhar sıcaklığında karbon tabakaların çoğu yada tamamı 1.6 – 1.10 reaksiyonları ile BN tabakalarla yer değiştirir. Karbonlar 1.6 ve 1.7. reaksiyonları sonucunda metal oksit veya oksijenle tamamen tüketilmektedir (Şekil 1.18.d.) Ancak dönüşüm sonunda sıcaklık

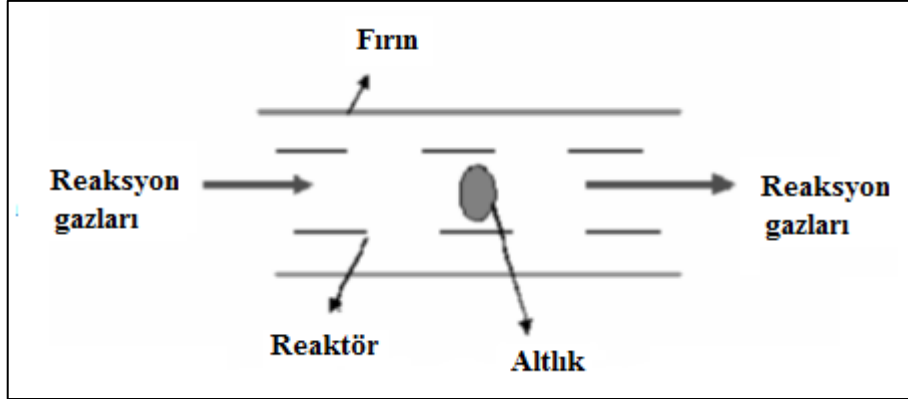
oldukça yüksek olduğundan BN tabakalarında ki boşluklar yeniden düzenlenerek bor ve azot atomları ile kapanmaya ve BNNT'lerin iç ve dış çapları küçülmeye meyil etmektedir. Bundan dolayı BNNT'lerin tabaka sayıları azalmaktadır (Şekil 1.18.d). EELS sonuçlarından B/N oranının 1'e yakın olduğu bulunmuş ve atomların çift olarak göç ettiği tahmin edilmiştir.

1.2.4 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) ve Plazma Metodu

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) Şekil 1.19'de deney düzeneğinde gösterildiği gibi, BNNT üretmek için kullanılan yöntemlerden biridir. CVD, ortam gazları ile buharlaşan reaktantların reaksiyona girerek uygun bir altlık üzerinde biriktirilmesi ile elde edilen kimyasal reaksiyon prosesidir. Lourie çalışmalarında CVD yöntemi ile BNNT üretmek için buharlaşabilen borazin ($B_3N_3H_6$) precursör kullanmıştır. Bu precursör katalizör ile (Co,Ni,NiB) kaplanan Si altlıklar üzerine azot gazı tarafından taşınmış ve işlem sıcaklığı 1000-1100°C seçilmiştir. İşlem esnasında $B_3N_3H_6$ ayrılmış ve Si altlıklar üzerine BNNT'ler birikmiştir [43]. Ma ve arkadaşları buharlaşabilen malzemeleri değiştirmek suretiyle tüp üretmek için birkaç CVD rutini geliştirmiştir [44]. Bu bileşenler NH_4BF_4 ve KBH_4 'tür. Bu malzemeler precursor olarak azot atmosferinde BNNT üretmek için kullanılmıştır Zhi ve çalışma grubu büyük miktarda ve yüksek saflıkta BNNT üretmek için bu yöntemi kullanmışlardır. Grup, bor ve metal oksit kullanarak bir metot geliştirmişlerdir [45]. Bu metoda göre işlem boyunca BNNT'ler bor precursörden (B+MnO) üretilmiştir. Bu durumun kontaminasyona engel olduğu ve saf BNNT'lerin üretildiği belirlenmiştir. BNNT'lerin üretilmesi için çeşitli metal oksitlerin etkili olduğu tespit edilmiştir [45,46,47]. Bunların arasında en iyi sonuçları (MgO+FeO) ve (MgO+SiO) vermiştir Tang çalışmalarında çeşitli oksitlerin kullanımı ile 70 nm 'ye kadar büyük çap dağılımlı saf tüplerin üretildiğini göstermiştir. Proseste yapıların dönüşüm oranı %40'dır. Oksitler bu reaksiyonu ortam olarak etkilemektedir. Çalışmada bor tozları MgO ile reakte edilmiş ve Mg buharı ve B_2O_2 elde edilmiştir. Buhar 1300°C'de hazne içine taşınmıştır ve sisteme amonyak gazı girişi yapılmıştır. Oluşan reaksiyonlar [47]



Isıtma sıcaklığı B/oksit oranı nano tüplerin oluşmasında oldukça etkilidir. Çalışmada büyüme sıcaklığının elde edilen BNNT ürünlerin miktarını arttırdığı, ancak tüplerin saflığına ve çaplarına etkisi olmadığı düşünülmektedir. 1000°C altında 10 mgr kadar BNNT ürün elde edilmesine karşılık sıcaklık arttırıldığında 100 mgr kadar ürün elde edilebildiği iddea edilmiştir. BNNT’lerin bu yöntemle büyümesinde katalizör metallerin etkisi oldukça fazladır.



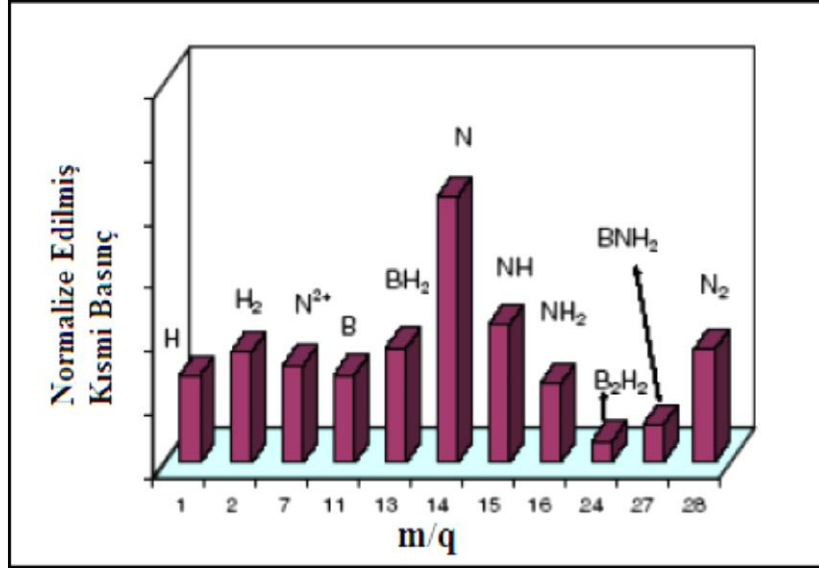
Şekil 1.19. CVD yönteminde deney düzeneği [14]

Diğer çalışmalarda, B-N-O precursör kullanarak CVD yöntemi ile BNNT üretmişlerdir. [44,48,49]. $B_4N_3O_2H$ (oksijen içeriği %27) veya oksijence zengin BN tozları (oksijen içeriği %10) precursör olarak kullanılmıştır. Precursörden ayrılan bor oksit buharı, (B_2O_2, B_2O_3) N_2/NH_3 veya N_2/H_2O (akış oranı 15/1) karışım gazı akışı altında grafit bir altlık üzerinde 1700°C’de bir indüksiyon fırınında işleme tabi tutulmuş ve BNNT ‘ler elde edilmiştir

Başka bir çalışmada plazma destekli CVD metodu BNNT’leri üretmek için kullanılmıştır [50]. BN ve BNNT’lerin oluşumu için kimyasal reaksiyon,



Reaksiyon 3.7’de ki serbest enerji değişimi 165 kcal/mol ve -177 kcal/mol’dür. Reaksiyon sıcaklığı 900-1100 K’dir. Böylece serbest enerji değişiminden dolayı amonyak ve diborenin reaksiyonu sonucu BNNT üretilmiştir. Bu çalışmada diboren/ amonyak (B_2H_6/NH_3) oranı 1.55/1’dir. Katalizör olarak Ni ince filmler kullanılmıştır. $B_2H_6-NH_3-H_2$ ‘de BNNT’lerin birikmesi üzerine QMS sonuçları Şekil.1.20’de görülmekte ve reaksiyon dört adımda gerçekleşmektedir [50].



Şekil 1.20. Kütle spektrometresi kullanılarak aktif türlerin belirlenmesi [50]

BN'ler Ni katalizörlü ve katalizörsüz altlıkların üzerinde oluşmuştur. Ancak BNNT'ler yalnızca Ni altlıklar üzerinde oluşmuştur. Bu çalışmada Ni ince filmin kalınlığının BNNT oluşumunda etkili faktör olduğu bulunmuştur.

Terauchi çalışmasında amorf boru, Lityum buharının varlığında 10-20 saat için amonyak gazı ortamında ısıtarak yaklaşık 10 nm çaplı çok duvarlı BNNT oluştuğunu tespit etmiştir [52]. Başka bir çalışmada $\text{Fe}_4\text{N}/\text{B}$ tozları 1000°C 'de azot atmosferinde 1 saat tavlantıdır. Tavlama işlemi esnasında Fe_4N yaklaşık 700°C 'de Fe'e indirgediği tespit edilmiştir. Azot gazı ile reaksiyona giren Fe partikülü süper doymuş bor katı çözeltisini oluşturmaktadır. Fe partikülleri borun yüzeyine yapışmış ve dağılmışlardır. Bu alanlardan BNNT'ler oluşmuştur. Nano tüplerin çapları partikül boyutuna bağlıdır. Bu çalışmada çaplar yaklaşık 100 nm olarak hesaplanmış ve tipleri içe içe geçmiş kaplar şeklinde olduğu bulunmuştur [53].

Bu yöntemin düşük fiyatlı ve yüksek verimli olduğuna inanılmasına rağmen BNNT üretimi için yeterli olup olmadığı açık değildir. Bu yöntemle BNNT'lerin kütle halindeki üretimi için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

Shmizu bir DC plazma kullanarak çok duvarlı BNNT üretme tekniği geliştirmiştir. Malzeme olarak BC_4N (sinterlenmiş-poroz) kullanmıştır. Plazma gazı olarak Ar ve kılıf gazı olarak N_2-H_2 gaz karışımı kullanılmış 300 A ve 25 V'luk şartlar altında plazma işlemi gerçekleştirilmiştir. Poroz BC_4N plazma alevi ile buharlaştırılmıştır. Nano tüpler haznenin yüksek sıcaklık bölgesinde (yaklaşık 2500°C) oluşturulmuştur. Geriye önemli miktarda karbon kalmıştır. Ürünler KNT'ler, BNNT'ler, BN tabakalarla sarılı KNNT'ler olarak üç tipte elde edilmiştir [54].

1.2.5 Yüksek Enerjili Bilyeli Öğütme ve Tavlama

Bu iki adımlı bir metottur ve ilk adımda oda sıcaklığında öğütme olayı gerçekleşmektedir. Daha sonraki adımda nisbeten düşük bir sıcaklıkta malzemeler tavlansmıştır. Bu iki proses gerçekte çekirdek dağıtma ve büyütme prosesidir. Öğütme ve tavlama işleminde atomik ölçekteki B ve N yığınları tüplerin büyümesi için kullanılmıştır. BNNT oluşturmak için kullanılan diğer metotlarda başlangıç malzemesi bulk özelliğine sahip tozlardır. Bulk malzemelerin hacim yüzey oranı oldukça düşüktür. Bulk bor, reaktant olarak kullanıldığı zaman BN oluşturmak için bir kimyasal reaksiyon gereklidir. Yüksek sıcaklık ise reaksiyonun pratik hızına ulaşmasını sağlamaktadır.

Chen ve çalışma grubu yüksek enerjili bilyeli değirmen (YEED) kullanarak B ve BN'den BNNT'leri üretmişlerdir [4,7,83,95]. Böylece öğütme prosesinde oda sıcaklığında mekanik enerji yardımıyla kimyasal dönüşüm reaksiyonu gerçekleştirmiş ve sonraki tavlama işleminde düşük sıcaklıklarda tüp oluşumu sağlanmıştır. Yüksek Enerjili Bilyeli Öğütme ve Tavlama metodu için konvansiyonel değirmenler ve YEED kullanılmıştır.

1.2.5.1 Yüksek Enerjili Bilyeli Değirmenler (YEED)

Konvansiyonel değirmenler seramik, mineral,eczacılık endüstrisinde kullanılan geleneksel bir toz üretme yöntemidir. Küçük öğütücüler, çeşitli analiz ve uygulamalar için ince tozların hazırlanmasında sıklıkla kullanılan takımlardır. Ancak YEED'ler 1960'lı yıllarda Benjamin ve çalışma grubu tarafından ilk olarak kullanılmış ve konvansiyonel değirmenler

yeterince enerji sağlamadığından dolayı ODS alaşımlarını sentezlemek için daha güçlü atritör değirmenler geliştirmişlerdir [33].

YEBD ile yeni metastabil malzemelerin sentezlenmek istenilmesi üzerine yapılan araştırmalar Kock ve çalışma grubunu 1983 yılında Ni-Nb iletken sisteminin amorflaştırma çalışmalarına yönlendirmiştir [51]. Daha sonraki zamanlarda metastabil malzemelere ek olarak, nano poroz, nano kompozit, nano kristalin, süper doymuş katı çözelti gibi malzemeler geniş bir yelpazede üretilmeye başlanmıştır.

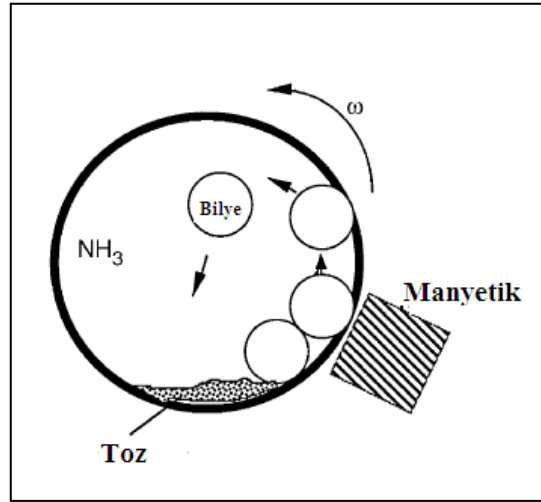
Tablo 1.5. Konvansiyonel değirmenlerle yüksek enerjili bilyeli değirmenlerin öğütme parametrelerinin karşılaştırılması [33]

	Konvansiyonel bilyeli değirmen	Yüksek enerjili bilyeli değirmen
Öğütme zamanı	1h	20-200h
Darbe enerjisi W/g/bilye	0.001	0.2
Öğütme etkisi	Dönme	Darbe
Partikül boyutu	mikrometre	nanometre
Yapı değişimi	-	var
Kimyasal reaksiyon	-	var
Öğütme atmosferi	-	gaz
Öğütme sıcaklığı	-	-700 sıvı azot

YEBD’ler sayesinde normal olarak yüksek sıcaklıkta görülebilen kimyasal reaksiyonlar oda sıcaklığında gerçekleşmeye başlamıştır. Bu son durum reaktif öğütme yada mekano kimyasal yöntem olarak adlandırılmıştır. Reaktif öğütme nano boyutlu oksitlerin, nitrür, karbür ve hidrür partiküllerinin üretimine imkan vermiştir. Tablo.1.5’de konvansiyonel yöntem ve YEBD arasındaki farklar verilmiştir. Buna göre YEBD ‘de partikül kırma ve boyut azaltma ilk aşamada görülmüştür. Bundan dolayı YEBD’lerde uzun öğütme zamanları gerekmez. YEBD’ler için öğütme atmosferi ve öğütme şiddetinin kontrolü oldukça önemlidir. Çünkü bu parametrelerin kontrolü ile yapı içerisinde kimyasal ve yapı değişimleri gerçekleşmektedir. YEBD’lerin farklı tipleri mevcuttur. Bunlar spex, planeter, atritör, vibrasyonlu olarak geliştirilmiştir. Nano tüp sentezleme araştırmaları için vibrasyonlu ve planeter bilyeli değirmenler kullanılır.

Vibrasyonlu öğütme için 50 mm çaplı büyük bilyeler kullanılmıştır. Bilyeler ve kap paslanmaz çelik veya seramik malzemelerden üretilmiştir. Atmosfer kontrolü, ayarlanabilen bir basınç monitörü ve valfi ile sağlanabilir. Öğütme enerjisi ve frekansı, çeşitli vibrasyon genliği ve bilye kütleleri ile ayarlanabilir.

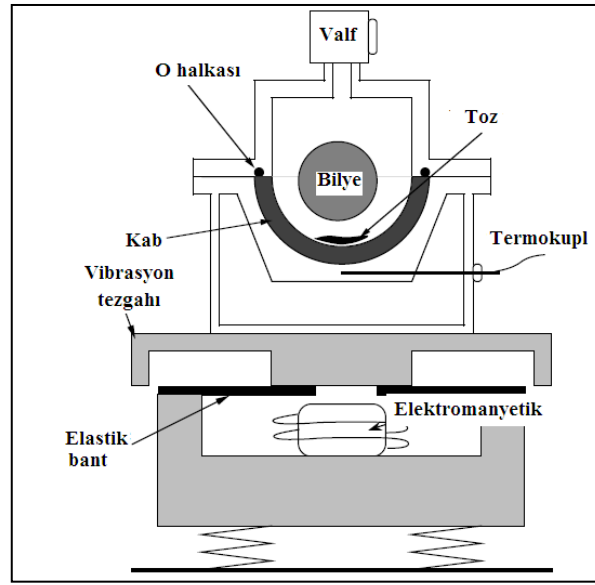
Örneğin bir Zr-Ni sisteminin tam olarak amorflaşma süresi bir eşik şiddetinin varlığında gerçekleşmiştir. Öğütme bu eşik şiddetinin altında olduğunda amorf ve nano kristalin faz karışımı üretilmiştir. Bu eşik değeri öğütme sıcaklığına ve asıl kompozisyonuna bağlıdır.



Şekil 1.21. Öğütme etkisinin verildiği yüksek enerjili bir bilyeli değirmen [33]

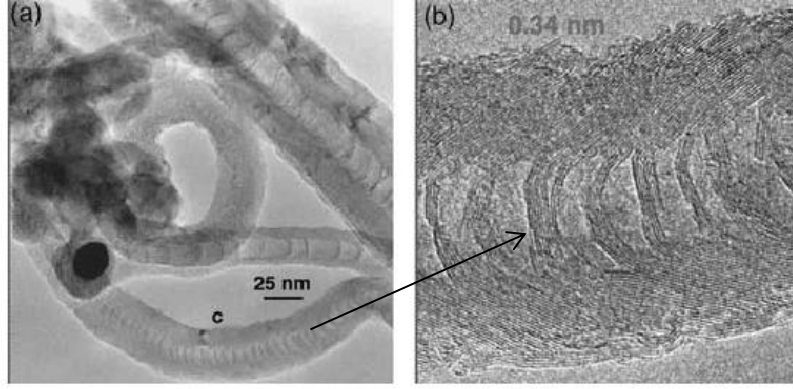
Yüksek enerjili bir bilyeli değirmen Şekil 1.21’de verildiği gibi, değirmen birkaç çelik bilye ile yüklü ve dönen yatay hücreden oluşmuştur. Hücre dönerken bilyeler tozların üzerine düşmektedir. Dış manyetik kuvvet öğütme enerjisini arttırmak için kullanılmıştır. Farklı öğütme etkileri dönme hızı ve manyetik pozisyon ayarlanarak gerçekleştirilir. Düşen bilyeler burun buruna darbeler ile yüksek kinetik yada öğütme enerjisi sağlarken aynı zamanda dönen bilyeler toz partiküllerine kuvvetin bir kayma bileşenini vermektedir. Değirmen kabı içerisinde daima bir bilye diğer bir bilye ile ve bir bilye değirmen kabı ile çarpışmaktadır. Bilyeler arasında kalan partiküller şiddetli bir şekilde deforme olarak atomik ölçekte yeni yüzeyler oluşturmaktadır. Bu yeni yapıda dislokasyon ve diğer yapı hataları oldukça yoğundur. Öğütme şartlarına ve reaksiyon kinetiğine bağlı olarak mekono kimyasal reaksiyonlar partiküllere mekanik enerjinin büyük bir kısmını aniden verdiğinden dolayı partiküller her bir darbe boyunca boyut küçülmesine uğramıştır. Bundan dolayı darbe sayısı arttıkça kademeli olarak dönüşüm reaksiyonu tamamlanmıştır. Reaktantlar ve partiküller arasındaki temas alanları partiküllerin tekrarlanan kırılması ve kaynaklaşmasını

arttırmıştır. Oluşan yeni yüzeyler yüksek hata yoğunluğu içermekte ve bu da difüzyon prosesinin şiddetini arttırmıştır. Sonuç olarak yüksek sıcaklık gerektiren reaksiyonlar YEBD'lerden dolayı düşük sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Bu proseste reaksiyon sıcaklığının düşük olmasının sebebi öğütme işlemi ile kademeli olarak gerçekleşen boyut azalmasından dolayı difüzyon mesafesinin azalmasıdır. Oluşan yeni partikül yüzeyleri oldukça reaktiftir ve havada hemen oksitlenmektedir. Bu nedenle YEBD prosesi inert bir atmosferde gerçekleşmektedir.



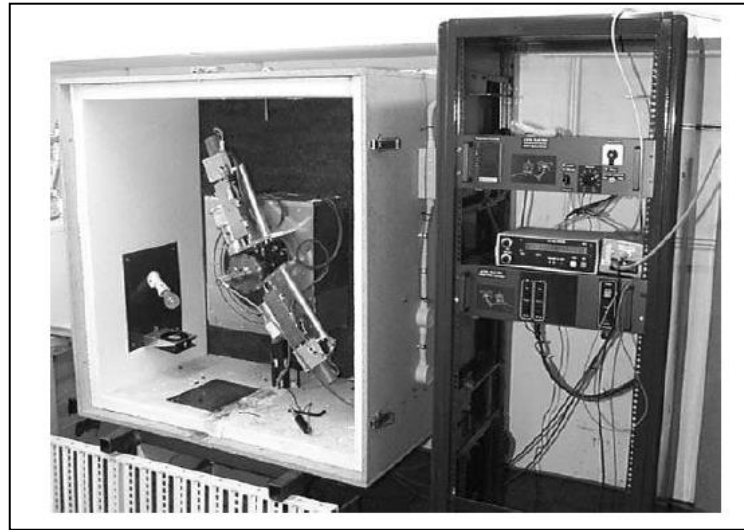
Şekil 1.22. Sıcaklık ve atmosfer kontrolü sağlanabilen ve öğütme etkisi gösterilen modifiye edilmiş titreşimli bilyeli değirmen (P0) [33]

Şekil.1.22’de verilen titreşimli değirmende tozları öğütme kabı içerisinde havanla dövmek amacıyla yalnızca bir adet büyük bilye ve metal kontaminasyonlarından kaçınmak için seramik bir kap ve bilye kullanılmıştır. Yüksek seviyede öğütme enerjisi yaklaşık 1kg ağırlığındaki öğütme bilyelerinden 1.5 mm yüksek vibrasyon genişliği ile sağlanmıştır . Bu nanotüpler Şekil 1.23.a’da görülmektedir. Tavlama sonunda numunelerde ince nano tüplere ve konik yapılara rastlanmıştır. Bazı nano tüplerin W metal partikülü içerdiği tespit edilmiştir. Şekil 1.23’ b de çaprazlanmış şekilde BN bandları görülmektedir.



Şekil 1.23. h-B tozunun 168 saat seramik titreşimli değirmende öğütülmesi ve 1200°C’de 6 saat N₂ atmosferinde tavllanması sonucu elde edilmiş kalın duvarlı BNNT’lerin TEM görüntüsü [5]

Bazı araştırmacılar deneyleri sırasında iki farklı değirmen kullanmışlardır. Deneyler sırasında kullanılan değirmenlerden biride el yapımı bir deney düzeneğidir. Bu el yapımı olan değirmen dikey olarak hareket etmektedir. Bu değirmenin maksimum toz kapasitesi 1 kg’dır ve bu değirmende yapılan deneyler sırasında 25,4 mm’ lik bilyeler kullanılmıştır. Bu deney düzeneği Şekil 3.13’de verilmiştir. Bu değirmende, bir mıknatıs vasıtasıyla kabın tepe noktasına çıkarılan bilyeler, buradan serbest düşme hareketi yaparak tozları öğütmektedirler.



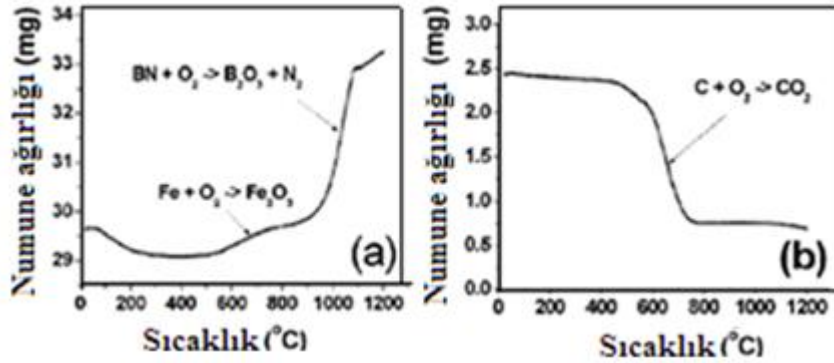
Şekil 1.24. Mekano-Termal yöntem ile Bor Nitrür nanotüp üretimini gerçekleştiren Y.Chen ve arkadaşlarının deneyler sırasında kullandığı el yapımı değirmen [90]

1.3 BOR NİTRÜR NANO TÜPLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

1.3.1 Termal Kararlılık

Golberg ve Bando çok duvarlı BNNT ve CVD tekniği ile büyütülmüş çok duvarlı KNT'lerin havada termal kararlılıklarını karşılaştırmışlardır [55]. Termo gravimetri sonucuna göre KNT'lerin oksidasyonu yaklaşık 500°C iken BNNT'lerin oksidasyonu 950°C gibi daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. BNNT'in oksidasyonu sırasında gözlenen proseslerden ilki B_2O_3 'ün 950°C civarında oluşmasıdır. İkinci olarak B_2O_3 1200°C civarında buharlaşmaktadır.

Şekil 1.25'de verilen başka bir çalışmada BNNT'lerin termal stabilite çalışmaları Chen tarafından yapılmıştır. Buna göre yeterli oksijen sağlandığında KNT'ler 400°C'de havada oksitlenip, 700°C'de tamamen yanarken, BNNT'lerin 700°C kadar stabil oldukları ve 900°C'ye kadar da tüp yapılarını muhafaza ettikleri bulunmuştur [56].

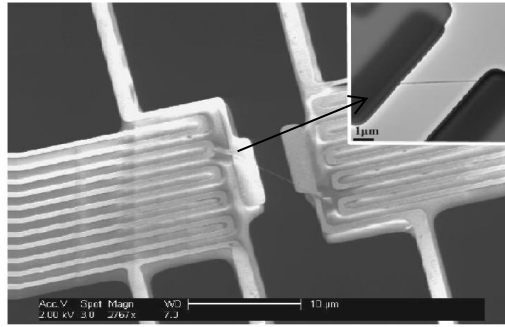


Şekil 1.25 .TGA'da ısıtma süresi boyunca a) BNNT'lerde b) KNT'lerde ağırlık değişimi [56]

Özetlenirse BNNT'ler KNT'lere göre oldukça iyi bir oksidasyon direncine sahiptir. Kimyasal aktivitesi olan riskli ortamlar ve yüksek sıcaklık gerektiren durumlar için kullanılan nano tüp esaslı aparatların malzeme tercihi BNNT olmalıdır. BNNT'lerin kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı atomik kuvvet ve taramalı tünelleme mikroskopları için alan etki (FE) tiplerinde, düz ekranlar için alan yayıcı (field emit) olarak kullanımı büyük önem kazanmıştır.

1.3.2 Termal İletkenlik

Yapılan çalışmalarda KNT'lerin mükemmel termal iletkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak teorik çalışmalar BNNT'lerin de karbona benzer şekilde, fonon dağıtma ilişkisine sahip olduğunu kanıtlamıştır. Bu sonuçlar termal iletkenlik açısından BNNT'lerin KNT'lerle karşılaştırılabileceğini göstermektedir. Şekil 1.26'da verilen Chang'ın yapmış olduğu çalışmada, ÇD-BNNT'lerin sıcaklığa bağlı termal iletkenlikleri $K(T)$ ölçülmüştür [57]. Ölçümler için mikro fabrikasyon test cihazları ve nano tüplerin karakterizasyonu için TEM cihazı kullanılmıştır. Chang dış çapı 30-40 nm olan BNNT'lerin termal iletkenliklerini 350 WmK^{-1} olarak bulmuştur .Ayrıca çalışmada % 99.5 ^{11}B izotopu ile üretilen BNNT'lerin $K(T)$ sinde % 50 oranında bir gelişme sağlandığı tespit edilmiştir. Bu gelişme diğer bilinen malzemeler içinde en iyi değer olarak bulunmuştur. Bu değerle BNNT'ler termal iletken tellerde malzeme olarak kullanıma uygun olduğu tespit edilmiştir.

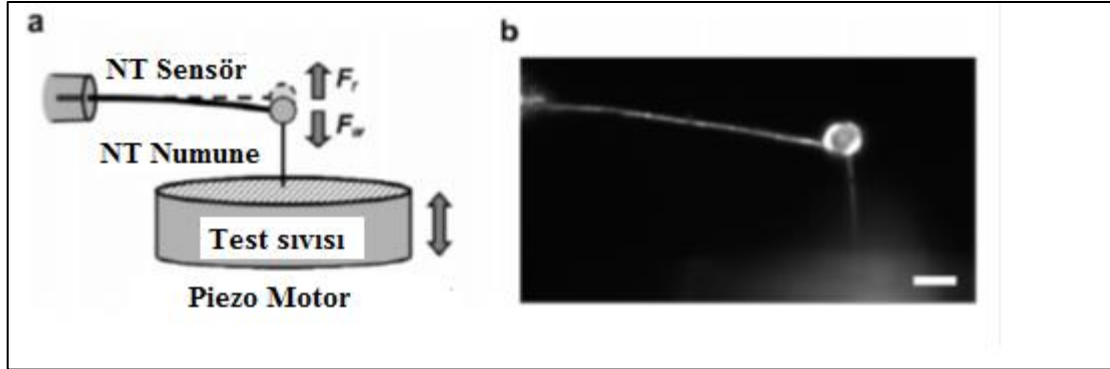


Şekil 1.26. Mikro fabrikasyon ile aynı cihazlar üzerine eklenmiş BNNT'lerin SEM resmi ve aynı cihazın TEM resmi [57]

1.3.3 İslatma Özellikleri

Yum ve Yu çeşitli maddelerle nano tüplerin doldurulabilirliklerini anlamak ve başarmak için nano tüplerin ıslatma özelliklerini ölçmüşlerdir [58]. Araştırmacılar polyetilen glikol, gliserol ve su içeren çeşitli sıvılar ile çok duvarlı tüpler arasındaki etkileşimi standart Wilhemy metodu (Şekil 1.27..a-b) uygulayarak tespit etmeye çalışmışlardır. Bu metotta katı yüzey üzerinde sıvıların temas açısı, katı yüzey özelliklerinin bir ölçüsü olarak belirlenmektedir. Temas açısı, sıvı içinde ki numunenin ileri geri hareket ettirilmesi sonucu elde edilen kuvvetin ölçülmesi ile tespit edilebilmektedir. Yapılan deneylerde tüplerin temas açıları tespit edilmiş ve karbon tüplerin temas açıları ile karşılaştırılmıştır. BNNT'lerin toplam yüzey gerilimi 27 mN/m iken, KNT'lerin ki 27.8 mN/m ve grafit fiberlerin 31.5 mN/m olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar birbirine oldukça yakın

bulunmuştur ve bu sonuçlara göre, akış kablo uygulamalarında kullanıldıkları zaman BNNT'lerin karbon esaslılara göre herhangi bir avantajı olmadığı tespit edilmiştir



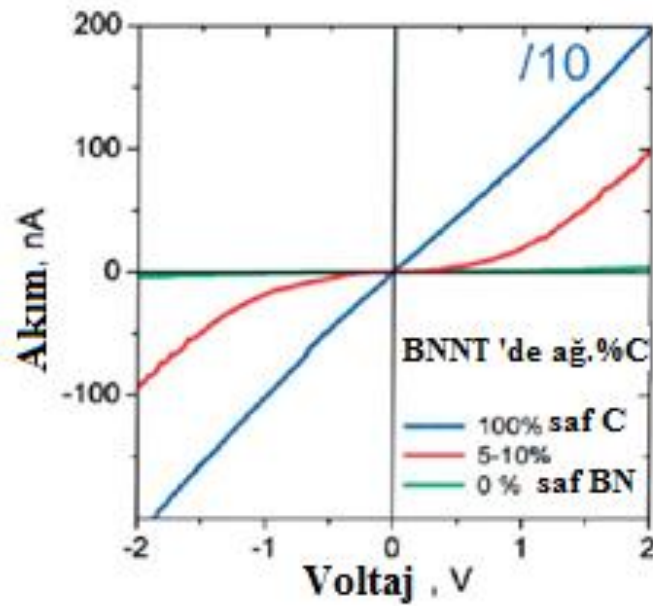
Şekil 1.27. a) Wilhelmy metodu ıslatma deneyinin şematik gösterimi b) 40 nm çaplı bir BNNT kullanarak ıslatma deneyinin optik mikroskop resmi (ölçek :5 μ m) [58]

1.3.4 Elektrik Özellikleri

Birçok zorluğa rağmen, nano tüplerin elektriksel özellikleri hakkında teorik olarak verilen tahminler deneysel çalışmaların yapılması ile doğrulanmıştır. Yüksek kalitede tek-katmanlı nano tüplerin çok miktarlarda üretilmemesi nedeni ile deneyler ilk olarak çok-katmanlı nano tüpler üzerinde odaklanmıştır. Bundan dolayı başlangıç aşamasında bağımsız çok katmanlı nano tüpler üzerinde yapılan ölçümlerde, tek boyutlu kuantum etkisi ölçülememiştir. Çünkü nano tüplerin çok duvarlı olması dolayısıyla tüp çapı hesaplamalar için oldukça büyük kalmış ve bundan dolayı çalışmalar için gerekli ölçümler alınamamıştır.

BNNT'ler yapı olarak KNT'lere oldukça benzer olmasına karşılık elektronik yapıları epey farklıdır. Özellikle iyonik yapılarından dolayı BNNT'ler tüp yapılarından bağımsız olarak daima 5.2 eV'luk bant aralığına sahiptir ve bundan dolayı BNNT'ler yalıtkandır. Ancak teorik çalışmalar BNNT'lerin, tüp çapının 0.4-1 nm olması, nanotüpe enine elektrik alan uygulanması veya deformasyona maruz bırakılması bant aralığını düşürdüğünü ortaya çıkarmıştır. Örneğin yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanılarak 0.1 V/A'lık elektrik alan 5.2 eV'luk intrinsek bant aralığına sahip BNNT'ler için bant aralığını 2.25 eV'a azalmasının mümkün olduğu bulunmuştur. Bu şartlara bakılarak 0,19 V/A'lık bir alanın nano tüpün bant aralığını tamamen ortadan kaldıracak şekilde söylenebilmektedir.

Kral ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmalarında, BNNT'leri polarize ışığa maruz bırakarak bir elektrik akımının geçtiğini tespit etmişlerdir [59]. Mele ve Kral BNNT'lerde doymuşluğun bulunduğunu piezoelektrik sabitlerle hesaplamış ve BNNT'lerdeki piezoelektrik davranışı tahmin etmişlerdir. Cumings ve Zettl çok duvarlı BNNT 'ün FED ve I-V dönüşümü üzerinde deneyler gerçekleştirmişdir [60]. Sonraki çalışmalarda yalıtkan bir BNNT'nin nisbeten düşük bir voltajda FE akımlara uygunluğu geliştirilmiştir. Bunun dışında bilim adamları, BNNT esaslı FE ve transport aparatları geliştirmek için karbon ile dope edilmiş çok duvarlı BNNT'ün FE ve I-V bileşeni analizlerini düşük büyütmeli elektron kaynak mikroskobu ile araştırmışlardır. Karbon ile dope etmek tüplerin bant aralığını 1eV'a kadar azaltmıştır (Şekil 1.28) [85]. Bir kaç teorik tahmine göre B-C-N tabakalı malzemelerde metalik KNT ve dielektrik BNNT'ler arasında orta seviyede yarı iletken özellikler gösterebildiği bulunmuştur . Örneğin Liu ve arkadaşları BC₂N stokiyometrik plakaların bant aralığını 2,0 eV olarak hesaplamışlardır [61]. Buna karşın Zhu ve arkadaşları BCN tabakalı bir ağ için 0.2eV bir band aralığı tespit etmişlerdir [62].



Şekil 1.28. Oda sıcaklığında düşük büyütmeli elektron nokta kaynak mikroskobu altında (LEEPS) farklı kimyasal kompozisyonlu nano tüplerin I-V dönüşüm eğrileri [85].

Karbon dope edilmiş BNNT'lerin emisyon karakterleri, KNT'ler ile karşılaştırıldığında iyi bir alan emitterı olabileceği düşünülebilir. BNNT'ler yüksek bir FE akım üretebilirlikleri ile KNT'lere benzer iken, BN esaslı nano çubuklar FE için daha iyi bir çevresel kararlılık

göstermiştir. Bu sonuçlar bu malzemelerin düz ekran için kullanılabilirliklerini göstermektedir [70].

BN tüplerde B-B, N-N, C-B, C-N hatalarının varlığının band aralığı içerisinde yeni enerji seviyeleri yaratmaktadır. Bir dış elektrik alan altında BN, oluşan yeni enerji seviyelerine elektron sağlayabilmektedir. Elektronlar vakumda yayılabileceğinden, alan tüp ucunda yoğunlaşacaktır. Böylece FE'ler çok düşük bir dış alanda çalışmış olacaktır. Sonuçta BN'lerin deneysel gözlemler sonucunda FE özelliklerinin iyi olduğu bulunmuştur. Tek duvarlı yığınlardan üretilen alan etkili transistörler Radoseuljevich ve arkadaşları tarafından tartışılmıştır [63]. Tüpler p-doped olarak bulunmuştur ve üretilen transistörlerin p tipi olduğu tespit edilmiştir. Oda sıcaklığına yakın sıcaklıkta akım püskürtmesi tüp-metal temasıyla Schottky bariyerleri üzerinde termo iyonik yayınımla kontrol edilmektedir. BNNT nikel kontaklar için schottky bariyer yüksekliği 250-300 μeV olduğu tahmin edilmektedir.

1.3.5 Manyetik Özellikler

Saf grafitik karbon sistemlerde (fulleren, tüp, köpük gibi) zayıf ferromanyetizm görülmektedir. İki karbon atomu yerine geçen bir bor ve bir azot atomu ile oluşan zig zag tipli ve tek duvarlı BN nanotüplerde manyetik özellikleri araştırmak için tüp çapına bağlı olarak spin polarizasyonu hesaplamaları yapılmıştır. Buna göre, injeksiyon taşıyıcıların spin polarizasyonu, yaklaşık 5,5 A'dan daha büyük çaplı tüplerde tespit edilmiştir [70]. Kang yapmış olduğu çalışmada, BN tüpler eğer zig zag tipinde ise tüplerde görülen manyetizmanın boşluklardan dolayı olduğunu bulmuş ve devam eden çalışmada koltuk tipinde de manyetizmanın bulunduğunu tespit etmiştir [64]. Teorik çalışmalar ile açık uçlu tüplerde manyetizmanın görüldüğü saptanmıştır. Sonuç olarak manyetik hareketin tüp yapısına bağlı olduğu bulunmuştur.

1.3.6 Optik Özellikler

BN nano tüplerin ilk raman ve fotoluminesans çalışmaları Berkeley grup tarafından gerçekleştirilmiştir. h-BN ve BNNT'lerin fotoluminesanslarının karşılaştırılması çok duvarlı tüplerde dolaylı bant aralığının varlığı ile tespit edilebilmektedir [70]. Teorik olarak BNNT'lerde optik özellikler yapılarındaki düzensiz halkaların varlığı ile belirlenir. BNNT 'lerin optik özellikleri yeni araştırılmaya başlanmış bir konudur ve bundan dolayı yapılan çalışmalarda çelişkili sonuçlar ortaya çıkmıştır. Wirtz ve çalışma grubu bu çelişkili sonuçlardan yola çıkarak başka bir çalışma yapmışlardır [7]. Onların vardıkları sonuçlara

göre BNNT'lerin spektral optik soğurmaları, güçlü spektral uyarımlarla gerçekleşmektedir. Başka bir çalışma uyarıcı etkilerin BNNT'lerde KNT'lere göre daha önemli olduğunu göstermiş ve teorik olarak 2 eV'dan daha fazla bir bağlanma enerjisi ile zig zag bir BNNT'de uyarımlar bulunmuştur [70]. KNT 'dekilere benzemeyen bu uyarım durumları çeşitli alt band çiftlerinin uyumlu bir bindirme geçişi yapmasını kapsamaktadır. BNNT'lerin lineer optik katsayıları BN'den 30 kat büyüktür. Bu durum BNNT'lerin optik ve opto elektronik alanında kullanımları için oldukça iyi sonuçlardır. Ayrıca BNNT'ler UV sistemleri ile çalışan optik araçlar için aday malzemelerdir.

1.3.7 Mekanik Özellikleri

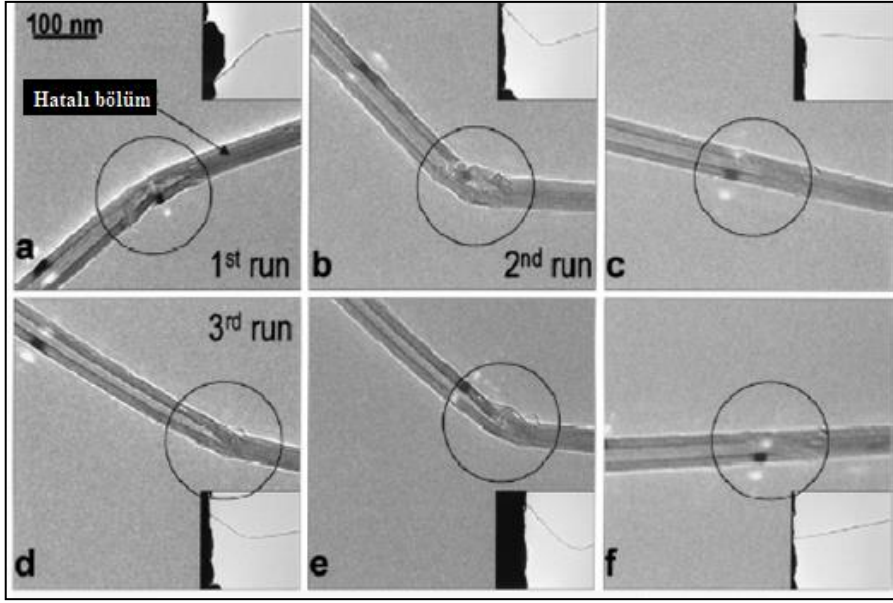
Nano tüplerin mekanik özellikleri de önemli araştırma alanlarından biridir. Grafit ve karbon fiberlerine benzer olarak, nano tüplerin çok sağlam ve yüksek elastikiyet modülüne sahip olmaları beklenmektedir. Ayrıca tek-katmanlı karbon nano tüplerin, tıpkı uzay teknolojisi uygulamalarında kullanılan karbon fiberler gibi, çok sağlam ve yükleme altında yüksek kırılma dayanımına sahip olması beklenmektedir. Kuzey Caroline Üniversitesi'nden Jerzy Bernholc ve meslektaşlarının hesaplarına göre bir nano tüp kırılmadan yüksek oranda uzayabilmektedir. Karbon fiberlerinin aksine, tek katmanlı nano tüpler dikkate değer oranda esnektir. Burkulabilir, düzleştirilebilir, küçük daireler şeklinde kıvrılabilir ya da başka çeşitli esnetmeler sonucunda kırılmadan kalabilmektedirler. Bernholc ve meslektaşlarının bir nano tüp üzerinde yaptıkları deneylerde, tüp üzerinden yükleme kaldırıldığı zaman eski orijinal şeklini aldığını gözlemlemişlerdir [66]. Baskı altında kolayca kırılan karbon fiberlerinin aksine, karbon nano tüpler etki uygulandığında elastikiyeti sağlayan tek benzer yapıyı oluştururlar. Sonuç olarak nano tüpler sadece karbon fiberlerinin avantajlarına sahip olmayıp, aynı zamanda çok daha esnek ve basınç altında kırılmaya dayanıklıdır. Bu mekanik özellikler BNNT'ler için de geçerlidir. Çünkü yapılmış çalışmalar ile mekanik özelliklerinin benzer olduğu görülmüştür.

Dumitrica yaptığı teorik çalışmalarda tek duvarlı BNNT'lerin elastik modülünün KNT'lerden çok az bir miktar düşük olduğunu göstermiştir. Buna karşın BNNT'lerin termal bozulma ve akmaya karşı direnci KNT'lerden üstün olduğu da tespit etmişlerdir [67]. Buna karşın başka bir çalışmada Hernandez tarafından yapılan teorik çalışma sonunda BNNT'lerin elastik modülünün %30 kadar KNT'lerden büyük olduğu bulmuştur [68]. Teorik olarak buldukları elastik modül değeri 900 GPa'dır. Chopra ve Zettl'in öncülük ettiği çalışmada BNNT'lerin elastik modülleri deneysel olarak tespit edilmiştir. Çalışmada

TEM’de gözlemlenen bir dirseklenmiş BNNT’nin termal titreşim genliği kullanılmış ve young modülü değeri 0.24-1.22 TPa olarak ölçülmüştür [40]. Bu değer bulk BN’kinden 14 kat daha fazladır. Bu fark bulk BN’deki tabakalarındaki hataların daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bu teorik ve deneysel çalışmalar BNNT’lerin oldukça mukavemetli yalıtkan tüpler olduğunu göstermektedir.

BNNT’lerde yüksek sıcaklıkta Stone Wall (SW) olarak adlandırılan 5/7/7/5 dislokasyon kutbu ortaya çıkmaktadır. Buna göre deformasyon altında B-N bağı baştan başa 90° dönmektedir. Böylece bir bal peteği görünümlü hegzagonal BN tüpte oluşan hatalar oldukça düşük hata enerjisine sahiptir. Bu hataları B-B, N-N bağlarının oluşturduğu tahmin edilmektedir. Bu özellik enerji açısından BN sistemleri karbon sistemlerden değerli kılmaktadır. Oda sıcaklığında ve düşük sıcaklıklarda KNT’lerin dayanımı yüksek iken yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça BNNT’lerin dayanımı daha yüksektir. Buna karşın BNNT’lerde yüksek sıcaklıklarda SW hataları meydana gelmektedir. Ancak geri çevrilme ve toparlanma etkisiyle hataların çoğalması hasar gerçekleşmeden önce durmaktadır.

Araştırmacılar BNNT’lerin elastik ve plastik deformasyonunu irdelemek için deneyler yapmışlardır. Yapılan bir çalışma Şekil 1.29’da verilmiştir [69]. Bu çalışmada HR-TEM içerisine yerleştirilmiş iki altın kurşun arasında tutturulan bir çok duvarlı BNNT’nin mekanik özelliği incelenmiş ve oldukça esnek ve elastik olduğu tespit edilmiştir. Yaklaşık 70°’lik eğme deformasyonu altında BNNT tabakalarının bükülmelerine ve yivlenmelerine karşı yük kaldırıldığında eski haline döndüğü görülür. Şekil 1.29.a-b-d-e’de görüldüğü gibi tüp tabakaları şiddetle deforme olmakta ve Şekil 1.29.c-f’de tekrar eski haline dönmektedir [69].

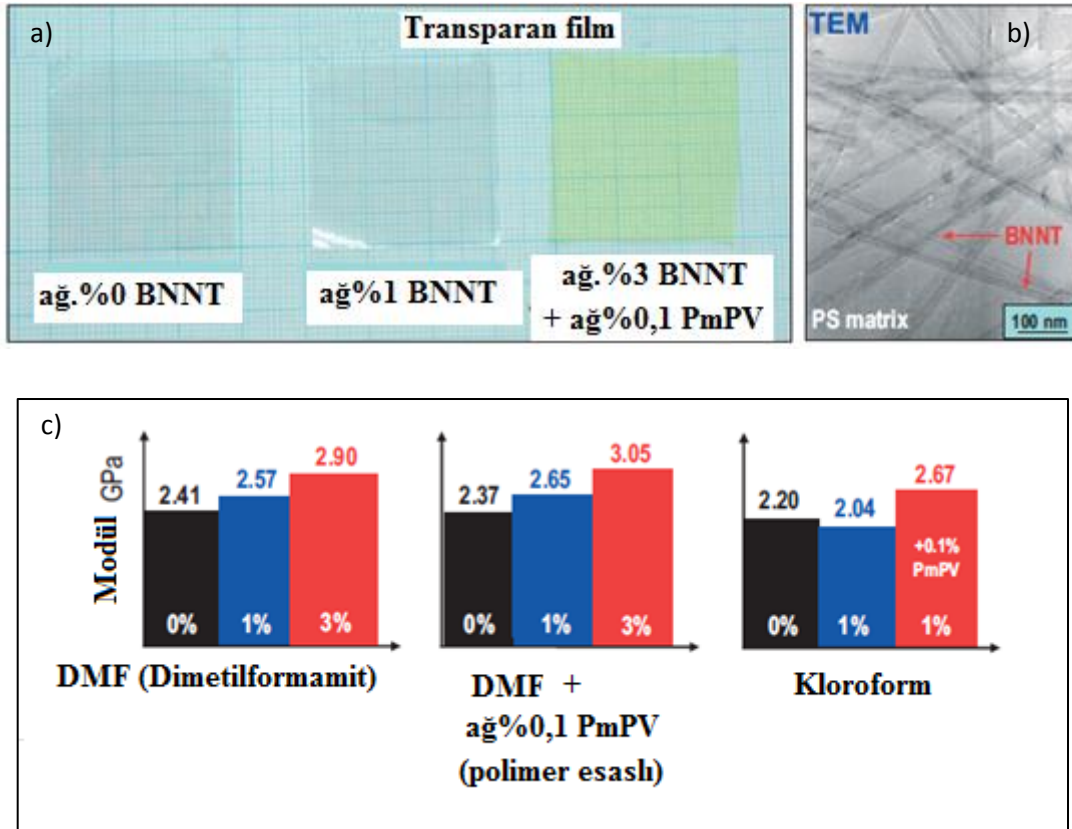


Şekil 1.29. Mükemmel esnekliğe ve elastisiteye sahip BNNT'lerin TEM resimleri [69]

1.4 BOR NİTRÜR NANO TÜPLERİN UYGULAMA ALANLARI

1.4.1. Polimerik Kompozitler

BNNT'lerin önemli fiziksel ve mekaniksel özellikleri onları polimerik kompozit uygulamaları açısından çekici kılmaktadır. Bu özellikler: oldukça iyi mukavemetleri, termal ve kimyasal kararlılıkları, görünür ışığı dağıtmaları şeklinde sıralanabilmektedir. BNNT'ler polimer matrisli kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini geliştirirken aynı zamanda şeffaflıklarını da korumaktadırlar. BNNT takviyeli polimer bir kompozit üretiminde, dikkat edilmesi gereken hususlar vardır. Bunlar; BNNT'ün bir çözelti içerisinde dağılıbilirliği, polimer bir bedende NT 'in adhezyonu, BNNT-polimer arayüzey bağı ve stabilitesidir.

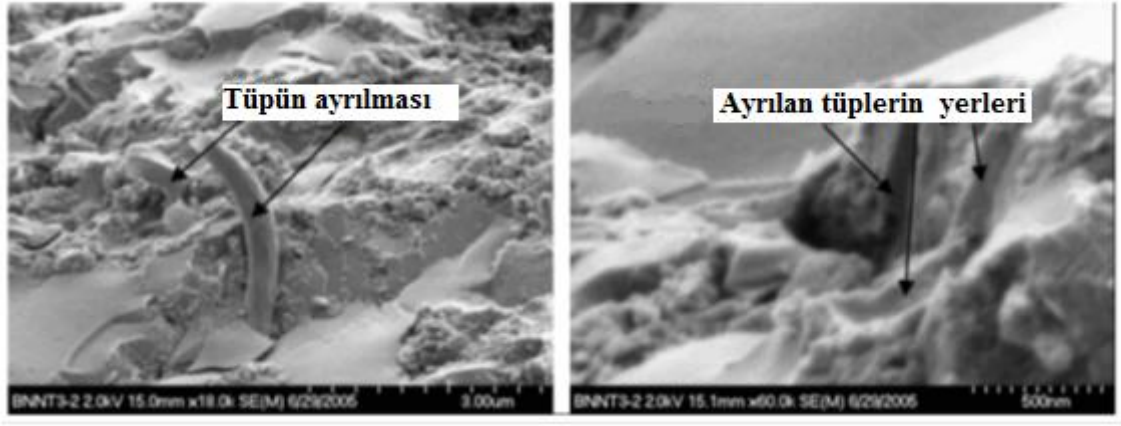


Şekil 1.30. a) Polystilen matriste farklı oranlı BNNT içeren şeffaf polimerik filmlerin görüntüsü b) Bir polimer içerisinde rastgele dağılmış çok sayıda BNNT'in TEM görüntüsü c) Farklı çözeltiler içerisinde dağılmış farklı oranlı BNNT'lü polistiren filmin elastik modülündeki değişimi gösteren grafik [70]

Çözültide dağılabilen BNNT'ler, bir kovalent fonksiyonlu tüpler yada polimerlerle sarılarak kovalent olmayan tüpler elde edilebilir. Çalışmalarda yüksek kalitede polyalin ve polyester üzerine, BN tüp takviyeli polimer filmler elde edilebilmektedir. Şekil.1.30'da verilen çalışmada polyester filmlerin çekme testleri sonuçlarına göre filmlerde %1 oranında BNNT artması elastik modülünün yaklaşık %21 arttığını göstermektedir. Bu durum, BNNT takviyeli kompozit filmlerin oksidasyon stabilitesini arttırmıştır ve ek olarak işlemsiz polimerlerle karşılaştırıldığında cam geçiş sıcaklıkları oldukça düşürmüştür [70].

Günümüzde nano tüpler milimetrik ölçekte üretilmektedir. Bu nedenle kısa fiber kategorisi içinde yer alırlar. Ancak gelecekte kompozit malzemeye çok foksiyonlu özellik ve matris modifikasyonu sağlayacağı düşünülmektedir. Nano tüpler makroskobik bir ölçekte toplandıkları zaman sürekli fiberlere ciddi birer rakiptir. Bu alandaki en müthiş gelişim matris içinde nano tüpleri tek tek dağıtma olacaktır. Çünkü tüpler yığınlar ve kümeler halinde olmaya meyillidirler. Ancak yüksek miktarda kayma gerilmeleri uygulanmadıkça topaklar yığın olarak kalmakta ısrarlı olacaktır. Kompozit malzeme olarak kullanımlarındaki diğer bir dejavantaj ise polimer + nanotüp kompozit karışımının viskozitesinin oldukça yüksek olmasıdır. Bu birçok mühendislik problemi yaratmaktadır. Çünkü kompozit malzemelerin kalıp içerisinde kolay akabilen bir yapıya sahip olması istenmektedir.

Cam ve seramiğin BNNT ile takviyelendirilmesi ile ilgili birkaç çalışma vardır. Şekil 1.31.a-b'de verildiği gibi Bansal sıcak presleme ile baryum kalsyum alümina silikat cama ağırlık % 4 BNNT takviyesi yapmıştır [71]. BNNT ile takviyelendirme, kompozitin kırılma tokluğu ve bükülme mukavemetinin geliştirdiğini göstermiştir. Kompozitlerin mukavemetleri % 90 oranında ve kırılma toklukları da % 35 oranında camlarınkinden daha yüksektir. Kırılma yüzeylerinin mikroskobik araştırılması sonucunda, Şekil.1.31'de görüldüğü gibi matris içinden BNNT'lerin ayrılması mukavemet ve tokluk gelişiminden nanotüplerin sorumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil.1.31 (ağ.)%4 BNNT’lü cam kompozit test numunesinin kırılma yüzeylerini gösteren SEM görüntüsü [71]

1.4.2 Gaz Absorbsyonu

Hidrojen, gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, malzemeler içinde de (örnek olarak nano tüplerin boş olan orta kısımlarında) depolanabilir. Karbon nano tüpler depolama işlemleri için uygun malzemelerdir ve depolanmış hidrojeni verimli ve ekonomik yakıt hücrelerinde kademeli olarak serbest bırakabilirler. Yalnızca hidrojeni değil Lityum iyonlarını da depolayabilmeleri durumunda, daha uzun ömürlü pillere kavuşulabilir. Ancak bu malzemelerin bazı dezavantajları vardır. Bu problemler düşük kapasite, güvenlik problemi, elverişsiz sıcaklıklardır. Bundan dolayı araştırmalar hidrojen depolamak için yeni malzemelerin geliştirilmesine yönelmiş ve nano yapıli malzemelere odaklanılmıştır. KNT’lerin hidrojen depolama özelliklerinin iyi sonuç vermesi BNNT’ler üzerine yapılan çalışmaları cesaretlendirmiştir ve potansiyel uygulamalar için BNNT’lerin gaz absorpsyonu üzerine çalışmalar oldukça yaygınlaşmıştır.

Ma çalışmalarında BNNT’lerin KNT’lerinkine eşit seviyede hidrojen depoladıklarını ilk olarak tespit etmiştir. Çok duvarlı BNNT’lerin oda sıcaklığında ağırlıkça %1,8-2,6 civarında hidrojen depoladığı bulunmuştur [72]. BNNT’deki heteropolar bağlanmadan dolayı KNT’lere göre bağlama kapasitelerinin %40 arttığı teorik çalışmalarda gösterilmiştir. Bu çalışmalar nano tüp yapıda bulunan sp^2 tipi bağlanmanın bağlama kapasitesini arttığı ileri sürülmüştür

Jhi çalışmasında BNNT'lerin spesifik yüzey alanlarını arttırarak hidrojen depolama kabiliyetini ve işlem sıcaklığını arttırmaya çalışmıştır. Çalışma sonunda aktif BNNT'lerdeki hidrojen bağlama enerjisinin 22 kJ/mol'e ulaştığı bulunmuştur [73].

Tang ise BNNT'lerde "collopse" adı verilen kaktüs tipli ve çok yüksek derecede aktivitesi olan yüzeylere sahip yapılarda önemli derecede hidrojen çekişinin olduğunu kanıtlamıştır [74]. Ek olarak Tang'ın deneylerinde BNNT'ler içerisinde Pt partikülleri de mevcuttur. Son çalışmalarda hidrojene düşkünlüğü ile tanınmış metal veya intermetallikler ile BNNT'lerin yüzeylerinin modifikasyonu denenmiştir. Örneğin LaNi_5 BNNT'lerin hidrojen depolama kabiliyetlerini önemli ölçüde geliştirebilmektedir. BNNT'lerin hidrojen depolama kabiliyetleri vakum olmayan şartlarda uzun basınç-zaman termal çevrimlerine karşı gösterdikleri davranışlardan dolayı KNT'lere göre avantajlıdır.

Mpourmpakis and Froudakis hidrojen depolama açısından BNNTleri ve KNT'leri teorik olarak karşılaştırmıştır ve BNNT'lerin hidrojen depolama kapasitelerinin KNT'lere göre tercih edilebilir olduklarını tespit etmişlerdir [75]. Çünkü BNNT bağlarının iyonik karakterleri hidrojenin yapıda kalmasında daha büyük katkı sağlamaktadır.

1.4.3. ¹⁰BNNT Uygulamaları

Radyasyon tedavisi kanser tedavi işlemleri için oldukça yaygın kullanılan bir yöntemdir. Radyasyon ile tümör hücrelerinin öldürülmesine ve tümörün küçültülmesine çalışılmaktadır. Cerrahi girişim öncesinde veya sonrasında uygulanabilmektedir. Vücut dışından uygulanabileceği gibi bazen tümör yakınına koyulan radyoaktif çekirdeklerle vücut içinden de yapılabilir. Sistemik radyasyon tedavisinde hasta, radyoaktif iyot veya monoklonal antikora bağlı radyoaktif bir maddeyi (¹⁰B) yutmakta veya enjeksiyonla almaktadır. Radyoaktif maddeye iliştilmiş bir antikör, tümör hücrelerinin yerlerini belirleyerek ve onları öldürerek kanda hareket eder. Radyoaktif izotoplar (¹⁰B) tıbbi kontrol takımları olarakta kullanılmaktadır [37].

Bor Nötron Yakalama Tedavisi (BNCT), çeşitli tümörlerin, özellikle glioblastoma ve melanoma beyin tümörlerinin, tedavisinde kullanılan iki bileşenli radyasyon tedavi yöntemidir. Birinci bileşeni tümör hücrelerinde toplanan kararlı bor izotopudur (¹⁰B), ikinci bileşeni ise düşük enerjili nötron kaynağıdır. Tümör hücrelerinin içindeki veya hemen bitişiğindeki ¹⁰B, nötron kaynağından gelen nötronları yakaladıktan sonra parçalanmakta ve açığa çıkan yüksek enerji yüklü parçacıklar (⁷Li ve ⁴He) sadece tümör

hücrelerine zarar vermektedir (Şekil.1.32). Çoğunlukla etraftaki normal hücreler zarar görmemektedir. Buzatu ^{10}B Bor Nitrür Nanotüpleri BNCT tedavisinde kullanmıştır [76]. Çalışmasında tümör hücreleri hedef olarak alınmış, nanotüp ve antikör kompozit tümör yakınına gönderilmiştir. Daha sonra bu kompozit nötronlarla aktif hale getirilmiş ve ^{10}B atomları alfa partikülleri yayar ve kanser hücrelerini yok eder.



Şekil.1.32. Bor nötron yakalama tedavisi [121]

Uzay radyasyonuna karşı korunma, uzay boşluğunda seyahat eden insanlar için oldukça önemli bir mevzudur. Özel koruyucu malzemeler Li, B ve H gibi hafif elementleri içermektedir. Ancak ekstra koruyucu tabakalar uzay gemilerine fazladan ağırlık oluşturacak ve daha fazla yakıt gerekeceğinden uçuş maliyetleri artacaktır. Güvenlik ve fonksiyonelliği artırırken düşük ağırlığı muhafaza etmek için etkili koruyucu tabaka malzemesi seçilmesi gerekmektedir. Seçilecek olan malzemelerin uygulama amacına cevap vermesinin yanında çok fonksiyonel olması da istenmiştir. Yani enerji depolama özelliğinin yanı sıra sensörlerle birleştirilebilirliğinin olması da gerekmektedir. Bu nedenle karbon nano tüpler düşük ağırlıklarının yanı sıra mükemmel mukavemetleri ve iyi enerji depolama kabiliyetlerinden dolayı bu amaç için düşünülmüşlerdir. Ancak $^{10}\text{BNNT}$ 'ler karbon tüplerle aynı özellikleri göstermelerin yanında radyasyona karşı koruyucu özelliklerinin bulunması ve çok iyi oksidasyon direnci göstermelerinden dolayı koruyucu tabaka malzemesi olarak kullanımlarının mümkün olacağı düşünülmüştür. Özellikle nötron yakalama kabiliyetlerinden dolayı nükleer reaktörlerde iç yüzey kaplama malzemesi olarak kullanımlarında mevcuttur.

1.4.4 Biyouyumluluk

Ciofani, BNNT'ler üzerinde ilk biyouyumluluk deneylerini yapmıştır. Deneylerinde PEI (polyetilamin) kaplanan BNNT'ler ile in-vitro testler yapılmıştır [77]. Sonuçlara göre 5 mg/ml 'lik BNNT'nin çok iyi bir hücre canlılığı gösterdiğini ancak daha yüksek miktarda kullanım olduğunda zehirli olabileceğini bunun nedenin kaplama malzemesi olduğunu bulmuşlardır.

Bu konuda yapılan diğer bir çalışmada, Chen diğer çalışmacıların aksine in vitro testlerde kendi ürettiği saf BNNT'leri (kültür ortamında agregetler oluşturarak) kullanmıştır [78]. Deney sonucunda hücre ölümüne ve istenmeyen hücre büyümesine rastlanmamıştır. Chen deneylerinde fonksiyonelize ettiği BNNT yüzeylerinin hücre ve proteinlerle etkileşime geçtiğini görmüştür. Bu çalışmalarının sonunda BNNT'ler ile güvenle çalışılabilindiğini ve bununla birlikte KNT'lerin biyolojik sistemlerde zehirli içeriklerinden dolayı kullanılmaması gerektiğini kanıtlamıştır.

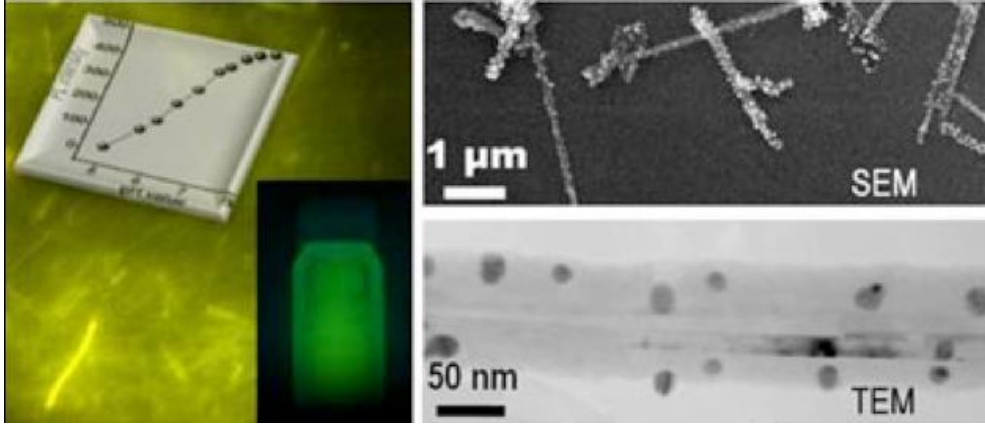
Biyo uyumluluk ve biyo uygulamalar alanında nano malzemeler son zamanlarda oldukça fazla tercih edilmektedir. Ancak nano malzemeler karmaşık yapılarından dolayı aynı malzemelerle yapılan farklı deneylerde birbiriyle uyumsuz sonuçlar çıkarmaktadır. Örneğin farklı impurite içerikli bir KNT'de biyo uyumluluk farklı çıkmaktadır. Bu impuritelere dolaylı bazı deneylerde nano tüpün gerçek özelliği görülmemektedir. Vücuda entegre halde kullanılan medikal implantlar sadece Birleşik Devletler pazarında yıllık 30 milyon dolar değerinde pazara sahiptir. Her geçen sene de bu pazar yaklaşık %10 oranında büyümektedir. İmplant edilebilir kardiyak düzenleyiciler, kalp pilleri, doku vespinal implantlar, ortopedi ve dental tedavide kullanılan cihazlar, kalça protezleri ile intraoküler lensler bu pazarda en hareketli ürünler olarak göze çarpmaktadır. Kontrol edilebilir nanotübüler desenlerin ileri modifikasyonları da yine daha iyi ortopedik ve dental implantların geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Kemik implantasyonlarında ve sonrasında yaşanan sorunlara bakıldığında zaman meydana gelebilecek sorunların başında bakteriyel enfeksiyonlar gelmektedir. Bu soruna karşı yüzeye aktif bir rol kazandırmak adına çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Enfeksiyon oluşumu bakterinin yüzeye tutunması ile başladığı için bakterinin aktivite göstermeden inhibisyon sağlamak, tedavide en sağlıklı çözümdür. Bilindiği üzere gümüş iyonlarının yüksek antibakteriyel etkisi bulunmaktadır. Anodizasyon sonrası oluşan nanotübular boşluklara ikinci bir elektrokimyasal tepkime ile

gümüş biriktirilmesi anti bakteriyel implant geliştirilmesinde sıklıkla denenmiş bir yaklaşımdır.

Nano tüp desen içinde biriktirilen nano gümüşlerin yüzeyde biriktirilen gümüş iyonlarına göre enfeksiyon yaratan bakterilere karşı daha uzun süre koruma sağladığı görülmüştür. Uygulama esnasında nano tüp yüzey tabakası yine kendi sahip olduğu biyo entegrasyon özelliklerine sahiptir. Söz konusu nano tüp tabakasının osseointegrasyona katkıda bulunmasının yanında başta bakterilere karşı etken madde olmak üzere çeşitli biyo moleküller için taşıyıcı olarak kullanılması da özellikle son birkaç yıldır araştırmacıların üzerinde çalıştığı ayrı bir konudur [13]

1.4.5 BNNT'lerin Diğer Uygulamaları

Lokal bir düzeyde kimyasal bilgiyi sağlamak için Japonya'daki araştırmacılar (Japonya National Institute, malzeme bilimi), yüksek uzamsal çözünürlükte hücresel fizyolojik yada patojenik süreçlerin izlenmesine izin veren minyatür bir pH sensörü geliştirmişlerdir. pH değerlerinin mikro düzeyde görüntülenebilmesi oldukça önemlidir. Çünkü biyokimyasal aktivite, hücrelerin biyofiziksel fonksiyonu ve vücut sıvıları proton konsantrasyonuna $[H^+]$ oldukça duyarlıdır. Boyutu mikrometrenin altında olan sensör, gümüş nano partiküller bağlanmış biotin floresans madde ile fonksiyonelleştirilmiş bor nitrür nano tüpler içermektedir. Bu nano tüpler yaklaşık 100 nm dış çapa sahiptirler (Şekil.1.33). Floresan molekül bağlanarak geliştirilen gümüş nano partiküllerden (20 nm boyutundaki) gelen yapısal pH'a bağlı fotoluminesans ve Raman sinyalleri pratik 3 boyutlu pH probu olarak kullanılmasına olanak sağlar. Kompakt dizaynı sayesinde mikro metrenin altındaki boyut aralıklarında çalışabilir [79]. Örneğin sensör canlı hücrelerdeki alt birimlerin çevresel pH değerlerini tanımlayabilir ancak geleneksel optik fiber sensörler uzaysal sınırlamalardan dolayı doğru sonuç vermez.

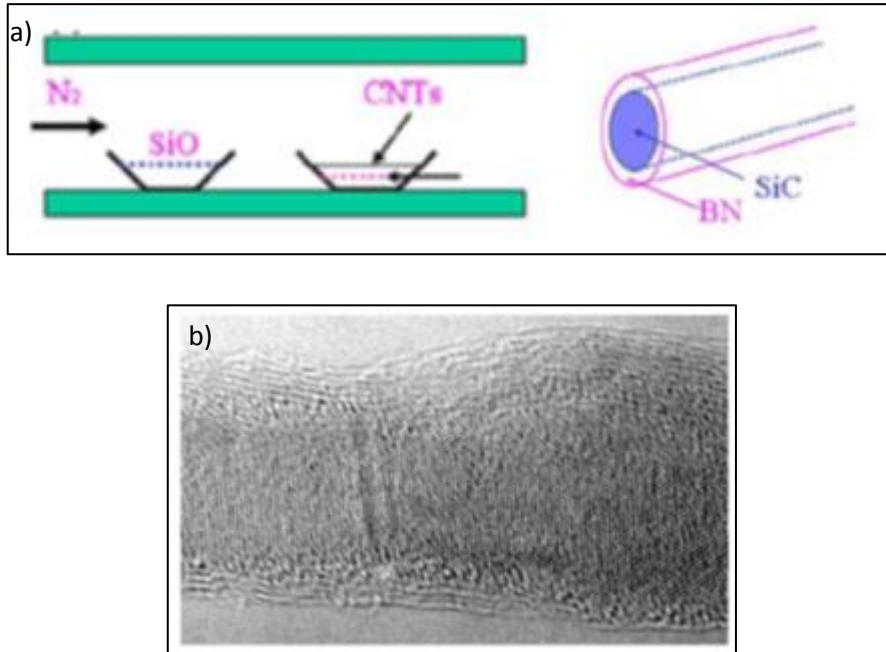


Şekil.1.33.Minyatür pH sensörü olarak yapılandırılan boron nitrür nanotüpler [79]

1.5. BOR NİTRÜR NANO TÜPLERİN MODİFİKASYONU

1.5.1 Bor Nitrür Nano Tüplerin Doldurulabilirliği

KNT'lere benzer şekilde BNNT'ler de var olan nano boşluklar, farklı özellikteki, farklı malzemelerle doldurularak ideal bir yapı elde edilebilir. Nano boşlukların boyutlarının oldukça küçük olmasından dolayı boşluğa doldurulan malzeme, dolan malzemeye oldukça farklı özellikler kazandırır. Bundan dolayı doldurulmuş BNNT'ler saf BNNT'den farklı özellikler gösterir. BNNT'lerin doldurulması iki yöntemle gerçekleşir. Bunlardan biri in-situ doldurma ve diğeri ise iki adımda doldurma yöntemidir. Prensipde doldurma işlemi bütün sentezleme yöntemleri ile yapılabilir. Bu yöntemlerle ilgili ilk çalışma, KNT şablonlar kullanılarak BNNT'lerin SiC ile doldurulmasıdır. Bu işlemde, CVD yöntemi ile hazırlanan KNT'lere nitrik asit ile işlem yapılmış ve ardından nitrik asiti kaldırmak için numuneler ısıtılmıştır (Şekil 1.34.a). Isıl işlemler bir tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça % 68.2 silika karışımı ve ağırlıkça %21.8 silikon tozu fırının merkezine (sıcak bölgesine) yerleştirilmiştir. B_2O_3 tozu ile kaplanan Karbon nano tüpler merkez bölgenin dışına yerleştirilir. BNNT'ler azot atmosferi altında 1753 K'de 1h boyunca bekletildiğinde oluşmaktadır. Reaksiyon sonunda BNNT'ler oluştuğu yerden toplanmıştır ve Şekil.1.34.a'da oluşan tüpler şematize edilmiştir. Şekil 1.34.b'de SiC ile doldurulan BNNT'lerin HR-TEM resmi görülmektedir [37].

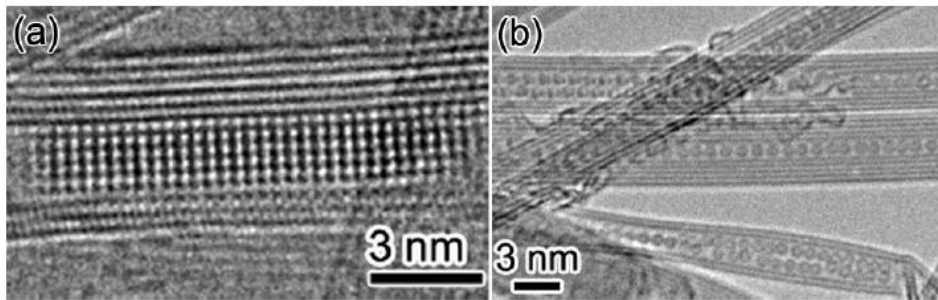


Şekil 1.34. a)Deney düzeneği ve SiC ile doldurulmuş BNNT'in şematik gösterimi b) SiC ile doldurulmuş BNNT'in TEM görüntüsü [37]

Bu tüpte ara tabakalar arası mesafe 0.33 nm'dir. Bu değer h-BN ve grafitik karbonun değerine yakındır. Bu çalışmada karbon yerine geçme yöntemi ve insitu doldurma yönteminin ikisi de kullanılmıştır. Karbon yerine geçme reaksiyonunda KNT'ler azot gazı varlığında bor oksit buharı ile reaksiyona girmiştir. Bundan dolayı BNNT'lerin çap ve uzunluğu KNT'lerle aynıdır. SiC ile içinin doldurulması işleminde ise nano tüpün boşluğu içerisinden SiO buharı geçebilir ve Karbon nano tüpün iç tabakaları ile SiO buharı reaksiyonu ile SiC nano telleri oluşturmuştur. Doldurma uzunluğu nano tüp uzunluğuna bağlıdır. Aynı yolla BC nano tel, FeNi nano tel, Co nano tel, Mo teller üretilebilir.

BNNT'lerin doldurulmasına iyi bir örnekte GaN ile doldurmadır. GaN'ü BN ile kaplamak için Ga_2O_3 ve Ga (4:1 oranında) amorf bor tozu ve demir oksit katalizör karıştırılmış ve kuartz bir bota yerleştirilmiştir. Amonyak gazı 1100°C'de 1 saat süren işlem boyunca kullanılmıştır. Ürünler kuartz tüpten toplanmıştır. Oluşan GaN çekirdeği h-wurzit yapısı ve kübik çinko sülfür yapısı gibi kristalindir ve elde edilen BNNT'lerin çapı 10-80 nm, boyu 60nm uzunluğundadır [37] .

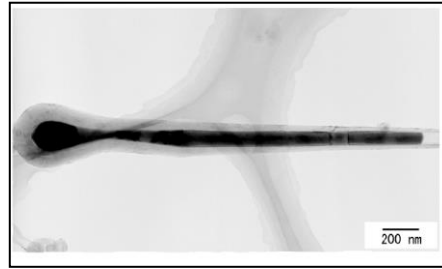
Diğer bir adım olan iki adımda doldurma metodunda, doldurma işlemi için kullanılacak nano tüpün açık uçlu olması istenir. Bu durumda ise ya tüpün oluşma esnasında açık uçlu olması gerekmekte yada oksidasyon veya asit işlemine tabii tutularak ucu açılabilir. Tipik doldurma deneyinde, BNNT'ler istenilen miktarda ergime durumundaki doldurucu ile karıştırılır. Elde edilen karışım vakum ortamında küçük silikon tüplere doldurulur. Nanotüp, doldurucu malzemenin ergime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa yavaşça ısıtılır ve ardından soğutulur. Bu yolla KI, KCl, KBr ile BNNT'ler doldurulabilir. Şekil.1.35.a'daki HR-TEM resminde KI ile doldurulmuş BNNT'ler verilmiştir [37]. Bu görüntü de elektron ışınlarının yönü <100> boyuncadır ve kristalin uzun eksenini a yönüne paraleldir.



Şekil 1.35. a) KI ile doldurulmuş b) C_{60} ile doldurulmuş BNNT'in TEM görüntüsü [37]

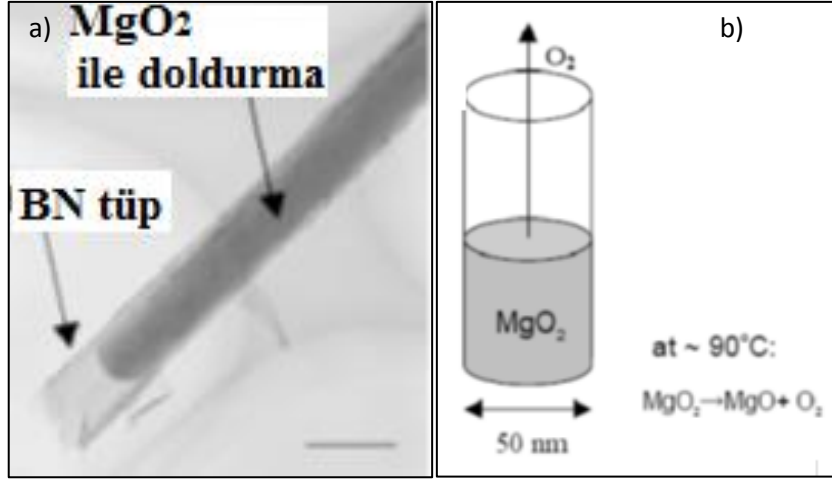
Süblimleşme ile doldurma metodu bahsedilen diğer metotlara göre daha az kullanılmıştır. Çünkü çok sınırlı sayıda malzemeye uygulanabilmektedir Bu yöntemde bir örnekte C_{60} ile doldurulmuş BNNT'lerdir. İlk olarak saf BN'ler ark yöntemi yada karbon yerine geçme yöntemi ile sentezlenmiştir. Ark yöntemi ile sentezlenen is ürünlerinden bor partiküllerini ortadan kaldırmak ve nanotüpleri açık uçlu hale getirmek için $800^{\circ}C$ 'de havada ısıtılma işlemi tabi tutulmuşlardır. Gri renkli ısıtılmış tüpler $C_{60}/BNNT$ oranı 5:1 olacak şekilde kuartz tüpe (10^{-6} tor) basınç ile yerleştirilmiştir. Daha sonra $550-630^{\circ}C$ 'de 24-48 saat kadar numuneler ısıtılmıştır. Sonuç olarak Şekil.1.35. b'de tek tek C_{60} küreler nanotüp içerisinde oluşturulmuştur.

Golberg nano kablo uygulamaları için BNNT'lerin doldurulabilirliğini önermiştir. Şekil 1.36'de Fe ile doldurulmuş BNNT'ler görülmektedir [80]. Hazırlanan nano kablolar ferromanyetiktir. Bu sentezleme ile BNNT'ler Fe nano telin oksidasyonunu önlemektedir.



Şekil 1.36. Bir BNNT'nin Fe ile doldurulması [80]

Aynı çalışmada BNNT'ler MgO_2 ile doldurulmuştur ve Şekil.6.4.a'da verilen TEM görüntüsünde bu durum görülmektedir. Ancak MgO_2 ısıtıldığında stabil değildir ve stabil olan MgO 'e dönüşür. Şekil 1.37.b'de verilen reaksiyon sonucunda serbest kalan oksijen nano tüpün açık ucundan çıkmıştır. Yazar bunun nano ölçekte oksijen jeneratörü yada brülörü olması açısından bir ilk olduğunu öne sürmüştür. Bu cihaz çeşitli virüslerin yaşama şartlarını analiz etmek bakımından bir ilktir [80]

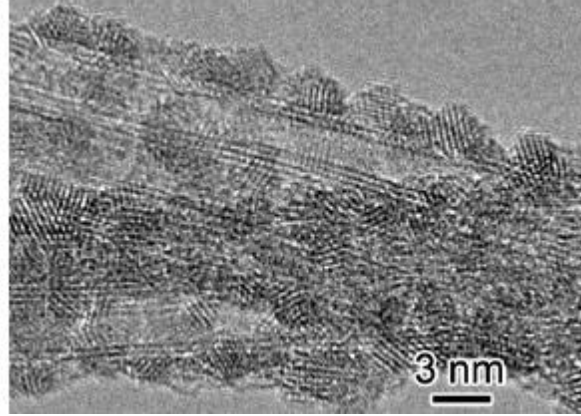


Şekil 1.37. a) MgO_2 ile doldurulmuş açık uçlu bir BNNT'nin TEM görüntüsü b) Nano ölçekte oksijen jeneratörünün şematik resmi [80]

1.5.2 Bor Nitrür Nano Tüplerin Fonksiyonelliği

KNT'lerin fonksiyonelliği üzerine yapılan araştırmalar yoğun bir şekilde halen devam etmektedir. Araştırmacılar KNT'lerle birlikte özellikleri oldukça benzer olan BNNT'lerin de fonksiyonelliğini araştırmaya yönelmişlerdir. Ancak KNT'lerle karşılaştırıldığında BNNT'lerin fonksiyonellikleri üzerine yapılan çalışmalar oldukça azdır. Bunun bir nedeni çok miktarda ve yüksek saflıkta BNNT ürünlerin elde edilememesidir. Diğer bir nedeni ise, BNNT'lerin kristalizasyonlarının çok iyi olmamasından dolayı yüzeylerindeki kimyasal reaksiyonların düşük olmasıdır. BNNT'lerin fonksiyonelliği üzerine bu zamana kadar yapılan çalışmalarda, nano tüplerin inorganik, polimer ve biyo malzemelerle fonksiyonelize edildiği görülmektedir.

Han, BNNT'leri yarı iletken SnO_2 partikülleri ile kaplayarak fonksiyonelliğini araştırmıştır. Buna işlemde önce karbon yerine geçme yöntemi ile saf BNNT'ler elde etmiştir [81]. Elde edilen tüplerin dış çapları 8 nm civarındadır ve belli düzende yığınlar halinde yapıda yer almaktadır (bu düzeni dağıtmak için bir işlem yapılmamıştır). Daha sonra 1.2gr SnCl_2 50 ml'lik distile suya koyulmuş ve üzerine %38'lik 0.8ml HCl çözeltisi eklenmiştir. Ardından 15 mg BNNT 'de kaba konulmuş, solüsyon 5 dk ultrasonik prob ile dağıtılmış ve oda sıcaklığında 1saat karıştırılmıştır. SnO_2 'nin oluşum reaksiyonu: $2\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SnO}_2 + 4\text{HCl}$ 'dir. Şekil.1.38'deki HR-TEM resminde SnO_2 ile kaplanmış BNNT'ler görülmektedir. Uniform kaplama kalınlığı 3nm'dir.



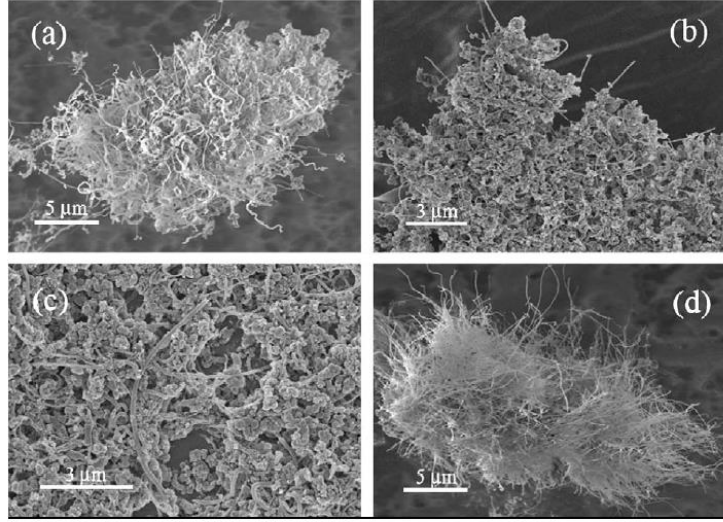
Şekil.1.38. SiO₂ ile kaplanmış BNNT yığınların TEM görüntüsü [81]

Başka bir çalışmada Steroil klorit ile BNNT'ler fonksiyonize edilmiştir. Nanotüpün yüzey modifikasyonu duvarları üzerinde amino grup ve CoCl 'nin etkileşimi ile oluşturulmuştur. Herhangi bir organik çözelti ile çözilemeyen işlem görmemiş ÇD-BNNT'ler ile karşılaştırıldığında, fonksiyonize edilmiş BNNT'ler kloroform, N,N-dimetil asetamid, tetrahidrofur, N,N-dimetil formamid, aseton, toluen, and etanol gibi çözeltilerde çözülebilir. N,N-dimetil asetamin de fonksiyonize edilmiş BNNT 'lerin çözünürlüğü 0.5 d/l'den küçüktür. Çok seyreltik BN çözeltiler tamamen transparandır. Numuneler çevre şartlarında uzun süre bekletildiği zaman çökelti gözlenmez. CL ve UV/V deneyleri uzun alkil zincirlerinin BNNT'lerin band yapılarını şiddetle değiştirdiğini göstermiştir [37].

1.5.3 Bor Nitrür Nano Tüplerin Saflaştırılması

BNNT'lerin sentezlenmesinden sonra numunelerin içinde önemli miktarda B, amorf B/BN, Fe,Cr ve diğer metal katalizörler gibi impuriteler bulunur. Bundan dolayı saf BNNT'ler elde edebilmek için saflaştırma işlemi gereklidir. Öğütme ve tavlama yöntemi ile elde edilmiş BNNT'lerin 4 adımlı bir saflaştırma işlemi Chen ve çalışma ekibi tarafından geliştirilmiştir [6]. Rapor ettikleri işlemde, BNNT'lerin büyük topakları (Şekil 1.39.a) etanol solüsyonu içinde ultrasonik işlem ile dağıtılmıştır (Şekil 1.39.b). Daha sonra Cr ve Fe gibi yapıdaki metal partikülleri kaldırmak için HCl solüsyonunda liç edilmiştir. Liç edilen numuneler bir filtre tarafından toplanmış ve kurutulmuştur. Elde edilen BN partiküller havada 800°C'de oksitlenip çözülmüştür (Şekil 1.39.c). Son olarak da kısmen

oksitlenen numuneler, solisyon içindeki bütün oksitler çözülene kadar sıcak su ile yıkannış ve 1µm'lik bir mebran ile filtre edilmiştir (Şekil 1.39.d).



Şekil 1.39. a)Saflaştırmadan önce BNNT aggregate ve nano partiküllerin SEM resmi b) Etonol çözeltisinde dağıtıldıktan sonra BNNT ve nano partiküller c) Havada 800°C'de oksitlenime sonrası yapı d) Sıcak su ile oksit partiküllerinin çözülmesinden sonraki yapı [6]

BNNT'lerin saflaştırılması üzerine diğer bir çalışmada Zhi tarafından gerçekleştirilmiştir [82]. Onlar çalışmalarında yapıştırıcı polimer ve BNNT arasındaki kuvvetli bağlanmadan faydalanarak amorf malzeme ,ribbon,nano partikül gibi BN içeren impuriteleri kaldırmak üzerine odaklanmışlardır. Bu çalışmada genel olarak yapılan saflaştırma işlemi yapıştırıcı polimer malzeme ile BNNT'leri tamamen kaplaması ve diğer BN impuritelere ayrılmasıdır. Bu proste yapışkan özellikli polimer olarak poly(m-phenylenevinylene)-co-(2,5-dioctoxy-p-phenylene) yada PmPV kullanılmıştır. Bu polimerlerle BNNT'ler kloroformda karıştırılarak polimerin BNNT'leri kaplaması sağlanmış ve daha sonra elde edilen solisyona satrifüj işlemi uygulanarak BN impuritelere yapıdan uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Son işlem olarak da yapışkan polimeri BNNT'lerden ayırmak için, 700°C havada ısıtma işlemi tabi tutulmuş ve BNNT'ler ayrılmıştır.

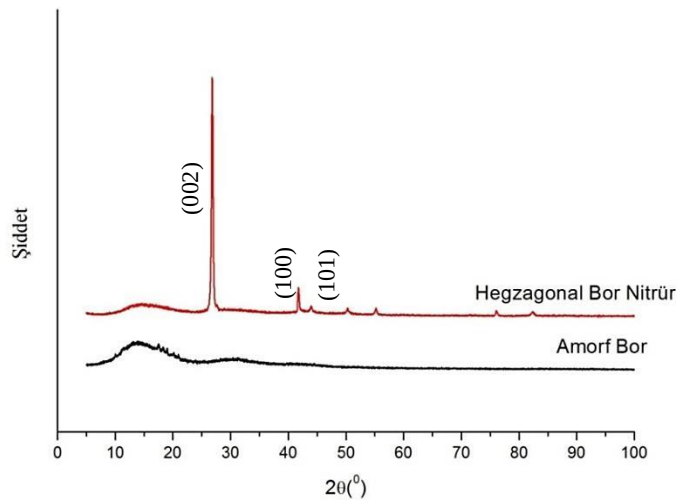
2. DENEY ÇALIŞMALARI

Bu çalışmada, mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilen bor nitrür nano tüplerin karakterizasyonu ve büyüme morfolojinin tespiti için öğütme ve tavlama parametrelerinin kontrolü incelenecektir. Öğütme ve tavlama deneyleri, ideal deney şartlarının bulunabilmesi için belli bir sistematik içerisinde gerçekleştirilmiştir. İyi bir sentez işleminin gerçekleşmesi işlem üzerinde oldukça etkili olan pek çok parametrenin doğru bir şekilde seçilmiş olmasına bağlıdır.

Bu parametreler; öğütme işlemi için, değirmen devri, bilye/toz oranı, öğütme atmosferi, öğütme süresi, katalizör miktarı, türü ve boyutudur. Isıl işlem için ise, tavlama sıcaklığı, süresi ve tavlama atmosferidir.

2.1.Malzeme ve Teçhizat

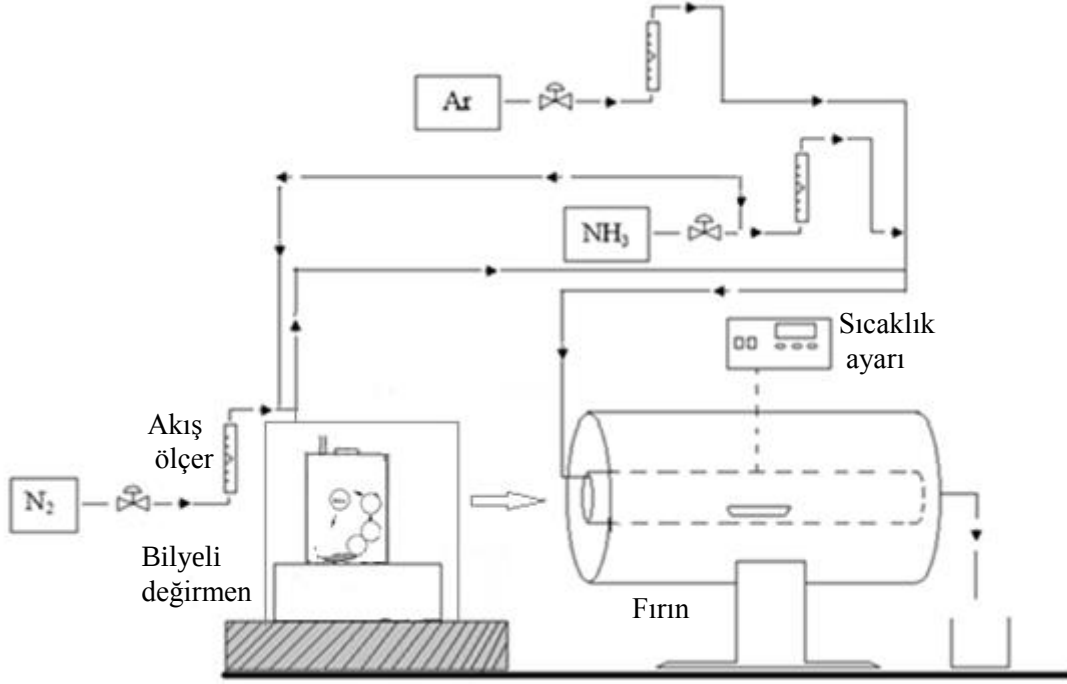
Bor nitrür nanotüp üretimi için bu çalışmada iki farklı başlangıç malzemesi kullanılmıştır. Bu malzemeler Amorf Bor tozu ve Hegzagonal kristal yapıya sahip Bor Nitrür tozudur. Kullanılan Amorf Bor tozu Merck KGAA'dan temin edilmiş olup, saflığı % 99,5 ve başlangıç toz boyutu 2-3 μm ' dir. Diğer bir başlangıç malzemesi olan Hegzagonal Bor Nitrür tozunun toz boyutu 1 μm ve saflığı %99'dur. Başlangıç tozunun bor nitrür nano tüp oluşumunda etkili olmasından dolayı satın alınan başlangıç tozların kristal yapılarını kontrol etmek amacıyla XRD analizine tabi tutulmuştur ve bu tozların XRD sonuçları Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1.İşlem yapılmamış başlangıç malzemeleri için XRD sonuçları

BNNT oluşumunda etkili olan önemli unsurlardan biri de katalizör kullanımıdır. Deneylerde iki farklı türden katalizör ilavesi yapılmıştır. Bunlardan birinde öğütme işleminin son aşamasında öğütme kabına saf demir tozundan üretilen nano boyutlu Fe katalizör eklenmiş ve öğütme işlemi tamamlanmıştır. Nano boyutlu Fe katalizör üretiminde başlangıç malzemesi olarak kullanılan demir tozunun saflığı % 99,9 olup Merck firmasından temin edilmiştir ve başlangıç parçacık boyutu 30 μm ' dir. Diğer tür katalizör ilavesinde ise öğütme işleminin ardından $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kimyasalının bünyesindeki Fe'in katalizör olarak görev yapması amacıyla bu malzeme dimetilformmamat içerisinde çözülmüştür. Deneyler süresince çeşitli inert ve reaktif gazlar kullanılmış olup bu gazlar Linde A.Ş.'den temin edilmiştir. Öğütme deneyleri sırasında öğütme atmosferi olarak amonyak ve azot gazları, öğütülen tozların tavlama sırasında ise argon, amonyak ve azot gazları kullanılmıştır. Kullanılan yüksek saflıkta amonyak (NH_3) gazı % 99,9, azot gazı (N_2) %99,995 ve argon (Ar) gazı ise % 99,996 saflık derecesindedir.

Öğütme ve tavlama yöntemi ile Bor Nitrür Nano Tüp (BNNT) üretimi Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir. İki adımdan oluşan işlem koruyucu bir sistem içerisinde gerçekleşmektedir. Tozlarının öğütme işlemi sırasında, öğütme işlemi sonunda ve ısıtma işlemi sırasında oksijenle temas etmemesi gerekmektedir. Bu sebeple, öğütme işlemine tabi tutulmuş tozlardan numune alınması, elde edilen tozlara ısıtma işlemi uygulanması gibi pek çok işlem bu koruyucu gaz içeren ortamda gerçekleştirilmiştir. Sistemin iç hacmi 1,5 m^3 dür ve %99,95 saflıkta gaz (N_2/NH_3) ile doludur. Sistemin iç basıncı basınç sensörü ile kontrol altındadır. Sistemde, vakum ve basınç altında çalışılabilir. Sistemin iç kısmı oksijen ve nem sensörü ile kontrol edilebilmektedir. Sistemin yan tarafında malzeme alımı için bir giriş portu bulunmaktadır. Bu port vakum pompasına ve gaz giriş çıkışına sahiptir. Sistem içine malzeme alındığında, portun içi birkaç kez inert gaz ile temizlenir. Sistemin arkasında saflaştırma ünitesi vardır ve kullanılan gazlar bu saflaştırma ünitesinden geçirilerek sisteme verilmektedir. Sisteme verilen gazların akış hızı, sistem üzerindeki akış ölçerler vasıtasıyla kontrol edilmektedir. Amonyak gazının korozyif etkisinden ötürü bu gaz için paslanmaz çelik gövdeli bir akış ölçer kullanılmıştır. Diğer gazlar için kullanılan akış ölçerler standart olan pirinç gövdeden yapılmıştır.



Şekil 2.2.Deney düzeneği

Öğütme deneyleri, sistem içinde planeter tipi bir değirmende gerçekleştirilmiştir. Kullanılan değirmen “Fritsch Pulverisette P7” dir. Bu değirmenler haznelerinin gezegen gibi hareket etmesinden dolayı “planeter” adını almaktadır. Bu değirmenin çalışma prensibinde dönen bir tabla üzerine hazneler bulunmaktadır. Tabla kendi eksenini etrafında dönerken, hazneler ise dönüş yönünün aksi yönünde dönerler. İki farklı yönlü merkez kaç kuvvetinin etkisi altında kalan bilyeler, bir birlerine ve haznenin duvarlarına çarparlar. Böylece arada kalan toza uygulanan darbe gerilmeleri ile öğütme işlemi gerçekleşmiş olur. Çalışmada kullanılan Fritsch Pulverisette P7 marka öğütme değirmeninin kapları sertleştirilmiş çelikten imal edilmiştir. Bu cihazda öğütme sırasında kullanılan bilyelerin malzemesi ise 100 Cr 4’ dür. Deneylerde 8 mm çaplı serleştirilmiş çelik malzemeden imal edilmiş bilyeler kullanılmıştır.

Öğütme işlemlerinin devamında, elde edilen tozlara ikinci adım olarak tavlama uygulanmıştır. Tavlama deneyleri sistemde bulunan 1800°C' e kadar çıkabilen Proterm marka atmosfer kontrollü bir tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrolü fırının merkezine yerleştirilen termokupullar vasıtası ile yapılmaktadır.

Elde edilen tozların karakterizasyonu için bölümümüzde bulunan XRD cihazı ve üniversitemizde bulunan HR-TEM cihazı kullanılmıştır. Öğütme işleminin ve tavlama deneylerinin ardından elde edilen tozlar üzerinde, Bruker marka XRD cihazlarıyla incelemeler yapılmıştır. Bu cihazda $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å) ışınması kullanılmıştır. Tavlama sonrasında toz numuneler üzerinde Jeol JEM 2100F markalı cihazla 200 kV gerilim altında HR-TEM incelemeleri yapılmıştır. HR-TEM cihazı, 50X-1,500,000X büyütme aralığı ve EDS dedektörü, Schottky alan emisyonu kaynağı, 0.19 nm nokta çözünürlüğü, 0.14 çizgi çözünürlüğü özelliklerine sahiptir. HR-TEM incelemeleri öncesinde epandur içerisindeki 1mg numune toz üzerine %99 saflıkta etanol eklenmiş ve karıştırıcı ile 30 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon 300 mesh'lik karbon kaplı bakır elek (Holey Carbon Grid) üzerine damlatıldıktan sonra bu elekler vakum altında 24 saat kurumaya bırakılmıştır.

2.2 Bor Nitrür Nano Tüplerin Üretim İşlemleri

BNNT üretimi için çalışmada iki adımdan oluşan yüksek enerjili bilyeli öğütme ve tavlama metodu kullanılmıştır. İlk adımda yapılan öğütme işlemi süresince BNNT gözlenmemektedir. Öğütme işleminin ardından yapılan tavlama işlemi sonunda nanotüplerin oluştuğu bilinmektedir [4,5,7,12]. BNNT'lerin oluşabilmesi için tavlama işlemi yapılmalıdır. Bununla birlikte tavlama sırasında nanotüplerin oluşabilmesi için öğütme sırasında çekirdek yapıların oluşması gerekmektedir. Yalnızca tavlama işlemi yapılarak nanotüp oluşturmak için h-BN'ün 2000°C' in üzerine ısıtılması gereklidir. Öğütme işlemi sayesinde serbest bor ve azot içeren çekirdek yapılar oluşmakta ve uygulanan tavlama ile serbest haldeki çekirdek yapılar bor nitrür nanotüpleri meydana getirmektedir [7,33,83,84].

Deneylerde a-B ve h-BN iki farklı başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. a-B kristal yapıdaki bora göre daha reaktif olması ve dolayısıyla öğütme işlemine daha çabuk, daha iyi cevap vereceğinin düşünülmesi sebebiyle seçilmiştir. Ayrıca tozun öğütülerek nano boyuta inmesi de amorf başlangıç malzemesinin reaktivitesini daha da arttırmaktadır. h-BN tozu

gerek kristalin yapısı ve gerekse sergilediği diğer özellikler bakımından grafit tozu ile (KNT'lerin elde edilmesini sağlayan) çok benzer özellikler göstermektedir.

Deney işlemlerinde öğütme kaplarından birine Amorf Bor tozu (a-B) diğerine hegzagonal Bor Nitrür tozu (h-BN) yüklenmiştir. Bilye /toz oranı öğütme deneyleri için oldukça önemli bir parametredir. Kullanılan bilye çapı değirmen kabının büyüklüğüne, başlangıç tozlarının yapısına, bilye sayısına bağlı olarak tercih edilmektedir. Bu değişkenler dikkate alınarak bilye çapı 8 mm olarak tespit edilmiş ve bütün deneylerde aynı çaplı bilyeler kullanılmıştır. İdeal bilye/toz oranını tespit etmek için 16/1,32/1,64/1 gibi üç farklı bilye/toz oranları kullanılarak öğütme deneyleri yapılmıştır. Bilyeler her deney öncesinden imalattan kaynaklanan ve öğütme işlemi için sakıncalı olan yüzey kirliliğinin olmaması için temizlenip kurutulmuşlardır. Öğütme işlemlerinde önemli olan bir diğer parametre de öğütme devridir. Öğütme devrinin arttırılması öğütme süresini kısaltmaktadır. Hem öğütme devrinin nanotüp üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla hem de zaman ve enerji tasarrufu amacıyla farklı öğütme devirleri kullanılarak deneyler yapılmıştır. Kullandığımız değirmen tipi göz önüne alınarak öğütme devri 450 ve 850 devir olarak seçilmiştir.

Farklı öğütme devri ve bilye/toz oranları kullanılarak ideal öğütme süresi tespit edilmiştir. Öğütme devri ve bilye/toz oranı parametreleri değiştirilerek 4,5,6,7 saat gibi uzun sürelerde ve 15,30,60,120 dk. gibi kısa süreler bir dizi öğütme deneyleri yapılmıştır.

Oksidasyonu önlemek ve öğütme süresince nitritleme reaksiyonun sağlanabilmesi için amonyak ve azot gazları kullanılmıştır. Deneyin başlangıcında değirmen kapları deney süresince kullanılacak olan nitritleyici gazlardan amonyak veya azot gazı ile birkaç kez temizlenmiştir. Öğütme deneyleri hem amonyak gazı hem de azot gazı atmosferi altında farklı öğütme süreleri boyunca gerçekleştirilmiştir. Gazlar öğütme kabı içerisine 200 kPa'lık ilk basınçla doldurulmuştur. Öğütme işlemleri sırasında öğütme kapları fazla ısınmaması için 15 dakika öğütme, 30 dakika bekleme şeklinde değirmen çalıştırılmıştır.

Öğütme işlemi sırasında bilye darbelerinin etkisi ile toza verilen enerjiden ötürü bağlarda kırılmalar meydana gelmekte ve tozların oksijene olan ilgileri önemli ölçüde artmaktadır. Hedeflenen her bir öğütme süresine ulaşıldığında, koruyucu gaz içeren ortamda öğütme kabı içinden bir miktar numune alınarak XRD analizi incelemeleri için ayrılmıştır. Kalan tozlar katalizör ilavesinin ardından yine koruyucu ortam içerisinde kayıklara alınarak ısıtma işlemi için alümina tüp fırın içerisine yerleştirilmiştir.

BNNT'lerin oluşumunun gerçekleşmesi için toz içerisinde katalizör görevi gören yapılar ihtiyacı vardır. BNNT'lerin oluştuğu tavlama işleminden önce yapıya katalizör ilavesi

yapılmıştır. Deneyler sırasında iki farklı tip katalizör kullanılmıştır. Birinci tip katalizör, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 gr) olup bu kimyasal dimetilformmamiit (5 ml) içerisinde çözülerek kimyasalın yapısında bulunan Fe partiküllerin serbest hale geçmesi sağlanmıştır ve koruyucu atmosfer altında oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elde edilen çözelti öğütülmüş a-B ve h-BN tozlarına ilave edilerek karıştırılmış ve bu karışıma daha sonra tavlama işlemi uygulanmıştır. Deneyler sırasında kullanılan diğer tip katalizör türü ise nano boyutlu olarak üretilen Fe tozudur. Katalizör üretimi için, % 99,9 saflıkta ve 30 μm boyutundaki demir tozları Fritsch Pulverisette 7 cihazda 3 saat öğütülmüştür. Nano boyuta inen ve aktif hale gelen demir tozunun amorf yapıya katılır katılmaz demir borüre dönüşümünün engellenmesi için 200 °C 30 dakika tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen tozları karakterize etmek için Jeol JEM 2100F markalı cihazla 200 kV gerilim altında HR-TEM incelemeleri yapılmıştır. Elde edilen nano boyutlu demir tozu öğütmenin son aşamasında atomca farklı oranlarda (%1,%2,%4) öğütme kaplarına ilave edilerek öğütme işlemi(toplam öğütme zamanının 1/5 zaman) tamamlanmıştır. Böylece nano demir tozları bor ve bor nitrür tozları ile homojen olarak karışmış ve ardından elde edilmiş olan karışım tozlarına tavlama işlemi uygulanmıştır.

Tavlama işlemi sırasında nanotüp oluşumuna etkili olan parametreler tavlama sıcaklığı, tavlama süresi ve ortamıdır. Her üç parametreninde etkisini görebilmek için farklı sıcaklık süre ve ortam her iki başlangıç malzemesi için denenmiştir. Sıcaklık olarak 1100, 1300, 1500°C, süre olarak 2,4,6 saat, ortam olarak N_2 , Ar, NH_3 , $\text{Ar}+\text{NH}_3$, N_2+NH_3 gazları seçilmiştir. Fırına verilen bu gazların akış hızları sırasıyla 0.3 lt/dk,0.3lt/dk,0,5lt/dk ‘dir. Gaz karışımlarının akış hızı ise, akış hızları ise $\text{Ar}+\text{NH}_3$ gaz karışımı için 0,2+0,5 lt/dk ve N_2+NH_3 gaz karışımı için ise 0,2+0,4 lt/dk olarak belirlenmiştir. Belirlenen öğütme ve tavlama şartları Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Belirlenen öğütme ve ısıtma parametreleri

Öğütme				Tavlama			Üretim parametreleri
Başlangıç malzemesi	Öğütme atmosferi	Öğütme süresi	Katalizör	Isıl işlem atmosferi	Isıl işlem sıcaklığı	Isıl işlem süresi	
a-B ve h-BN	Tablo 3.1’de verilmiştir		%2 Fe(at)	NH ₃ +Ar	1300°C	2h	Öğütme işleminde çalışma devri ve bilye/toz oranı tespiti
a-B ve h-BN	N ₂	15,30,45, 60,120, dk	%2 Fe(at)	NH ₃ +Ar	1300°C	2h	İdeal öğütme süresinin tespiti
a-B ve h-BN	NH ₃ -N ₂	2-3-4-5 h	%2 Fe (at)	NH ₃ +Ar	1300°C	2h	Öğütme atmosferinin tespiti
a-B ve h-BN	N ₂	2h	%2 Fe(at) - 0,5gr FeCl ₃ +6H ₂ O	NH ₃ +Ar	1300°C	2h	Farklı katalizör kullanımının tüp oluşumuna etkisi
a-B ve h-BN	N ₂	2h	%1-%4 Fe (at) Farklı boyut dağılımlı-elenmiş	NH ₃ +Ar	1300°C	2h	Katalizör boyutunun ,miktarının tüp oluşumuna etkisi
a-B ve h-BN	N ₂	2h	%4 Fe (at)	NH ₃ -N ₂ -Ar- NH ₃ +N ₂ - NH ₃ +Ar	1300°C	2h	Tavlama işleminde, farklı tavlama atmosferlerinin etkisi
a-B ve h-BN	N ₂	2h	%4Fe (at)	NH ₃ +N ₂ NH ₃ +Ar	1100°C- 1300°C- 1500°C	2h	Tavlama işleminde tavlama sıcaklığının etkisi
a-B ve h-BN	N ₂	2h	%4Fe (at)	NH ₃ +N ₂ NH ₃ +Ar	1300°C	2h-4h-6h	Tavlama işleminde tavlama süresinin etkisi

3. DENEY SONUÇLARI

3.1. Öğütme Parametreleri Sonuçları

Öğütme devri ve bilye toz oranı değişimi Tablo 3.1’de verilmiştir.

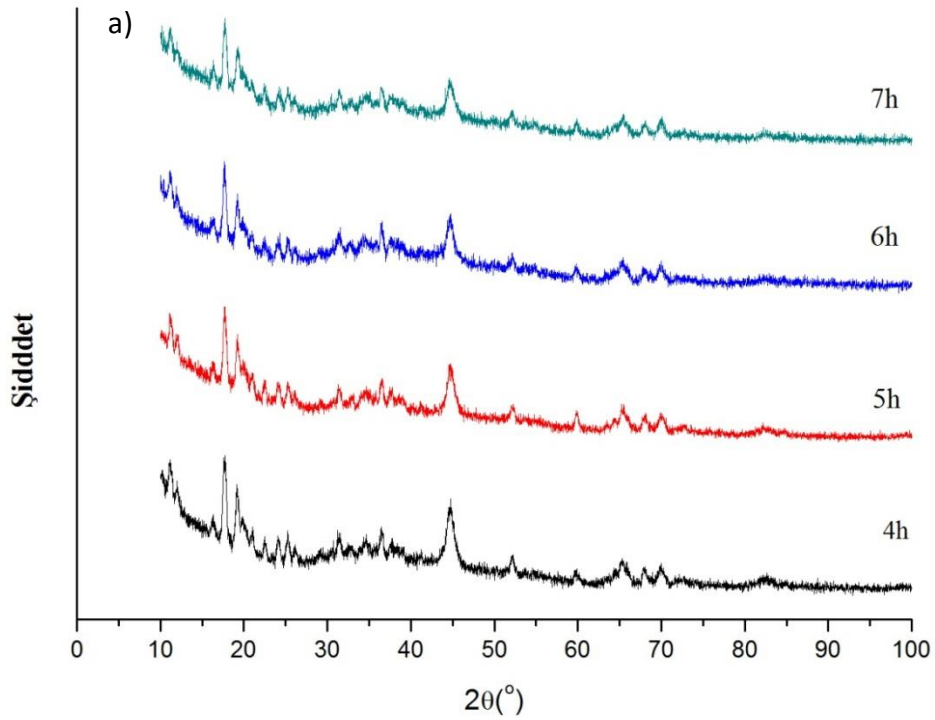
Tablo 3.1. Belirlenen Bilye/toz oranı ve öğütme devri

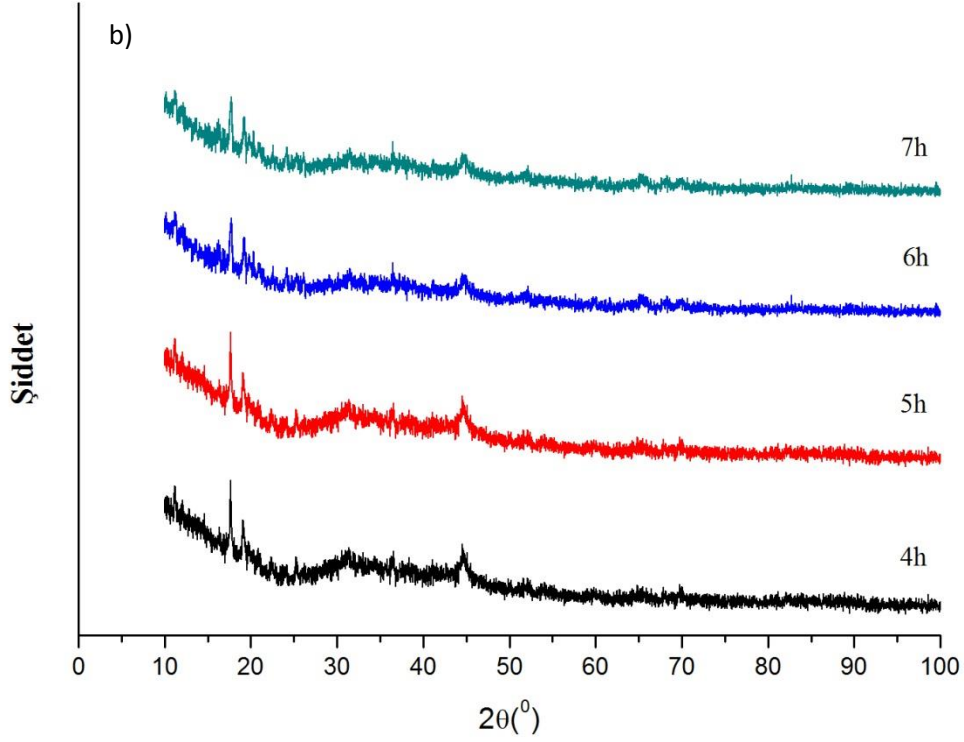
Başlangıç Malzemesi	Bilye /Toz oranı	Bilye çapı (mm)	Devir/dk	Süre (h)	Atmosfer
Amorf Bor	16/1	8	850	4,5,6,7	N ₂
	32/1	8	850-450	4,5,6,7	N ₂
	64/1	8	850-450	4,5,6,7	N ₂
Hegzagonal Bor Nitrür	16/1	8	850	4,5,6,7	N ₂
	32/1	8	850-450	4,5,6,7	N ₂
	64/1	8	850-450	4,5,6,7	N ₂

3.1.1 450 Devirde Yapılan Deneyler

Tablo 3.1’de verilen 450 devirde yapılan deneyler sonucunda numunelerin XRD incelemeleri gerçekleştirilmiş ve nano tüp oluşumunu tespit etmek için tavlama sonrası XRD ve TEM analizlerine bakılmıştır. Şekil 3.1’de farklı bilye/toz oranlarında öğütülmüş amorf bor numunelerin XRD analizleri verilmiştir. 32/1 bilye/toz oranında öğütülen numunenin XRD analizinde (Şekil 3.1.a) yaklaşık 45°’de pik görülmektedir. Bu pikin oluşum sebebi, öğütme işlemi sırasında öğütme kabının ve bilyelerin aşınması ile yapıya Fe partiküllerinin karışması ve öğütme süresinin artması ile birlikte yapıda bulunan Fe ‘in

bir kısmı bor ile reaksiyona girerek FeB'e dönüşmesidir. XRD analiz sonuçlarına göre 32/1 bilye/toz oranı için yaklaşık 45°'de Fe+FeB pikinin öğütme süresi arttıkça, pik şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir. Şekil 3.1.a incelendiğinde 4 saat öğütme işleminin ardından yapıda BN çekirdekleri de oluşmaya başlamıştır. BN çekirdek pikleri 51°, 60°, 65°, 68° ve 70°'de düşük şiddetli piklerdir. Öğütme süresindeki artış bu piklerin şiddetinde çok az bir değişime sebep olmuştur. Yani 4 saat ve 7 saat öğütme sonunda BN çekirdekleri açısından ciddi bir değişim olmamıştır.





Şekil 3.1. 450 devirde N₂ atmosferinde öğütülen a-B numuların a) 32/1 bilye/toz oranı için, b) 64/1 bilye/toz oranı için XRD sonuçları

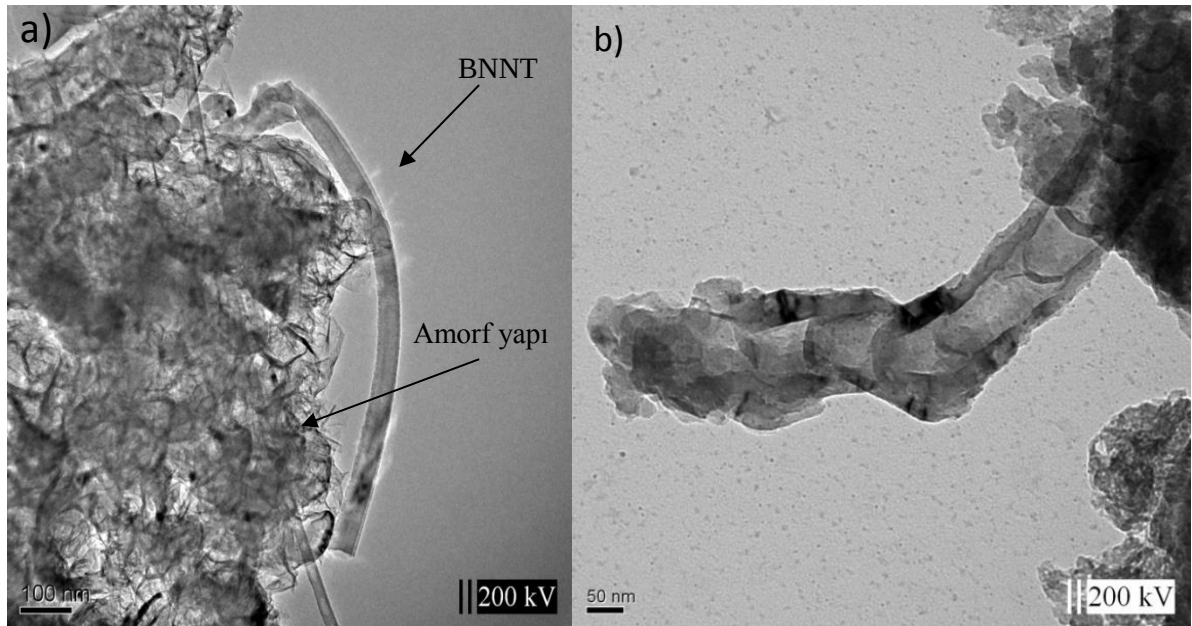
Şekil 3.1.b’de ki XRD sonuçları incelendiğinde 32/1 bilye/toz oranında görülen 45°’deki Fe+FeB kontaminasyon pikleri 64/1 bilye/toz oranında da görülmektedir. Ancak pik şiddetleri daha düşüktür. Bu sonuç öğütme şiddetinin 64/1 bilye/toz oranında daha düşük olduğunu gösterir. Ayrıca 51°, 65° ve 70°’deki BN çekirdek pikleri 6 saat öğütme işlemi sonunda oluşmaya başlamış, 7 saat öğütmenin ardından ise 32/1 oranında öğütülmüş numunedeki piklerin şiddetlerine ulaşamamıştır. Bu durum 32/1 bilye/toz oranında yapılan öğütme işleminin 64/1 bilye/toz oranında yapılan öğütme işlemene göre daha efektif bir öğütme sağladığının bir başka göstergesidir.

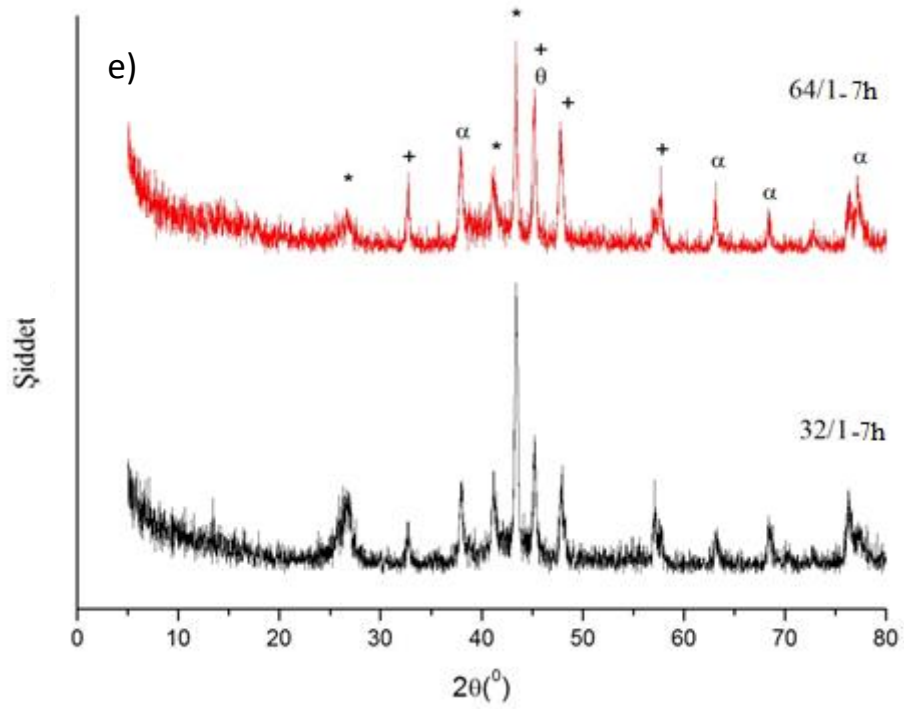
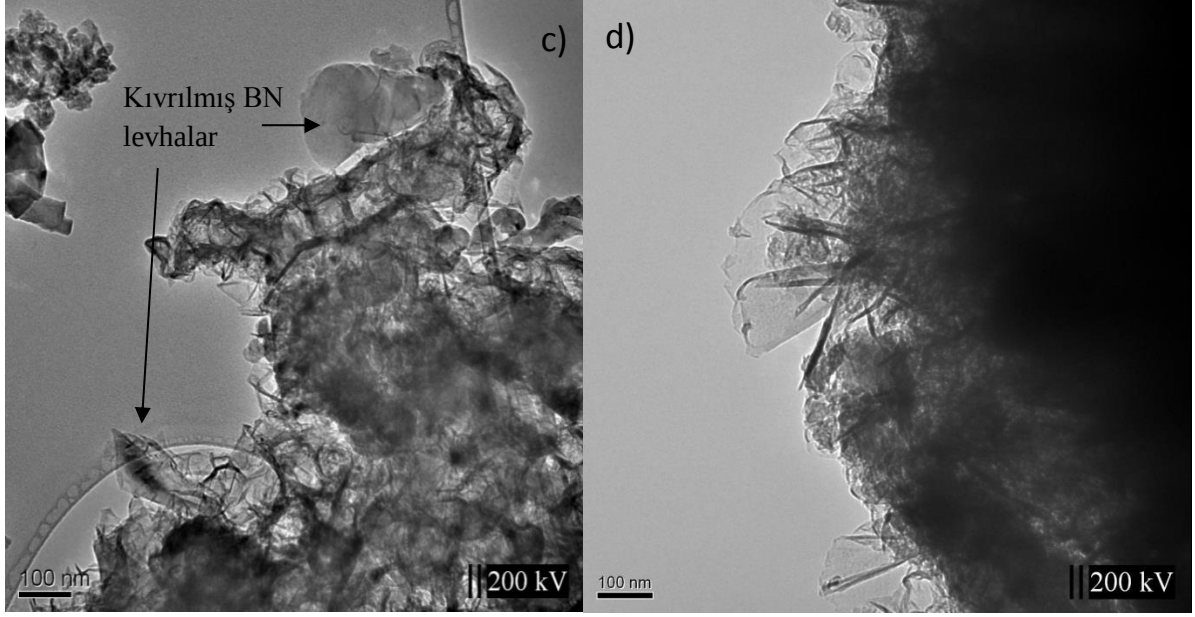
Bilye/toz oranının artması ile öğütme şiddetinin artması beklenen bir sonuçtur. Ancak deneyler sırasında kullanılan öğütme kabı 40 ml hacminde olması 64/1 bilye/toz oranında yapılan öğütme işleminde değirmen kabının en üst seviyede bilyelerle dolu bir şekilde çalışmasına sebep olmuştur. Bundan dolayı öğütme esnasında bilyeler kap içerisinde birbirine engel olacakları için etkin bir öğütme gerçekleştirilemediği düşünülmektedir. Bunun sonucu olarak bilyelerde daha yüksek seviyelerde aşınma meydana gelmesi

beklenmesine karşın aşınma miktarı 32/1 oranında yapılan öğütme işleminin altında kalmıştır.

Şekil 3.2’de 450 devirde, 7 saat N₂ atmosferinde öğütülmüş, öğütmenin son aşamasında tozlara %2 oranında katalizör katılmış (üretilen nano Fe tozları) ve NH₃+Ar (0,5+0,2 lt/dk, akış hızı) atmosferinde 1300°C’de 2 saat tavllanmış numunenin TEM görüntüleri verilmiştir. Buna göre Şekil 3.2.a’da 32/1 bilye/toz oranı için verilen TEM görüntüsünde oluşan BNNT yapısı amorf topakların kenarlarından katalizörsüz büyüme göstermiştir. Bu büyüme tipi bazı araştırmacılar tarafından da tespit edilmiştir [7,33,84,86,87,88]. Şekil 3.2.b’de aynı şartlarda üretilmiş yapıdan alınan TEM görüntüsünde ise bambu yapılı BNNT görülmektedir. Bu morfolojideki tüp yapısının katalizörlü büyüme gösterdiği bilinmektedir [7,12,95,115]. TEM görüntüleri ışığında 32/1 bilye/toz oranında oluşan nano tüp miktarının yetersiz olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, oluşan tüplerin kristallikleri iyi değildir ve yeterli uzunluğa sahip değildir.

Şekil 3.2.c’de 64/1 bilye /toz oranı için verilen TEM görüntüsünde ise BN levhaların dönerek tüp şeklini almaya çalıştığı, ama dönüşümü tamamlayamadığı görülmektedir [89,90]. Aynı durum Şekil 3.2.d’de verilen 64/1 bilye/toz oranı için verilen diğer bir TEM görüntüsünde de görülmektedir. Bu durum amorf yapının dönüşümü için gerekli enerjinin bu devirde sağlanmadığını göstermektedir.





Şekil 3.2. 7 saat N_2 atmosferinde 450 devirde öğütülüp ve öğütmenin son aşamasında %2 katalizör eklenmiş, $1300^\circ C$ 'de NH_3+Ar atmosferinde tavllanmış a-B'li numunenin a-b) 32/1 bilye/toz oranı için,c-d) 64/1 bilye/toz oranı için TEM görüntüsü e) tavlama işlemi sonrası XRD analizi. *:h-BN, +:FeB , α : Fe_4N , θ : α -Fe

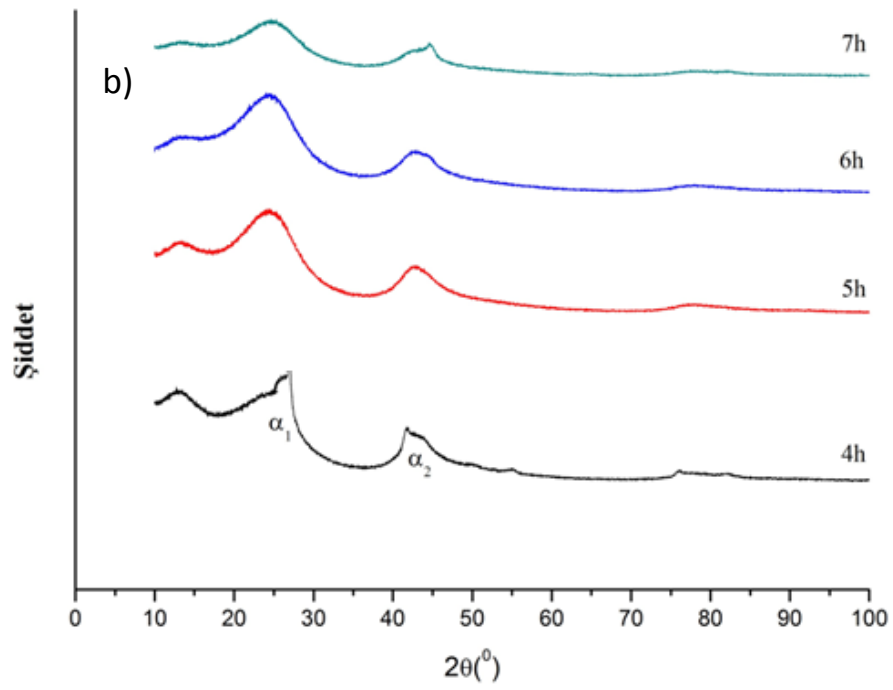
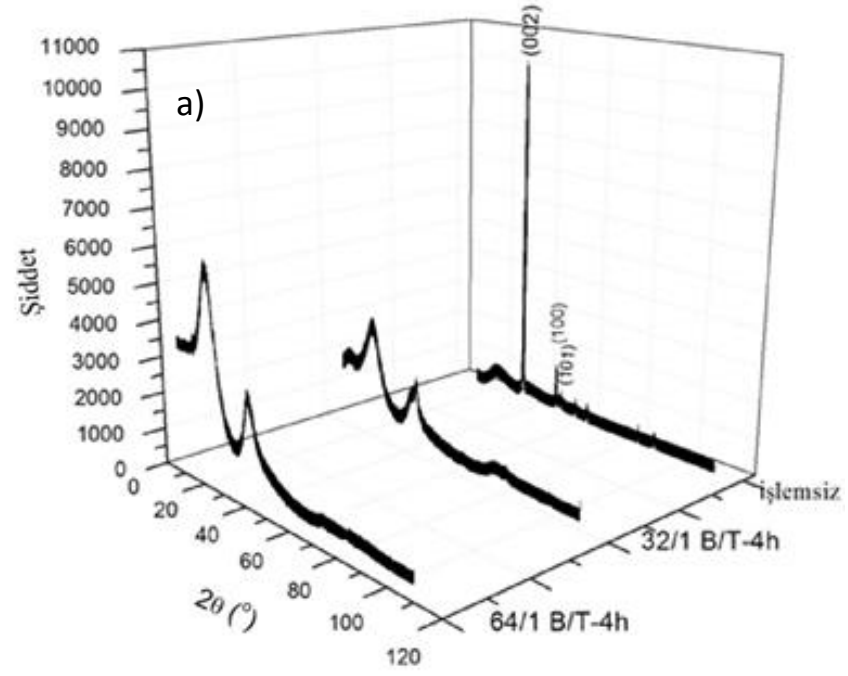
Şekil 3.2.e'de a-B numunelerin tavlama sonunda XRD analizleri 32/1,64/1 bilye/toz oranları için verilmiştir. XRD analizine göre $26,7^\circ$ 'de (002) h-BN ile ilişkili h-BNNT pikinin şiddeti 32/1 bilye/ toz oranlı numunede daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca diğer h-BN karakteristik

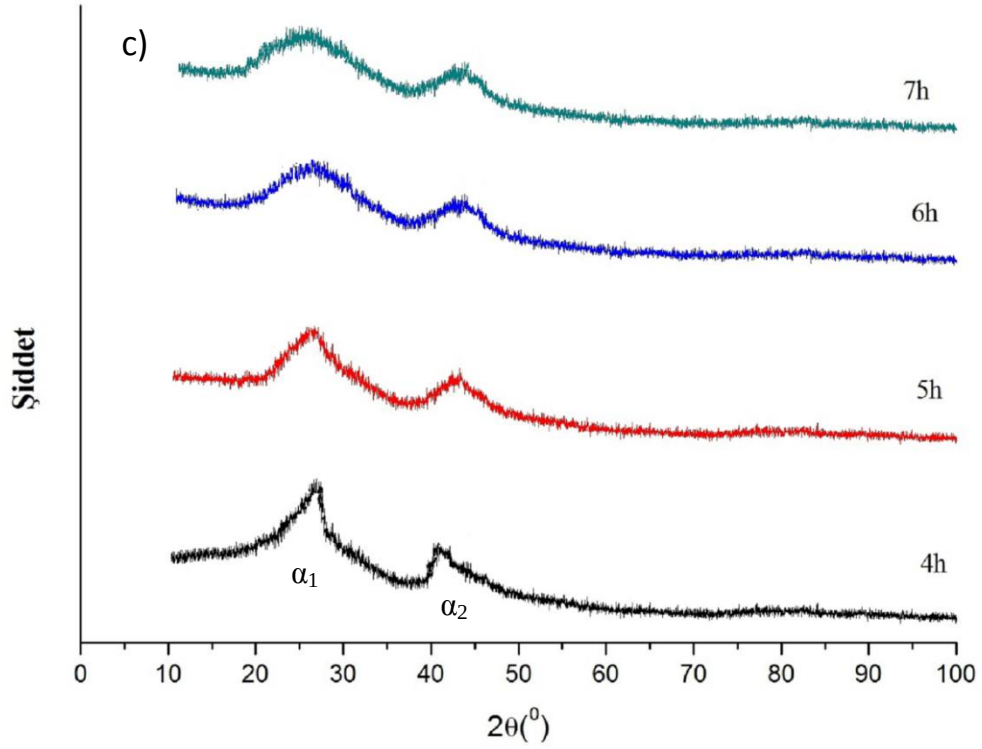
pikleri 41° (100) ve 43,8° (101)'de görülmektedir. Ek olarak XRD analizlerinde Fe+FeB pikleri (32°,45°,48°,58°,77°) ve Fe₄N pikleri (37°,62°,68°) tespit edilmiştir.

Bu sonuçlardan yola çıkarak a-B numuneler için 450 devir de çok uzun sürelerde yapılacak öğütme işlemi BNNT miktarında artışlara sebep olacağı düşünülmektedir. Ancak öğütme süresi yerine öğütme devrini yükseltmek gerek enerji gerekse süre tasarrufu açısından daha etkin sonuçlar ortaya çıkaracağı sanılmaktadır.

Şekil 3.3.'de h-BN numune için 450 devirde farklı öğütme sürelerinde XRD sonuçları görülmektedir. Şekil 8.3.a'de verilmiş olan işlem görmemiş h-BN 'e ait 26,7°de karakteristik (002) pikin şiddeti (10.000 cps) oldukça yüksektir. Aynı grafikte, 32/1 ve 64/1 bilye/toz oranları, 4 saat öğütme süresi sonunda XRD sonuçları görülmektedir. Her iki bilye toz oranı içinde 4 saatlik öğütme işleminin sonunda 26,7°de karakteristik (002) pikinin şiddetinde önemli bir azalma (50 kat) meydana gelmiştir. XRD analizi incelendiğinde BN'ün diğer karakteristik pikleri olan 41°(100), 43,8°de (101) piklerin 4 saat öğütme sonunda şiddetlerinin düştüğü görülmektedir. Bunun sonucu olarak tozlar kısmen amorflaşmaktadır. Yine bu grafikten öğütme şiddetinin 32/1 bilye/toz oranı için daha iyi olduğu görülmektedir.

Şekil 3.3.b'da 32/1 bilye/toz oranı için verilen XRD analizinde iki pik (α_1 , $2\theta=26^\circ$ pikin genişlemesi sonucu ve α_2 , $2\theta=41^\circ, 43^\circ$ 'deki pikin genişlemesi sonucu elde edilmiştir ve öğütülen tozlar turbostratik ve amorf yapının bir karışımıdır) görülmektedir. Öğütme süresi arttıkça bu piklerin şiddetleri daha da düşmektedir. Ayrıca 32/1 bilye/toz oranında 7 saat öğütme sonunda 45° Fe+FeB piki oluşmuştur.



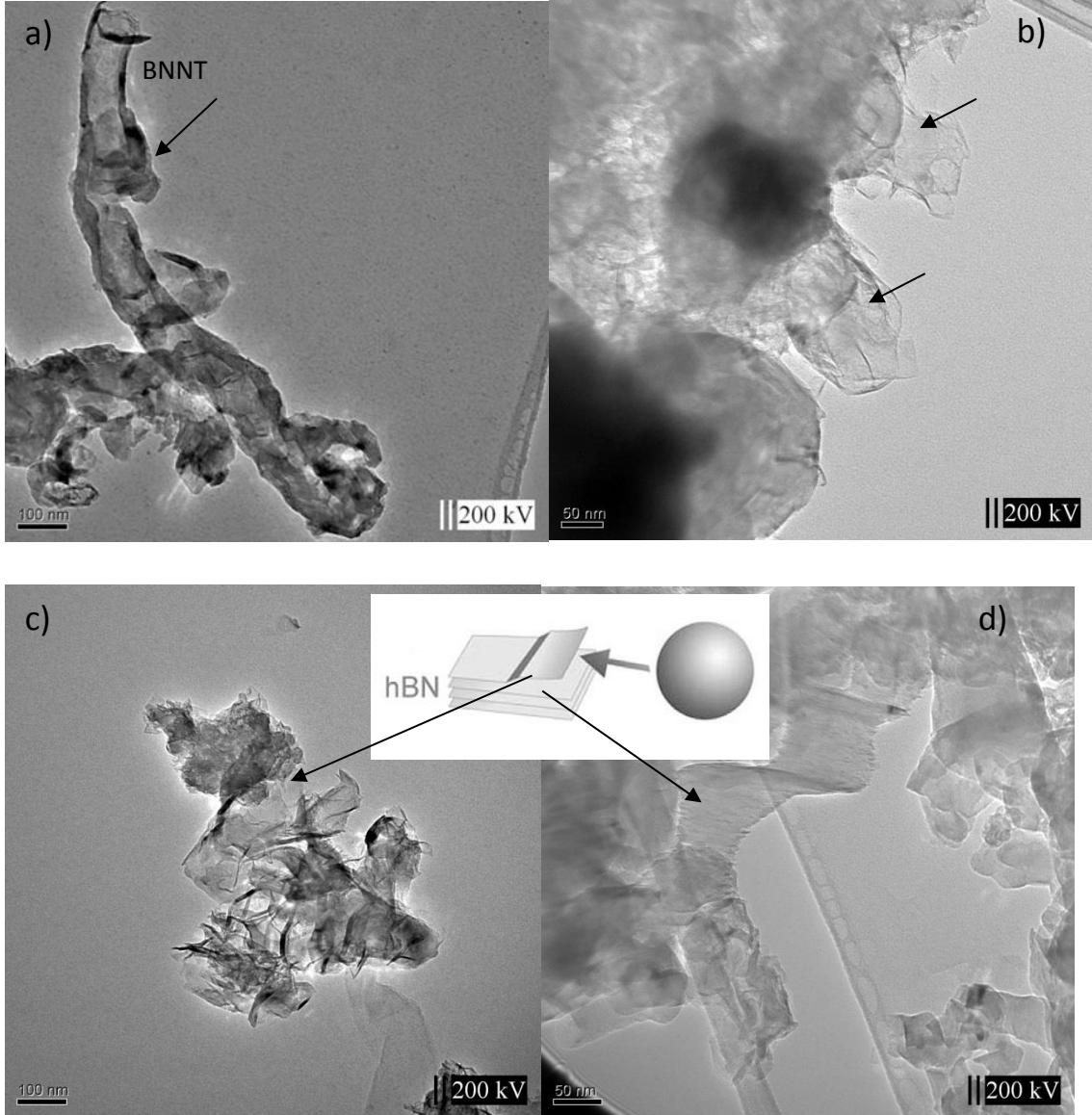


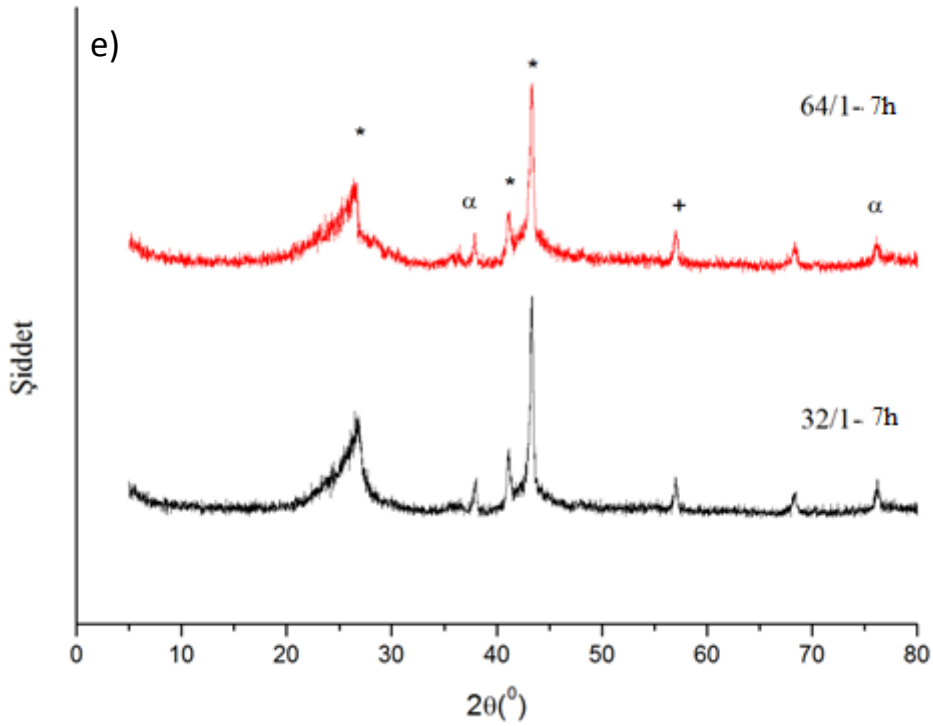
Şekil 3.3. 450 devirde öğütülen a) işlem görmemiş ve 32/1 ve 64/1 bilye/toz oranlarında 4 saat öğütülmüş h-BN numunelerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması, b) 32/1 bilye/toz oranı için, c) 64/1 bilye/toz oranı için XRD sonuçları (α_1 ve α_2 : amorf ve turbostratik yapı)

Şekil 3.3.c’de verilen 64/1 bilye toz oranı için XRD analizi sonucunda daha önce α_1 ve α_2 olarak tanımlanan iki zayıf pik görülmektedir. Tozlardaki amorflaşma öğütme süresi 4 saatten 7 saate çıktığında artmaktadır. Kontaminasyonlardan dolayı oluşan 45° ’deki Fe+FeB piki 7 saat öğütme sonunda bile görülmemektedir. Bu durum 64/1 bilye/toz oranında yapılan öğütme sırasında kontaminasyonun sınırlı ölçüde olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak 64/1’de 32/1 bilye/toz oranına göre, tozlardaki amorflaşma miktarının daha az olduğu görülmektedir. Öğütme etkinliği, 32/1 bilye toz oranında daha yüksektir.

Şekil.3.4’de 450 devir 7 saat N_2 atmosferinde öğütülmüş, öğütmenin son aşamasında tozlara %2 oranında katalizör katılmış (ürettiğimiz nano Fe tozları) ve NH_3+Ar atmosferinde $1300^\circ C$ ’de 2 saat tavlanmış h-BN numunenin TEM görüntüleri verilmiştir. Buna göre Şekil 3.4.a’da 32/1 bilye/toz oranı için verilen TEM görüntüsünde bambu tipli BNNT görülmektedir. Oluşan tüpün çapı 100 nm’nin üzerindedir ve kristallikleri iyi değildir.

Şekil 3.4.b’de aynı şartlarda üretilmiş numuneden alınan TEM görüntüsünde amorf tabakaların dönerek tüp oluşumunu sağlamaya çalıştığı görülmektedir. Şekil 3.4.c-d’de 64/1 bilye toz oranlı numunelerin TEM görüntülerinde nano tüp oluşumu görülmezken BN tabakalarının öğütmenin etkisi ile deformasyona uğradıkları görülmektedir [118]. Bu sonuçlar, 450 devir kullanıldığında h-BN tozlarında yeterli oranda tüpe dönüşümün sağlanmadığını göstermektedir.





Şekil 3.4. 7 saat N_2 atmosferinde 450 devirde öğütülüp ve öğütmenin son aşamasında %2 katalizör eklenmiş, $1300^\circ C$ 'de NH_3+Ar atmosferinde tavllanmış h-BN'li numunenin a-b) 32/1 bilye/toz oranı için,c-d) 64/1 bilye/toz oranı için TEM görüntüsü e) XRD analizi. *:h-BN, +:FeB , α : Fe_4N , θ : α -Fe

Şekil 3.4.e'de h-BN numunelerin tavlama sonunda XRD analizleri 32/1,64/1 bilye/toz oranları için verilmiştir. XRD analizine göre $26,7^\circ$ 'de (002) h-BN ile ilişkili h-BNNT pikinin şiddeti 32/1 ve 64/1 bilye/ toz oranlı numune için pik şiddetleri birbirine yakındır. Bunun sebebi öğütülmeden yapıda kalan h-BN tozlarının tavlama sonunda aynen yapısını korumasıdır. Bu sonuç ile 64/1 bilye/toz oranı için öğütme veriminin yeterli olmadığı doğrulanmaktadır. Ayrıca diğer h-BN karakteristik pikleri 41° (100) ve $43,8^\circ$ (101)'de görülmektedir. Ek olarak XRD analizlerinde Fe+FeB piki (58°) ve Fe_4N pikleri ($37^\circ, 70^\circ, 77^\circ$)'de görülmektedir.

450 devirde yapılan deneylerin sonucunda, istenilen BNNT yapılarına ulaşmak için çok uzun sürelerde öğütme yapılması gerektiği tespit edilmiştir. Uzun sürecek olan bu öğütme işlemleri nano tüp üretimi için ekonomik ve pratik olmadığına ve bu sebeple öğütme devrinin 850 devir seçilerek deneylere devam edilmesine karar verilmiştir.

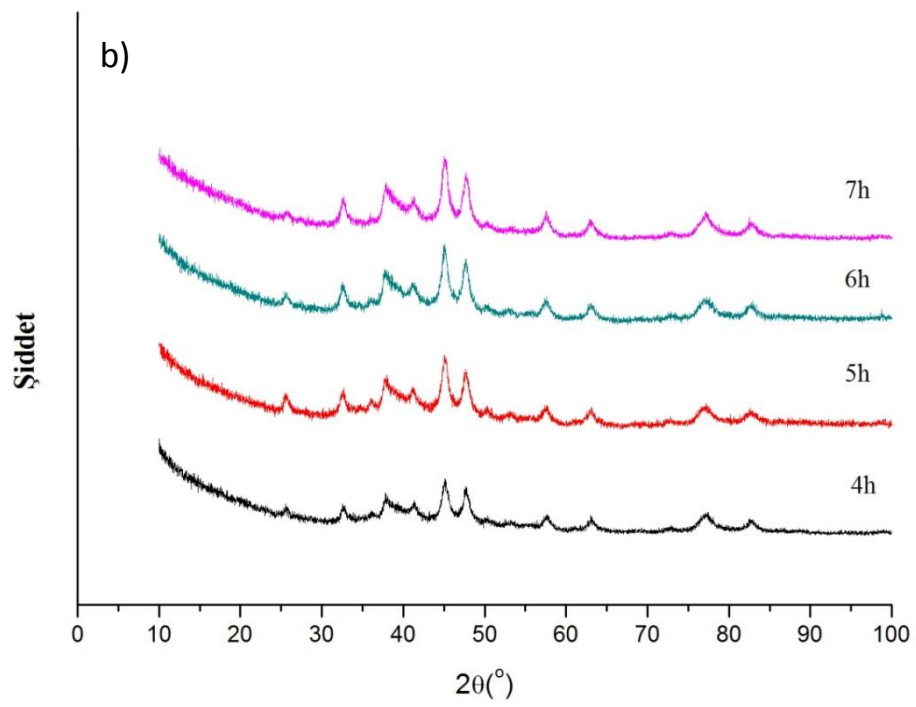
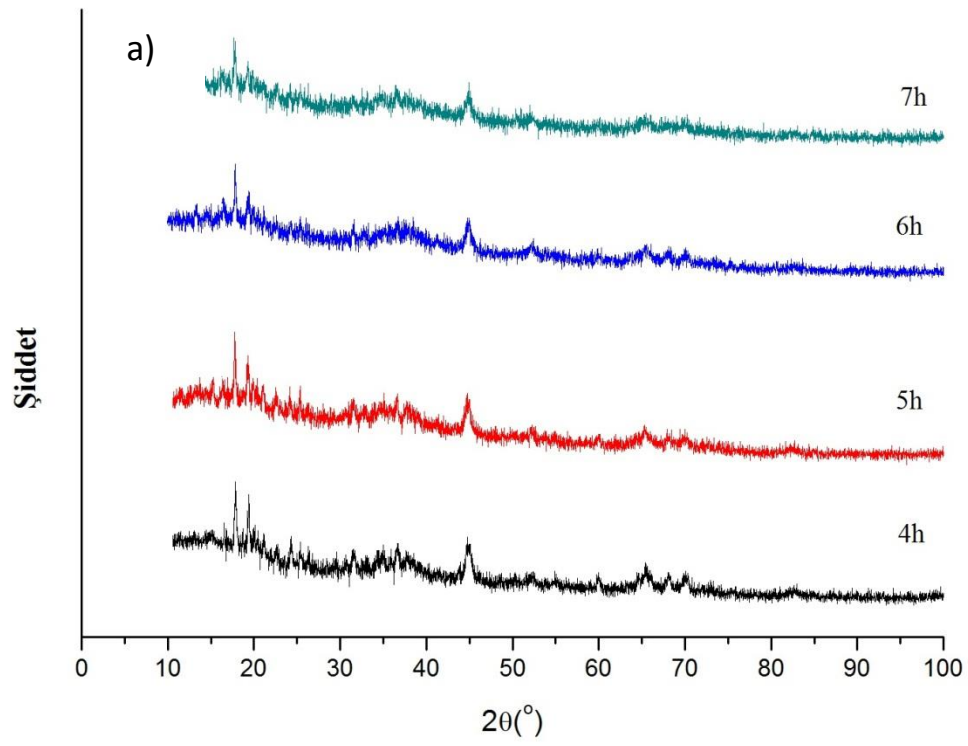
3.1.2 850 Devirde Yapılan Deneyler

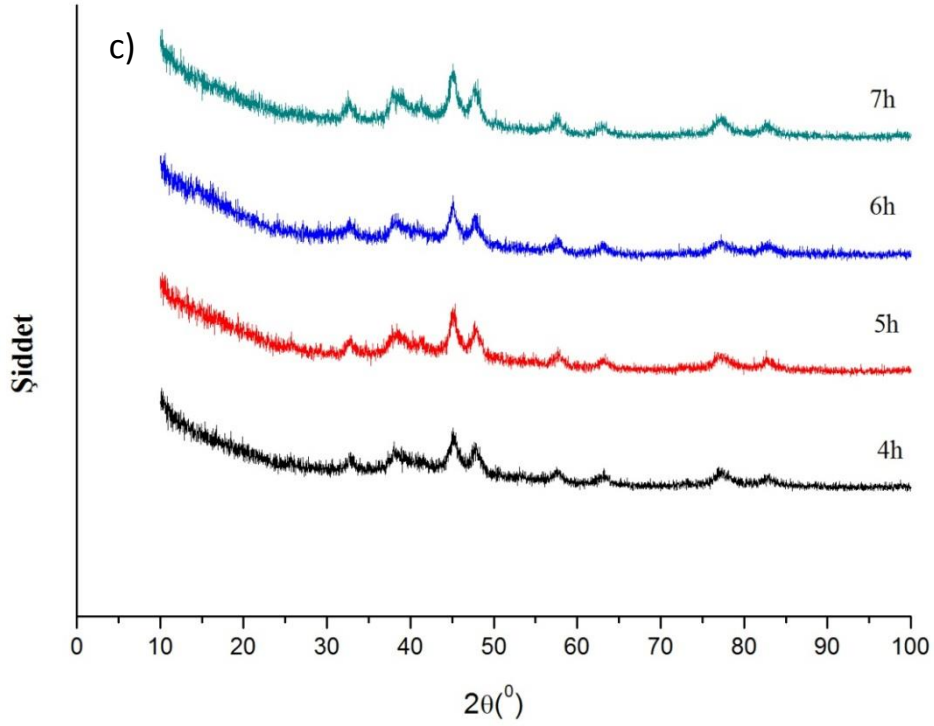
Tablo 3.1’de verilen 850 devirde yapılan deneyler sonunda numunelerin XRD ve tavlama sonundada TEM ve XRD incelemeleri gerçekleştirilmiştir. 850 devirde yapılan öğütme işleminde, öğütme şiddeti artacağı için 32/1 ve 64/1’e ek olarak 16/1 bilye/toz oranındada öğütme deneyleri yapılmıştır.

Şekil 3.5’de farklı bilye/toz oranlarında azot atmosferi altında 850 devirde öğütülen a-B numunelerin XRD analizleri verilmiştir. Şekil 3.5.a’da 16/1 bilye/toz oranı için verilen XRD analizine göre 4 saat öğütme işlemi sonunda BN çekirdekleri ($60^{\circ}, 66^{\circ}, 70^{\circ}$) oluşmuştur. Buna ek olarak 45° ’de Fe+FeB’un oluştuğu gözlenmiştir.

Şekil 3.5.b’de 32/1 bilye/toz oranındaki numuneler için XRD analizi sonucu 16/1 bilye/toz oranlı numunelerden daha iyi olduğu görülmektedir. 32/1 bilye/toz oranında 4 saat öğütme sonunda $26^{\circ}, 38^{\circ}, 41^{\circ}, 58^{\circ}, 64^{\circ}, 77^{\circ}, 83^{\circ}$ ’de BN çekirdekleri meydana gelmiştir ve 7 saat sonunda bu piklerde belirgin bir değişim olmamıştır. 45° ’de Fe+FeB’e ek olarak 32° ve 48° ’de de FeB piki görülmektedir. Bu durum kontaminasyonların arttığını göstermektedir.

Şekil 3.5.c’de 64/1 bilye/toz oranı için elde edilen XRD sonuçları verilmiş olup, bu sonuçlar 32/1 bilye/toz oranında elde edilen sonuçlara yakın çıkmıştır. Yani, $38^{\circ}, 41^{\circ}, 58^{\circ}, 64^{\circ}, 77^{\circ}, 83^{\circ}$ ’de BN çekirdekleri meydana gelmiştir. 45° ’deki Fe+FeB’ 32° ve 48° ’de FeB pikleri görülmektedir.

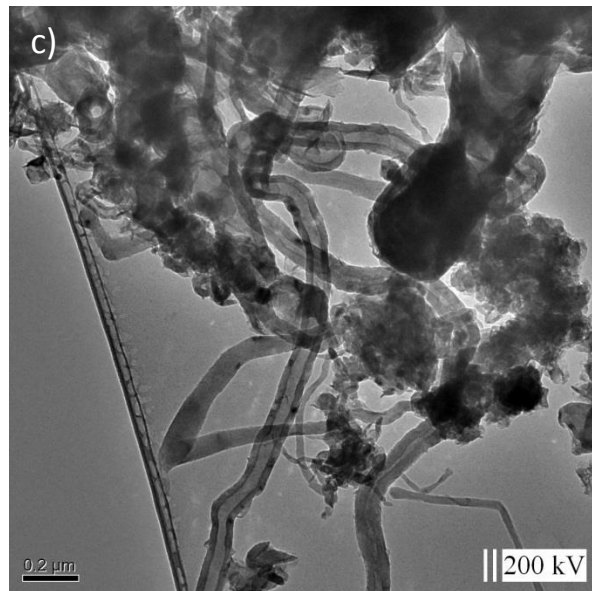
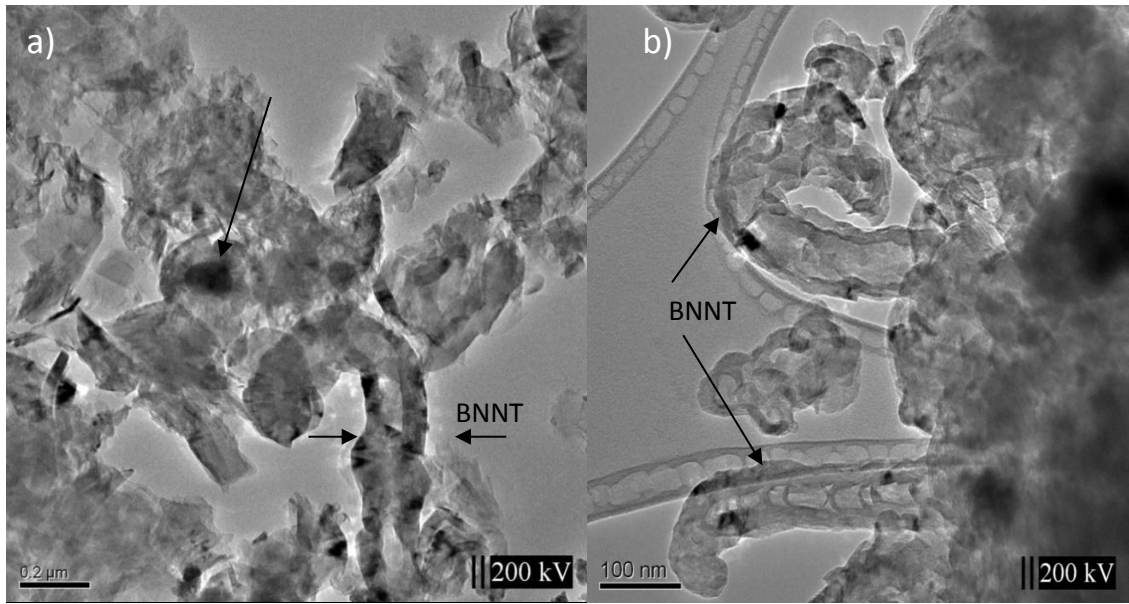


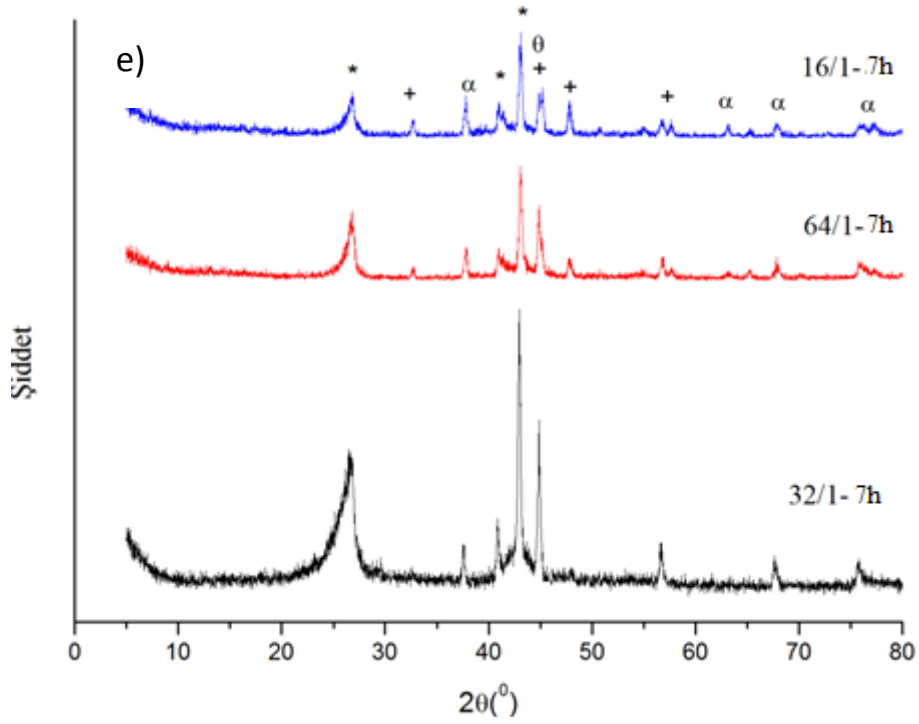
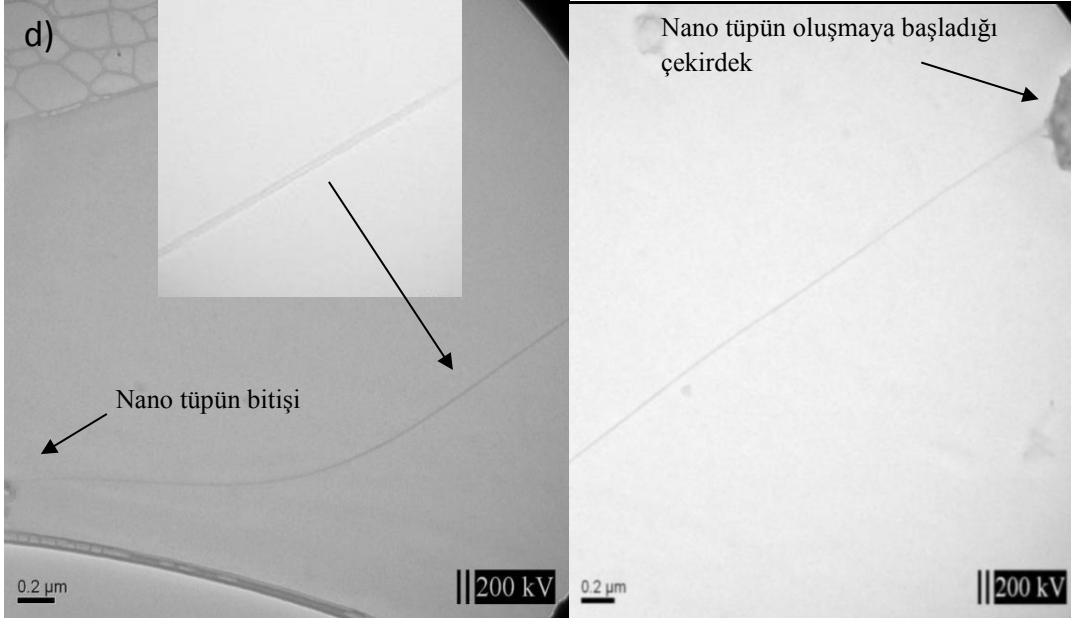


Şekil 3.5. 850 devirde öğütülen a-B numuların a) 16/1 bilye/toz oranı için b)32/1 bilye/toz oranı için,c) 64/1 bilye/toz oranı için XRD sonuçları

450 devirde olduğu gibi 850 devir içinde 32/1 bilye/toz oranında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Öğütme kontaminasyonlarının 850 devirde oldukça fazla olduğu ve öğütme şiddetinin arttığını göstermektedir. Bu durum hızlı amorflaşma sağlanması ve toza yüklenen enerji miktarında artış meydana getirmesi açısından oldukça olumludur. Çünkü sonraki tavlama işlemi için rekristalizasyon miktarı oldukça artacaktır [33].

Şekil 3.6'da 850 devirde her bilye/toz oranı için 7 saat N_2 atmosferinde öğütülmüş, tozlara öğütmenin son aşamasında (at) %2 katalizör eklemiş ve ardından $1300^\circ C$ 'de NH_3+Ar atmosferinde 2 saat süreyle tavllanmış a-B numunelerden alınan TEM görüntüleri verilmiştir.





Şekil 3.6: 7 saat N_2 atmosferinde 850 devirde öğütülüp ve öğütmenin son aşamasında %2 katalizör eklenmiş, $1300^\circ C$ 'de NH_3+Ar atmosferinde tavllanmış a-B'li numunenin a) 16/1 bilye/toz oranı için b) 64/1 bilye/toz oranı için c-d) 32/1 bilye/toz için TEM görüntüsü e) tavlama sonrası XRD analizi. *:h-BN, +:FeB, α : Fe_4N , θ : α -Fe

Şekil 3.6.a'da 16/1 bilye/toz oranında a-B numunenin TEM görüntüsünde çok sınırlı miktarda da olsa tüp oluşumu gerçekleşmiştir. Oluşan yapıya bakılarak öğütme sonunda

meydana gelmiş olan amorf BN yapının tavlama işlemiyle beraber kısmen yeniden kristalleştiği görülmektedir. Şekilde bambu tipli olarak büyümüş BNNT'nin çapı 100 nm'nin üzerinde olduğu görülmektedir. Oluşan nanotüp katalizörlü büyüme göstermiş ve katalizör partikülünün üretim işlemi sonunda yada TEM numunesi hazırlanma işlemleri sırasında tüp ucundan düştüğü tahmin edilmektedir. Tang D.M yaptığı bir çalışmada bu durumdan söz etmektedir [87]. TEM görüntüsünde tüp yapısının dışında etrafı BN kabuklarla çevrili katalizör partikülünde bulunmaktadır. Bu yapılar bazı araştırmacılar tarafından nano soğan olarak isimlendirilmektedir [89,90,91].

Şekil 3.6.b'deki 64/1 bilye/toz oranında, TEM görüntüsü verilmiştir. Bu TEM görüntüsünde bir çekirdek alan içerisinde oluşan BNNT'ler görülmektedir ve tüplerin çapları 70 nm civarı uzunluklarının ise birkaç yüz nm'dir. Ancak bambu morfolojide oluşan tüplerin düzgün şekilli (smooth) bir büyüme göstermediği görülmektedir. Bu sonuç, bilye sayısının artışının öğütme verimini düşürdüğü ve tüpe dönüşen serbest atom kaynaklarının etkinliğini azalttığını kanıtlamaktadır. Bundan dolayı tavlama sonunda tüpe dönüşen ürün miktarının düştüğü tahmin edilmektedir. Şekil 3.6.c'de 32/1 bilye/toz oranında a-B'li numuneden alınmış başka bir TEM görüntüsü verilmiştir ve BNNT'lerin yapıda yoğun bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Oluşan tüpler paralel çok duvarlı ve silindirik morfolojidedir. 32/1 bilye/toz oranı için verilen TEM analizleri etkin bir çekirdek alan oluşumunun tavlama sonrasında tüpe dönüşen ürün miktarını olumlu yönde etkilediğini göstermiştir. 850 devir, 32/1 bilye/toz oranında a-B numunelerde iyi sonuçların elde edildiği XRD ve TEM sonuçlarının her ikisinde de görülmüştür.

Şekil 3.6.d'de 32/1 bilye/toz oranlı a-B'li numunelerin TEM sonuçları görülmektedir. TEM görüntüsünden de görüldüğü gibi, yapıda birkaç μm uzunluğa sahip nanotüp oluşmuştur. Tüpün çapı 20 nm'in altındadır. Nano tüpler paralel çok duvarlı silindirik morfolojidedir [7]. Ayrıca 16/1 ve 64/1 bilye/toz oranında elde edilen tüplerle karşılaştırıldığında tüpün kristallliği oldukça yüksektir. Şekil 3.6.e'de a-B numunelerin tavlama sonunda XRD analizleri 16/1,32/1,64/1 bilye/toz oranları için verilmiştir. XRD analizine göre $26,7^\circ$ 'de (002) h-BN ile ilişkili h-BNNT pikinin şiddetleri, 32/1 bilye / toz oranlı numunelerde 16/1 ve 64/1 bilye/toz oranlı numunelere göre daha yüksektir. Bu XRD sonucu ile tavlama sonunda 32/1 bilye/toz oranlı numunelerde bor nitrür nanotüp oluşumunun daha iyi olduğu doğrulanmıştır.

Ayrıca diğer h-BN karakteristik pikleri 41° (100) ve $43,8^\circ$ (101)'de görülmektedir XRD analizlerinde Fe+FeB pikleri ($32^\circ, 45^\circ, 48^\circ, 58^\circ$) ve Fe_4N pikleri ($37^\circ, 64^\circ, 68^\circ, 77^\circ$)'de görülmektedir.

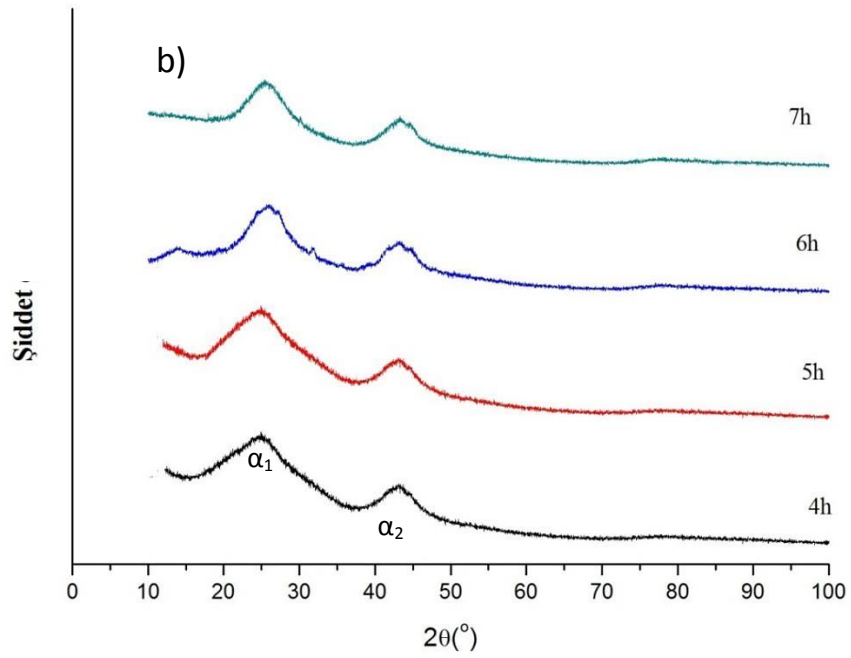
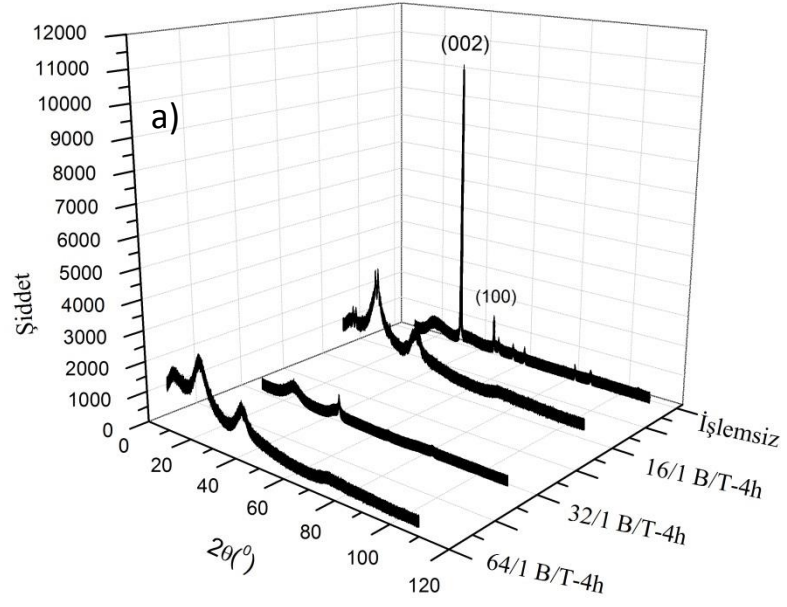
850 devir için h-BN tozlarının XRD analizi sonuçları Şekil 3.7'de verilmiştir. Şekil 3.7.a'da işlem görmemiş, 16/1 bilye/toz oranı- 4 saat, 32/1 bilye/toz oranı- 4 saat ve 64/1 bilye/toz oranı- 4 saat öğütme sonunda XRD sonuçları görülmektedir. XRD analizi incelendiğinde her bilye/toz oranı için h-BN'ün karakteristik pikleri olan $26,7^\circ$ 'de (002) ve 41° (100), $43,8^\circ$ 'de (101) piklerinin 4 saat öğütme sonunda şiddetlerinin düştüğü görülmektedir.

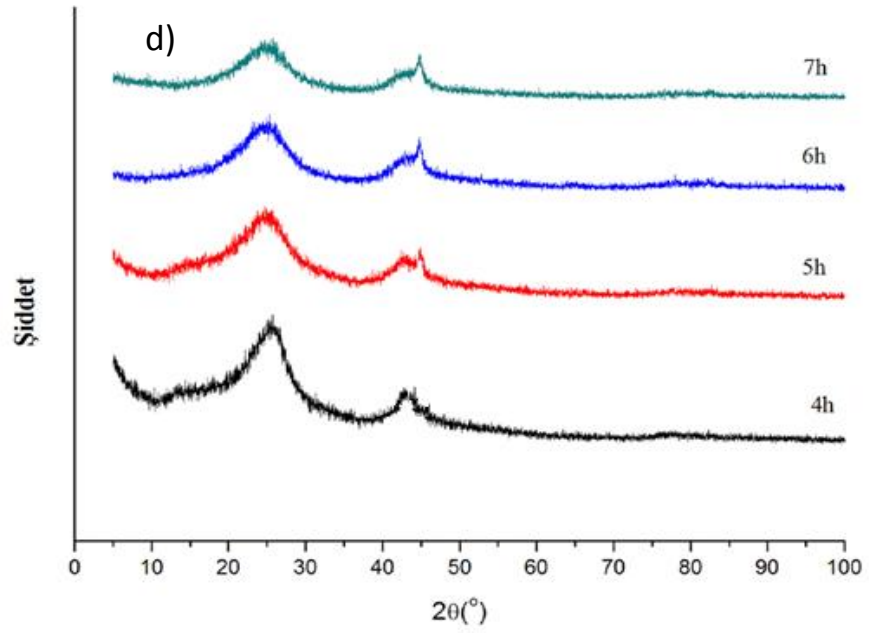
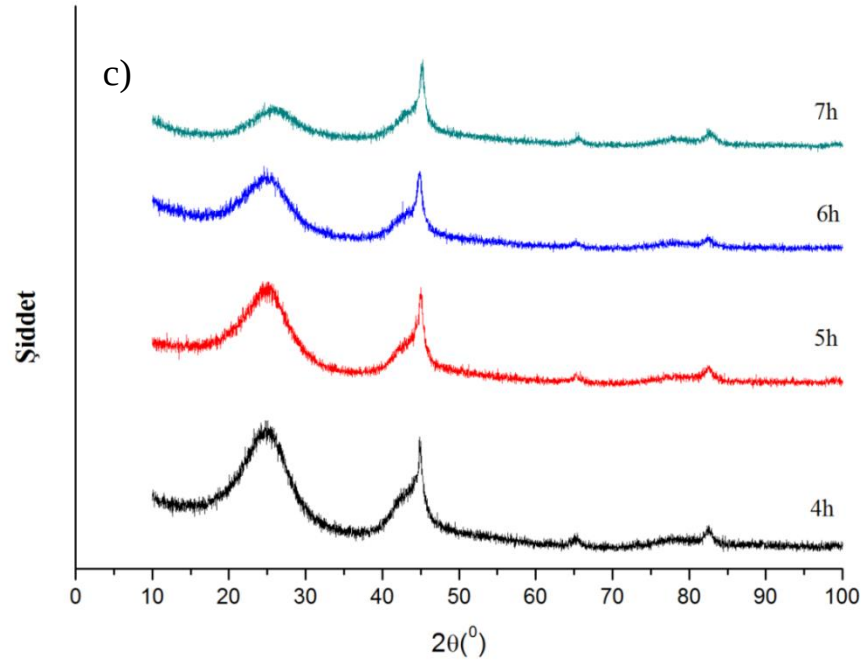
16/1 bilye/toz oranında h-BN numunenn öğütme işlemi sonunda elde edilen XRD analizi Şekil.3.7.b'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, 450 devirdede tanımlanan α_1 ve α_2 pikleri görülmektedir. 7 saat öğütme sonunda ise bu piklerin şiddeti düşmüştür. 6 ve 7 saat öğütme sürelerinde öğütme kontaminasyonlarının oluşmaya başladığı 45° Fe+FeB piklerinden anlaşılmaktadır.

Şekil 3.7.c'de 32/1 bilye/toz oranında α_1 ve α_2 piklerinin şiddetleri 4-7 saat öğütme süresince azaldığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde 4,5,6,7 saat öğütme süresinde Fe+FeB kontaminasyonu oluşmuştur. Ek olarak, 45° 'deki piklerin şiddeti, kontaminasyonların arttığına işaret etmektedir.

Şekil 3.7.d'de 64/1 bilye/toz oranında α_1 ve α_2 piklerinin şiddetleri öğütme süresi arttıkça kademeli olarak düşmektedir. Bununla birlikte, diğer öğütme şartlarında olduğu gibi Fe+FeB kontaminasyonları oluşmuştur ve bu kotaminasyonlar 32/1 bilye/toz oranlı numunelerinkine göre düşük şiddettedir.

Bu sonuçlardan yola çıkarak 64/1 bilye/toz oranlı numunelerde öğütme şiddeti (buna bağlı olarak öğütülen tozlarda amorflaşma) 16/1 bilye/toz oranlı numunelerden fazla, 32/1 bilye/toz oranlı numunelerden az olduğu tespit edilmiştir. 450 devirde olduğu gibi 850 devir içinde 32/1 bilye/toz oranında öğütme etkinliğinin daha iyi olduğu belirlenmiştir.





Şekil 3.7 850 devirde a) işlem görmemiş ve 16/1, 32/1 ve 64/1 bilye/toz oranlarında 4 saat öğütülmüş h-BN numunelerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması, b) 16/1 bilye/toz oranı için c) 32/1 bilye/toz oranı için, d) 64/1 bilye/toz oranı için XRD sonuçları

h-BN tozlarda, öğütme devrinin artması ile tozlarda deformasyon hızı artacaktır. Tozlarda deformasyon hızının artması ise amorf yapıya geçişi hızlandırmaktadır. Tozlarda meydana gelen deformasyon artışı zaman içerisinde, önce BN levhalar arasında zayıf bağların kopmasına, daha sonra her bir BN levhasında B-N atomları arasındaki bağların kırılmasına sebep olmaktadır. Bunun sonucu olarak tozlarda amorf bir yapı dönüşümü sağlanmaktadır. Genel olarak öğütme süresinin artması ile birlikte tozlar nano boyuta inerken, tabakalar arasındaki mesafede artmaktadır [90]. Bilyeler vasıtası ile tozlara yüklenen enerji tozların iç enerjisini ve kırılmış bağ sayısını arttırmaktadır. Bu tozlar iç enerjilerini minimuma indirmek için ve yapıda bulunan kırık bağları, yeni bağlar yaparak kararlı hale geçmek için enerjiye ihtiyaç duymaktadırlar. Bu enerji ısı işlem sayesinde tozlara kazandırılmaktadır. Başka bir deyişle öğütme işlemi ile toza kazandırılan iç enerji miktarı ikinci adım olan tavlama sıcaklığını, tavlama süresini ve yeniden kristalleşme miktarını doğrudan etkileyen bir parametre olacaktır [90]. Bu sonuçlardan yola çıkarak 850 devirde, 32/1 bilye/toz oranında yapılan öğütme işlemi sonunda elde edilen tozların kırık bağ sayısı fazla ve iç enerjilerinin oldukça yüksek olduğunu söyleyebiliriz.

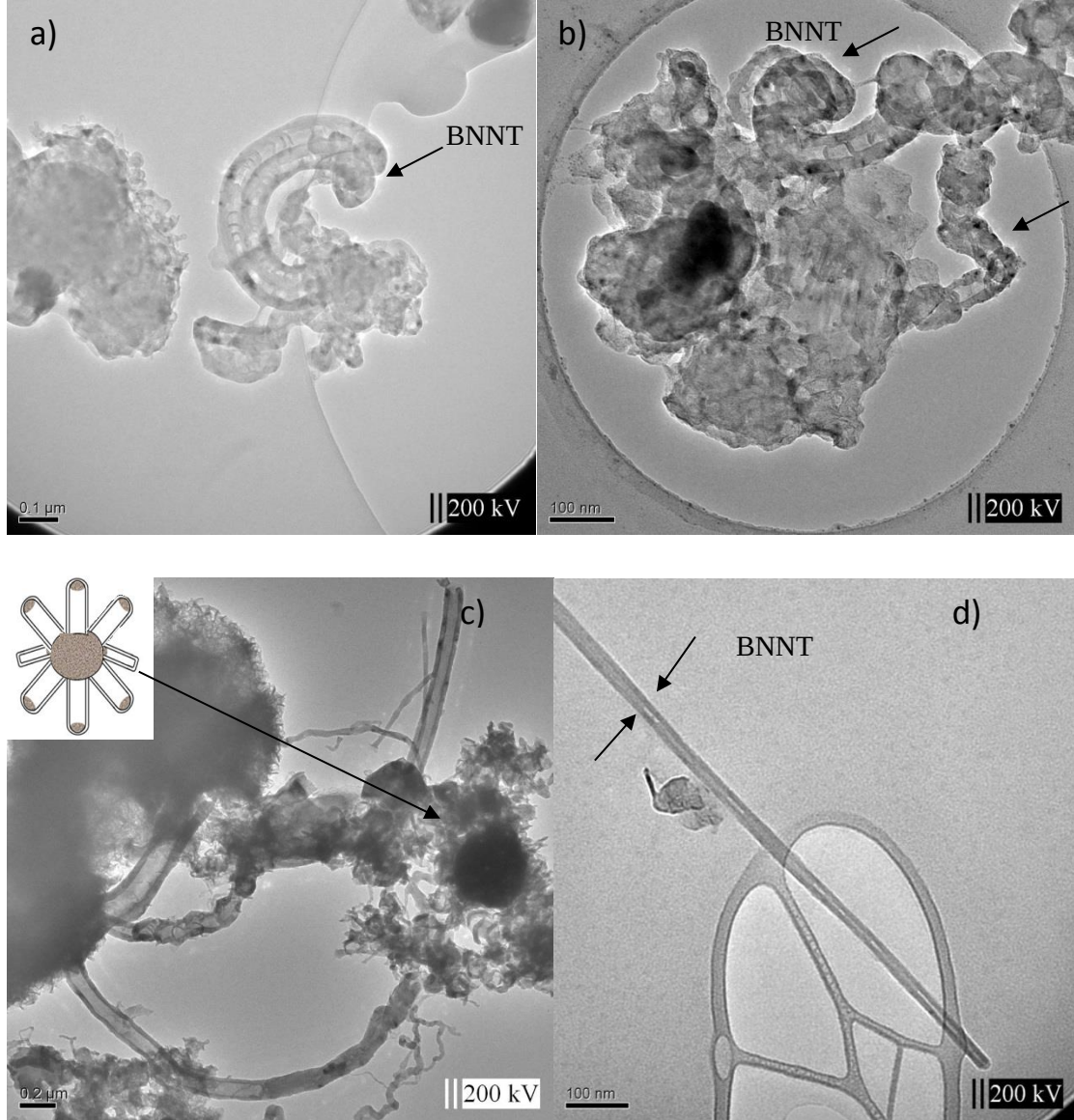
Şekil 3.8’de 850 devirde her bilye/toz oranı için 7 saat N_2 atmosferinde öğütülme, tozlara öğütmenin son aşamasında (at) %2 katalizör ekleme ve ardından 1300° ’de NH_3+Ar atmosferinde 2 saat süreyle tavlama sonunda h-BN numunelerden alınan TEM görüntüleri verilmiştir

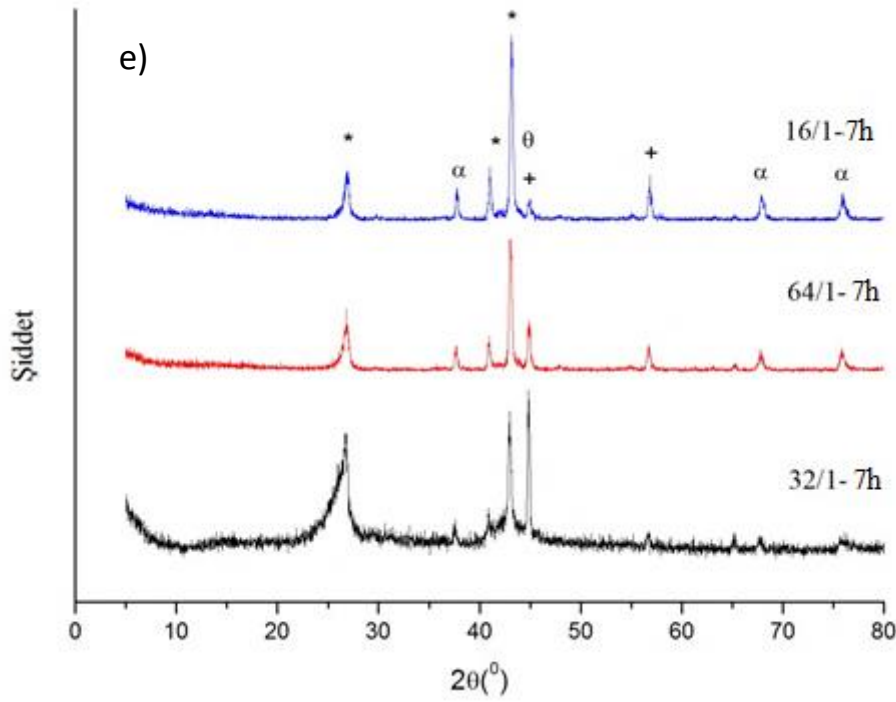
Şekil 3.8.a’da 16/1 bilye/toz oranına ait TEM görüntüsünde elde edilen BNNT’ler görülmektedir. Oluşan tüpler bambu morfolojidedir ve çapları 100 nm’ye ve boyları birkaç yüz nm’e yakındır. Oluşan nanotüplerin çevresinde rekristalize olmamış amorf yapılar görülmektedir.

Şekil.3.8.b’de 64/1 bilye/toz oranlı numune için TEM görüntüsü verilmiştir. TEM görüntüsünde bir çekirdek alan üzerinden nano tüplerin büyüdüğü görülmektedir. Nano tüplerin morfolojileri bambu tiplidir. Çapları yaklaşık 40-50 nm’dir.

Şekil 3.8.c’de 32/1 bilye/toz oranlı numunelerin TEM görüntüsünde yoğun tüp oluşumu görülmektedir. Özellikle kontaminasyon sonucu yapıya karışan Fe parçacığının (katalizör olarak katılan nano Fe partüküllerinin boyutları oldukça küçük) etrafında nano tüplerin büyümesi TEM görüntüsü üzerinde gösterilen modellemede belirtilen şekilde oluşmuştur. Bu tip bir yapı gelişimi A.Pakdel tarafından tespit edilmiştir [92]. Tüpler karışık

morfolojide (paralel çok duvarlı silindirik ve bambu) oluşmuşlardır. Şekil 3.8.d’verilen TEM görüntüsünde oldukça düzgün (smooth) bir yapı gelişimi göstermiş silindirik tipli bir nanotüp görülmektedir. Nanotübün çapı yaklaşık 20 nm’dir.





Şekil 3.8. 7 saat N_2 atmosferinde 850 devirde öğütülüp ve öğütmenin son aşamasında %2 katalizör eklenmiş, %1300°'de NH_3+Ar atmosferinde tavllanmış h-BN'li numunenin a) 16/1 bilye/toz oranı için b) 64/1 bilye/toz oranı için,c-d) 32/1 bilye/toz için TEM görüntüsü e) Tavlama sonrası XRD analizi.*:h-BN, +:FeB , α : Fe_4N , θ : α -Fe

Şekil 3.8.e'de h-BN numunelerin tavlama sonunda XRD analizleri 16/1,32/1,64/1 bilye/toz oranları için verilmiştir. XRD analizine göre $26,7^\circ$ 'de (002) h-BN ile ilişkili h-BNNT pikinin şiddetleri, 32/1 bilye / toz oranlı numuneler için 16/1 ve 64/1 bilye/toz oranlı numunelere göre daha yüksek olduğu ve 16/1 ve 64/1 bilye/toz oranı için pik şiddetlerinde ise fark edilir bir değişimin olmadığı görülmektedir. Bu XRD sonucu ile tavlama sonunda 32/1 bilye/toz oranlı h-BN numunelerde bor nitrür nanotüp oluşumunun daha iyi olduğu doğrulanmıştır. Ayrıca diğer h-BN karakteristik pikleri 41° (100) ve $43,8^\circ$ (101)'de görülmektedir XRD analizlerinde Fe+FeB pikleri ($45^\circ, 58^\circ$) ve Fe_4N pikleri ($37^\circ, 68^\circ, 77^\circ$)'de görülmektedir.

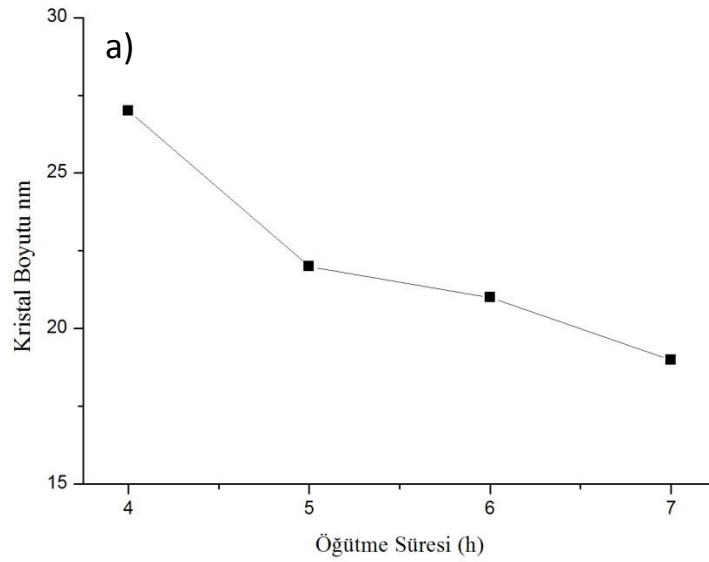
Nano tozların serbest atom kaynağı olarak kullanıldığı ve bu kaynaktan elde edilen serbest atomların nanotüpleri oluşturduğu düşünülmektedir [33]. Bu sebeple tozların kristal boyutu oldukça önemlidir. Tozların kristal boyutu hesaplamak için Debye-Scherrer formülü kullanılmıştır. Bu formül;

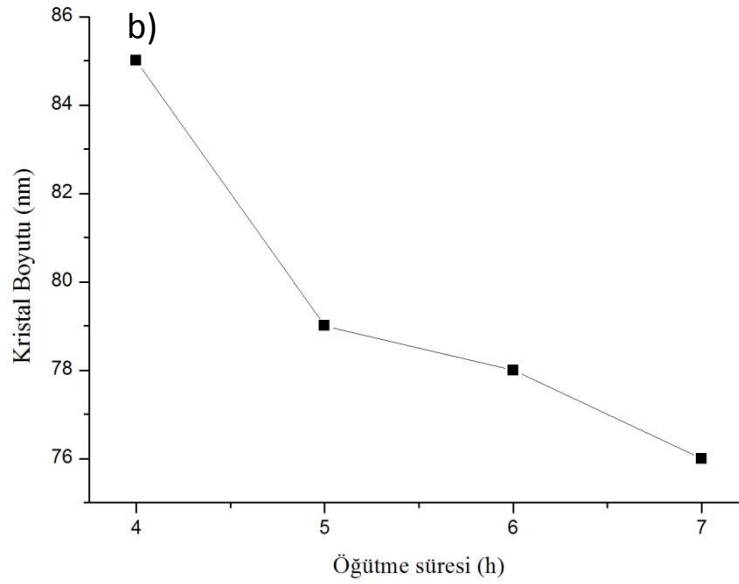
$$P_s = \frac{0,9.\lambda}{B.Cos\theta} \quad (3.1)$$

P_s : Kristal boyutu B: pikin yarı yüksekliğinin genişliği, FWHM, λ dalga boyu, θ ise kırınım açısıdır (Derece),

Şekil 3.9'de 32/1 ve 64/1 bilye/toz oranları için eşitlik (3.1) kullanılarak elde edilen Kristal boyutu-öğütme süresi grafiği verilmiştir. 32/1 bilye/toz oranlı numunelerde değirmen kabı fazla dolu olmadığı için bilyeler değirmenin merkez kaç etkisi ile serbest düşme hareketi yaparak tozlara darbe kuvvetleri uygulayacaktır [90]. Bundan dolayı Şekil 3.9.a'da 4 saat öğütme sonunda tozun kristal boyutu 30 nm'in altına ve 7 saat sonunda 20 nm'in altına inmiştir. Bu sonraki tavlama aşaması açısından oldukça iyi bir sonuçtur.

Şekil 3.9.b'de 64/1 bilye/toz oranlı numunelerde bilyeler öğütme esnasında rahat hareket edemedikleri için (kabın doluluk oranından dolayı) değirmen kabı içerisinde toza verilmesi gereken darbe kuvvetlerinde azalma meydana gelmiştir. Buda öğütmenin etkinliğini oldukça azaltmış ve Şekil.3.9.b'de 4 saat öğütme sonunda tozların kristal boyutunun 85 nm ve 7 saat öğütme sonunda 76 nm olmasına sebep olmuştur.





Şekil 3.9. 850 devirde öğütülmüş h-BN numunelerin kristal boyutu-öğütme süresi değişimi a) 32/1 bilye/toz oranı için,b) 64/1 bilye/toz oranı için

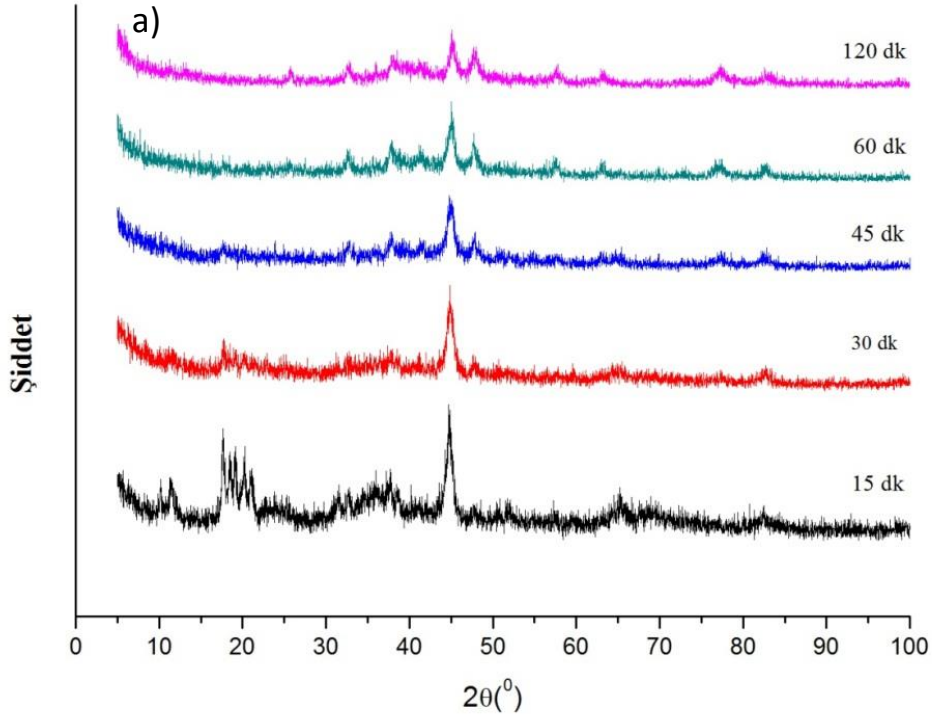
Öğütme işleminin doğası gereği tozun tamamında homojen bir yapı elde edilemez [93]. Kabın ölü bölgelerinde kalan tozlarda etkin bir dönüşüm sağlanamaz. Bundan dolayı devir ve bilye/toz oranı seçimi yapılırken, mümkün olduğu kadar homojen yapıyı sağlayacak öğütme şartlarının seçilmesi gerekmektedir. Öğütme deneyleri sonucunda her iki başlangıç tozu için 32/1 bilye/toz oranı ve 850 devirde homojen yapının sağlandığı görülmektedir.

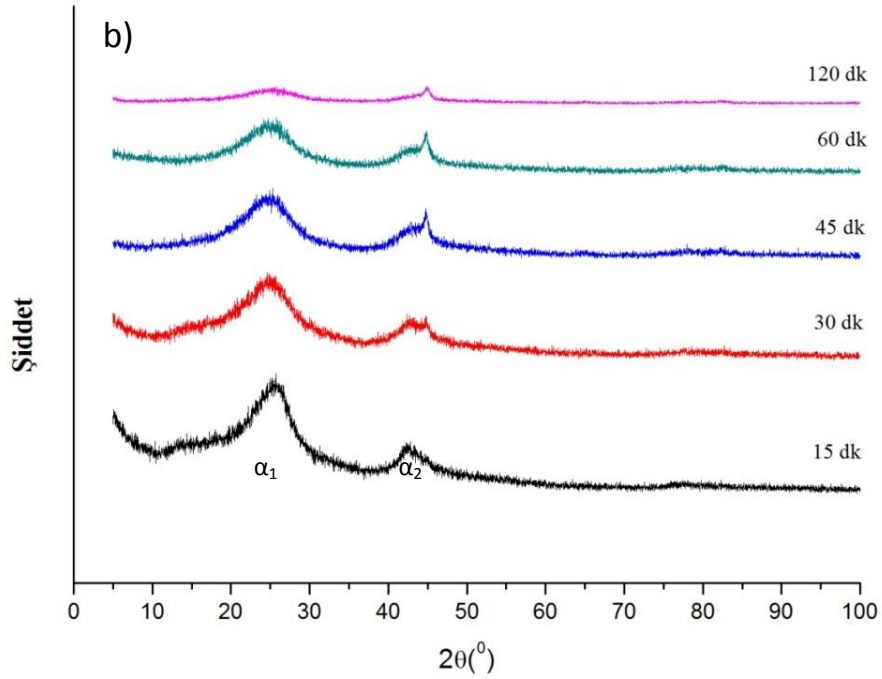
Öğütme devri ve bilye/toz oranının tespiti için tozlar (h-BN, a-B) ilk yapılan deneylerde 4,5,6,7 saat boyunca öğütülmüşlerdir. Ancak elde edilen sonuçların karşılaştırılması ile özellikle h-BN tozlarında 850 devirde ve 4 saat öğütme sonunda dahi amorflaşmanın gerçekleştiği görülmüştür. Bununla birlikte a-B tozlarda ise süre uzadıkça çekirdek yapılarda bir değişim olmaması öğütme süresinin düşürülebileceği sonucunu doğurmuştur. Bu nedenle her iki başlangıç tozu için öğütme süresi kısaltılarak 15,30,45,60 ve 120 dk olarak seçilmiştir. Bu sürelerde yapılan öğütmelerin ardından elde edilen tozların XRD ve TEM incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.10.a'da verilen XRD sonuçlarına göre; a-B tozunda öğütmenin ilk 15 dk'sından itibaren Fe+FeB oluşumu gözlenmiş ve 45 dk ile 120 dk öğütme süresi boyunca Fe+FeB 45° ve 48°'de pik vermeye başlamıştır. Bu durum, öğütmenin şiddetinin yeterli düzeyde olduğunu kanıtlamaktadır. Çünkü 4-7 saat arasında yapılan öğütme deneylerinden elde

edilen XRD sonuçları karşılaştırıldığında 4 saat öğütmeden itibaren 45° ve 48° 'deki pikler yapıda mevcut olup 7 saat öğütme sonunda dahi değişmeden yapıda kalmışlardır. 15-120 dk arasında yapılan öğütme deneyleri bu piklerin 60 dk öğütme sonunda ortaya çıktığını 120 dakika öğütme sonunda ise şiddetlerinde artış olduğunu göstermektedir. Ayrıca 60 dk öğütme sonunda 38° , 41° , 58° , 64° , 77° , 84° 'de pik veren BN çekirdekleri oluşmaya başlamış 120 dk sonunda bu piklerin şiddetleri artmıştır. Bu açıdan öğütme sırasında bu çekirdeklerin oluşması öğütme işleminin kesilerek tavlama işlemine geçilmesi gerektiği ve daha uzun öğütme sürelerine ihtiyaç duyulmadığını göstermektedir.

Şekil 3.10.b'de 15-120 dk arasında öğütülen h-BN tozunun XRD analizi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, α_1 ve α_2 pikleri şiddetleri 15 dk öğütme sonunda düşmüş, 120 dk sonunda ise pik şiddeti iyice azalmıştır. 15 dk öğütme sonunda amorflaşma sağlanmış, ancak, öğütme deneylerine 120 dk devam edilmiştir. Çünkü h-BN tozu kullanılarak BN nano tüp üretiminde amorflaşmanın sağlanması önemli bir parametre olmasına karşılık, tozun boyutu da en az amorflaşma kadar önemlidir [93]. Bundan dolayı öğütme işlemine 120 dk nin sonuna kadar devam edilmiştir. Yine 45° 'de kontaminasyon pikleri (Fe+FeB) tespit edilmiştir.





Şekil 3.10. 15-120 dk aralığında N₂ atmosferinde 850 devirde öğütülen a) a-B numunenin b) h-BN numunenin XRD analizi

Bu veriler neticesinde h-BN tozlarında amorflaşmanın ortaya çıkması için belirli bir darbe enerjisinin olduğunu söylemek mümkündür [90]. Çünkü 850 devirde yapılan bu deneylerde 15 dk da yapılan öğütme işleminin bile pikin şiddeti oldukça azalmıştır. Kısa süreli öğütme işleminde amorflaşma miktarının bulmak için h-BN numunelerin kristal yapı oranı tespit edilmiştir. Bu işlem için de Awrami denklemi (3.2) kullanılmıştır [94].

$$\theta_1 = 1 - e^{-kt^n} \quad (3.2)$$

Burada θ_1 kristalleşme miktarı, t zaman, k oran sabiti, n ise Awrami üssü' dür. Bu denklem (3.2) aşağıdaki şekilde (3.3) yazılabilir [94].

$$1 - \theta_1 = \frac{I_f - I_t}{I_f - I_0} = e^{-kt^n} \quad (3.3)$$

(3.3) denkleminde I_f kristalleşmenin en fazla miktarda ortaya çıktığı pikin şiddeti (işlem görmemiş saf BN' ait $2\theta_1 = 26,7^\circ$ de ortaya çıkan (002) pikinin şiddetidir), I_t belirlenen zaman sonrasındaki pikin şiddeti, I_0 ise başlangıç pik yüksekliğidir.

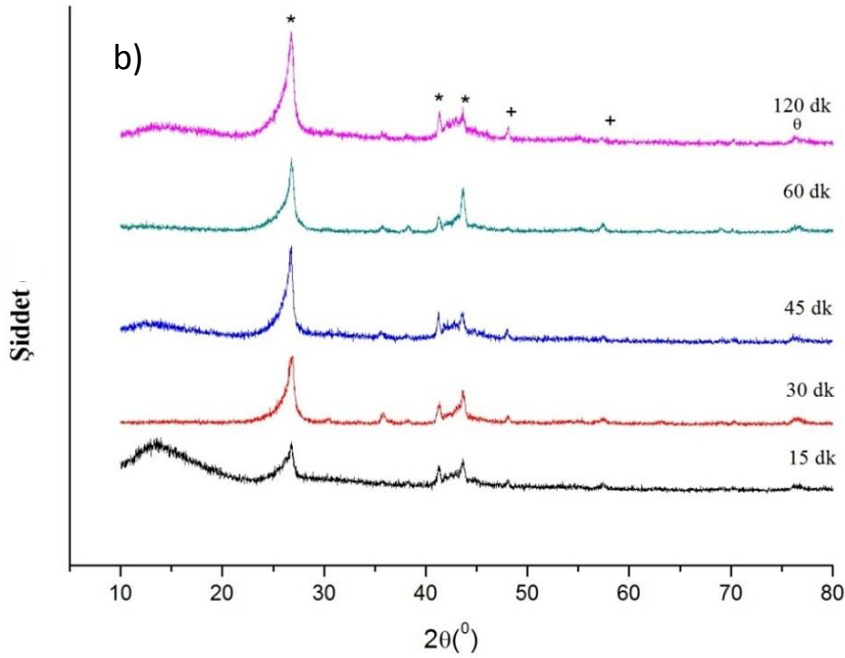
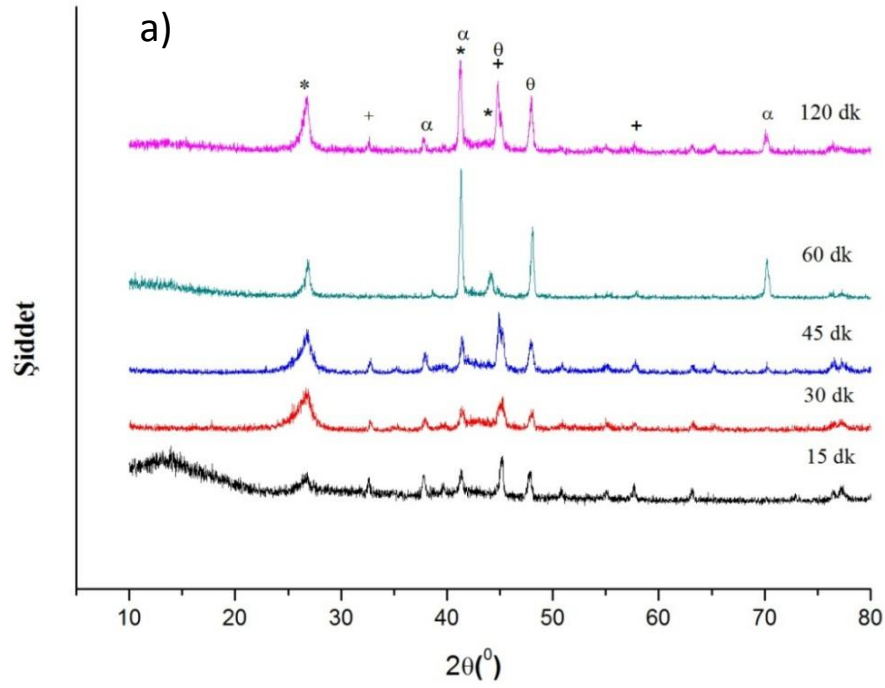
Yukarıdaki ifadelerden yararlanılarak yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Tablo 3.2’ de verilmiştir.

Tablo 3.2. Öğütme süresine bağlı olarak öğütülen tozlarda % kristal miktarı.

Öğütme Süresi (dk)	15	30	45	60	120
% Kristal Miktarı	65	43	25	9	0.41

Şekil.3.10.b’de öğütme süresinin 15 dk’dan 120 dk’ya çıkması ile (α_1) pikinin şiddetinde oldukça ciddi bir düşüş meydana gelmiştir. Bu durum öğütmenin verimli bir şekilde gerçekleştiğini ve tozlarda amorf yapının kısa sürelerde sağlanabildiğini göstermektedir. 120 dk sonunda öğütülen tozların bünyesinde sadece % 0,41 kadar kalıntı kristal yapıları bulunmaktadır. Daha önce yapılan uzun öğütme sürelerinde gözlemlendiği gibi 120 dk sonra karakteristik pikin şeklinde fazla bir değişiklik gözlenmemektedir. Etkin bir şekilde ortaya çıkan öğütmenin, 850 devir gibi yüksek bir devirden kaynaklanan, yaklaşık 78 G kadarlık merkez kaç kuvvetinden dolayı oluştuğu düşünülmektedir [90].

İdeal öğütme süresinin tespiti için tozlar ısıtılma tabi tutulmuş ve oluşan nanotüp miktarı tespit edilmeye çalışılmıştır. Her bir öğütme süresi için öğütülmüş h-BN ve a-B’li numunelere, öğütmenin son aşamasında %2 oranında katalizör katılmış ve numuneler 1300°C’de NH_3 +Ar atmosferinde 2 saat tavlansmıştır. Elde edilen ürünlerin Şekil 3.11’de XRD analizleri görülmektedir.

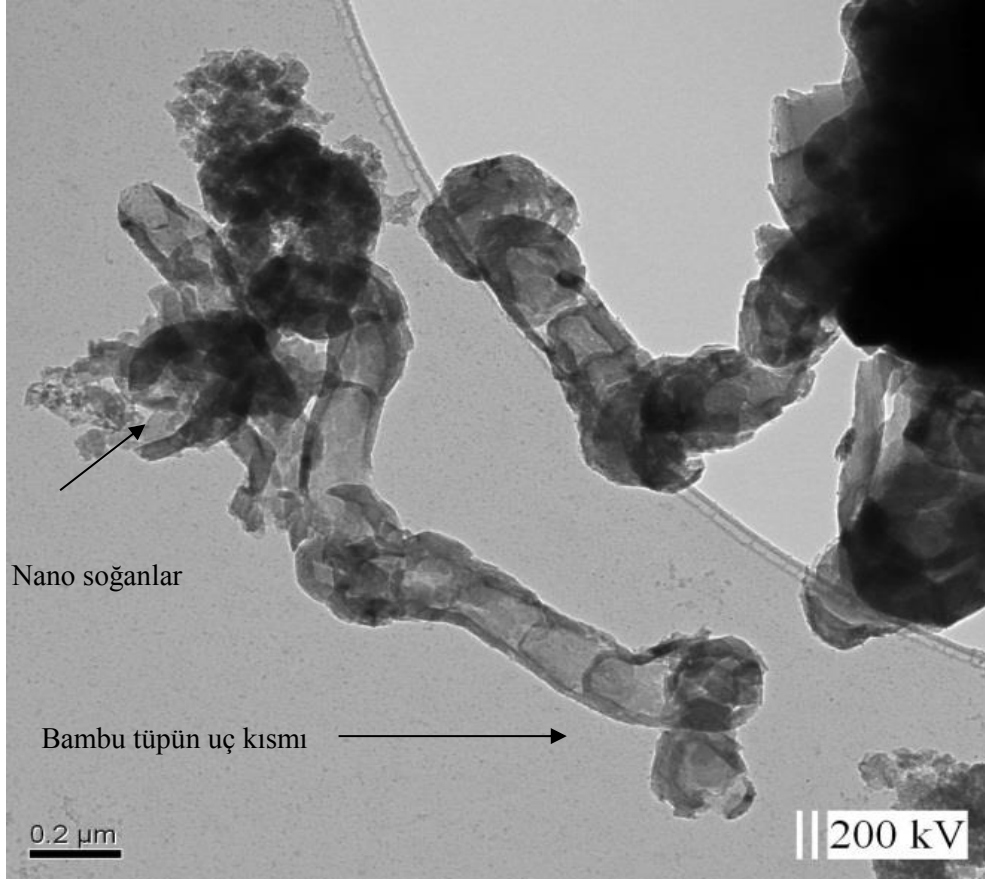


Şekil 3.11. 15-120 dk aralığında N₂ atmosferinde 850 devirde öğütülüp, öğütmenin son aşamasında %2 katalizör ilave edilmiş ve 1300°'de NH₃+Ar atmosferinde 2 saat tavllanmış a) a-B b) h-BN numunelerin XRD analizi. *:h-BN, +:FeB ,α:Fe₄N, θ: α-Fe

Şekil 3.11.a'da 1300°'de NH₃+Ar atmosferinde 2 saat tavllanmış amorf bor numunelerden alınmış XRD analizleri verilmiştir. XRD analizlerine göre en iyi sonuç 120 dk öğütülüp daha sonra tavlama işlemine tabi tutulmuş numunelerde görülmektedir. BNNT'lerin XRD analizleri alındığında yaklaşık 26,7°'de pik verdikleri görülmektedir [4,5,6,7,9]. Şekilden de görüldüğü gibi 26,7°'de h-BNNT'e ait karakteristik (002) pikinin öğütme süresi arttıkça, pik şiddetinin arttığı görülmektedir. Tavlama sonunda XRD analizinden elde edilen diğer verilere göre 120 dk öğütülüp tavllanmış numuneler için 26,7°'e ek olarak, 41° (100), ve 43.8°'de (101) h-BN pikleri görülmüştür. Diğer öğütme sürelerinde de bu pikler mevcuttur. Bunun dışında, tavlama sonrası XRD analizinde 45-120 dk öğütme süresi aralığında 41°'de Fe₄N piki BN piki ile çakışmıştır. 37°'de ki Fe₄N piki 15 – 120 dk öğütme süresi aralığında ve 73°'de yine Fe₄N piki 120 dk ve 60 dk öğütme süresinde elde edilmiştir. Ayrıca bütün öğütme sürelerinde 32°,45°,48° ve 58°'de Fe+FeB pikleri görülmektedir.

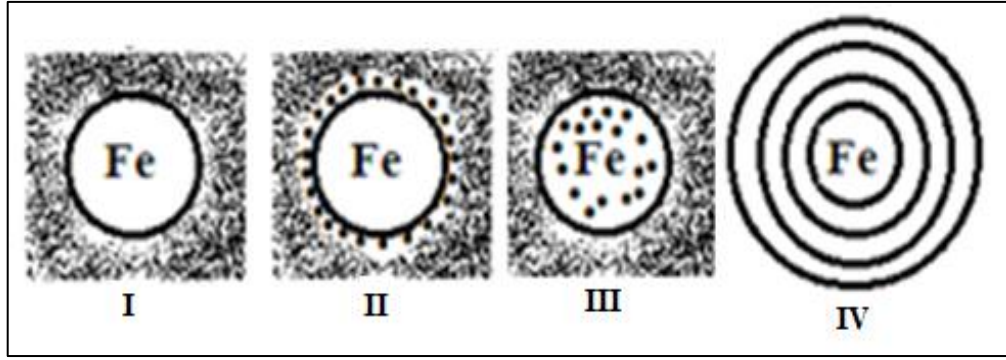
Şekil 3.11.b'de tavlama sonunda h-BN'e ait XRD grafiği verilmiştir. Grafiğe göre a-B'li numunelerde olduğu gibi tavlama sonunda 26,7°'de h-BNNT'e ait karakteristik (002) pikinin şiddeti öğütme süresi arttıkça artmıştır. Aynı şekilde h-BN ait olan diğer 41°'de (100) ve 43°'de (101) piklerinin şiddeti öğütme süresinin artması ile birlikte arttığı görülmektedir. Ayrıca tavlama sonrası XRD grafiğinde 48°,58° ve 77°'de Fe+FeB pikleri bütün öğütme sürelerinde yapıda görülmektedir. Fe ile ilgili piklerin düşük şiddette çıkmasının sebebi, kalın amorf topakların altında kalmalarına bağlanmıştır. Şekil 3.15-16 TEM resimleri de bu durumu doğrulamaktadır.

15 ve 120 dk azot atmosferinde öğütülüp, öğütmenin son aşamasında %2 katalizör ilave edilmiş ve 1300° C'de 2 saat NH₃+Ar atmosferinde tavlanan a-B'li numunelerin TEM resimleri Şekil 3.12 ve 3.14'de verilmiştir. Şekil 3.12'de 15 dk öğütülüp tavlanan numune için verilen TEM görüntüsün de verilen tüplerin iskelet tipli bambu morfolojide oldukları görülmektedir [95]. Oluşan tüpün çapı 100 nm'nin üzerindedir ve tüplerin çevresinde amorf yapılar görülmektedir. Şekil 3.12'de ok işaretin ile gösterildiği gibi bambu tüpün uç kısmında katalizör partikülü numune hazırlama işlemleri esnasında düştüğü tahmin edilmektedir ve oluşan tüp konik kesitli bir yapıda oluşmuştur [95].



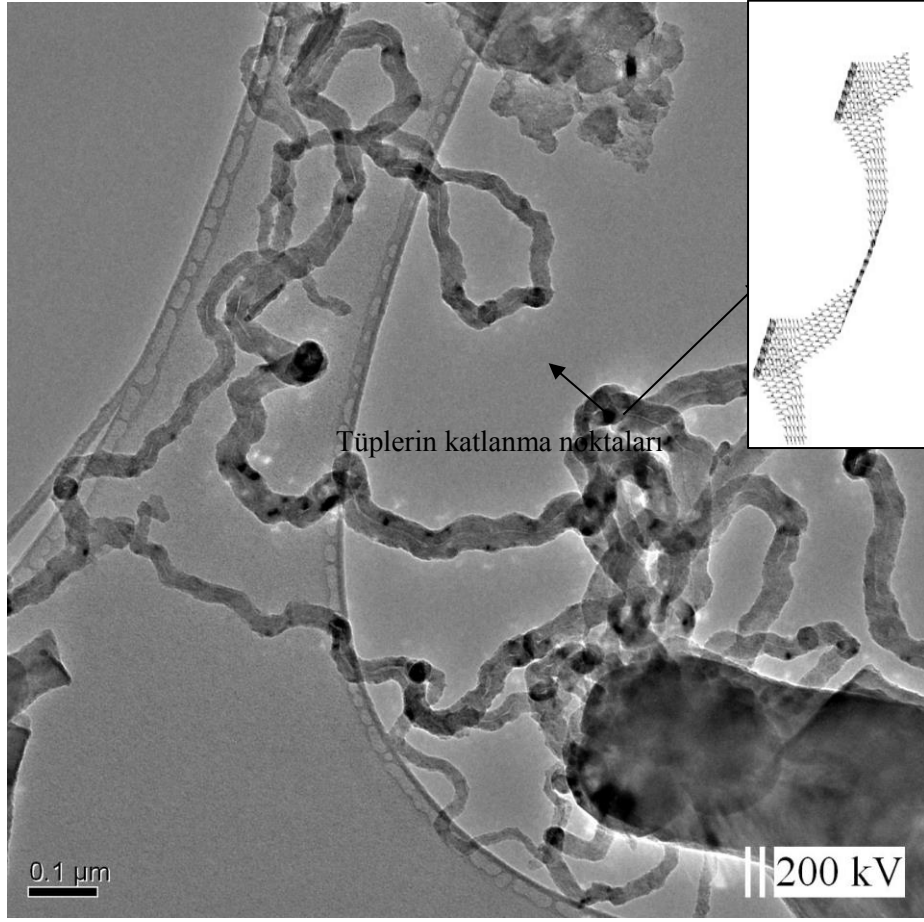
Şekil 3.12. 15 dk N_2 atmosferinde 850 devirde öğütülüp, öğütmenin son aşamasında %2 katalizör ilave edilmiş ve $1300^\circ C$ 'de NH_3+Ar atmosferinde tavllanmış a-B'li numunenin TEM görüntüsü

Şekil.3.12'deki TEM görüntüsünden görüldüğü gibi yapının bir kısmında BN nano soğan yada nanokoza yapılar da ortaya çıkmıştır. Bu yapılar, demir katalizörün etrafı yeniden kristalleşmiş BN kabuklar ile sarılı olmasından dolayı nano tüp şeklinde büyüyememiş BN nano yapılarıdır [89,113]. Bor nitrür nano soğanların (onion) oluşumu Şekil 3.13'de şematik olarak verilmiştir. Öğütme işlemi süresince yapıya bilyelerden ve kaptan karışan veya öğütme işleminin sonunda katalizör olarak ilave edilen demir partiküllerinin bir kısmı demir borür ve demir-bor katı çözeltisi oluşturur. (Şekil 3.13.I). Tavlama işlemi yapılırken sıcaklık artışıyla beraber demir partikül içerisine bor ve azot atomları difüze olmaktadır (Şekil 3.13.II). Tavlama sıcaklığında bekleme sırasında demir partikülleri bor ve azot atomları ile aşırı doymaktadır (Şekil 3.13.III). Numuneler soğutulduğu zaman, sıcaklığın azalmasıyla birlikte demir partikülleri içerisinde çözünen bor ve azot atomları dışarı atılmaktadır. Dışarı difüz olan bu bor ve azot atomları demir partiküllerinin etrafında yeniden BN kabuklar oluşturarak, nano soğan tipi yapıların büyümesini sağlamaktadırlar (Şekil 3.14.IV).



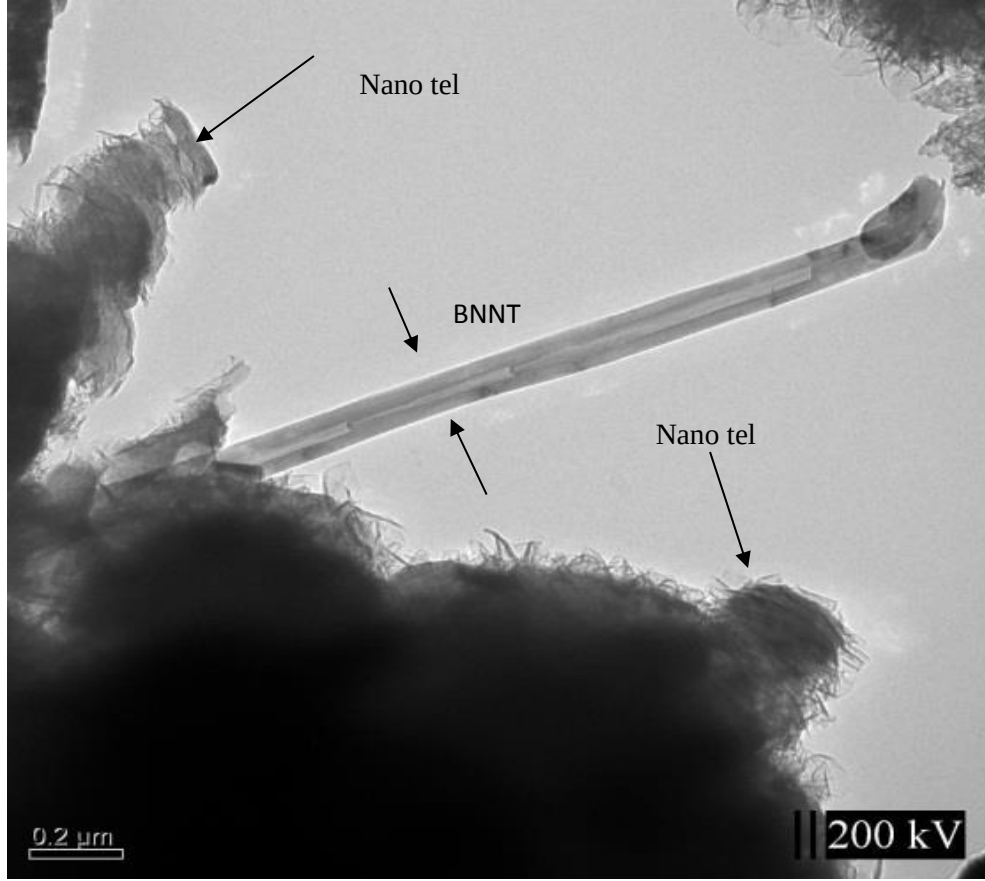
Şekil 3.13. Nano soğan yapıların büyüme mekanizması [90]

Şekil 3.14’de 120 dk öğütülen a-B numunun TEM görüntüsü verilmiştir. Tüpler bu numunelerde daha düzgün (smooth) ve tipik paralel çok duvarlı yassı silindirik yapıdadır [16]. Ayrıca, oluşan tüplerin duvar kalınlıkları oldukça fazladır. Oluşan nano tüplerin deneysel olarak ispatlanmış mukavemetinin yanında [40,69], oldukça esnek yapıda oldukları tüp uzaması boyunca katlanan kısımların varlığından (Şekil 3.14’de ok işareti ile verilen) anlaşılmaktadır [30]. Tüplerin katlanma noktalarının üst üste geldiği kısımlar hatalı bölgeler gibi görüldüğü, TEM analizi üzerindeki şematik gösterimden anlaşılmaktadır. Elde edilen tüplerin çapları yaklaşık 40 nm ve boyları birkaç mikron civarında olduğu görülmektedir. Bu numunede 15 dk öğütülen numuneye göre, tüp yoğunluğunun daha fazla olmasına ve tüplerin daha küçük boyutlarda oluşmasına bakılarak öğütme süresinin belli bir süreyi aşması gerektiği sonucuna varılmaktadır. Ayrıca incelemeler sonucu, 120 dk öğütülmüş numunede 15 dk öğütülmüş numuneye kıyasla ısı işleminden sonra çok daha yüksek oranda kristalleşme olduğu tespit edilmiştir. 120 dk öğütülmüş numunede amorf yapılara rastlanmasına karşın bu yapıların miktarı nispeten azdır.



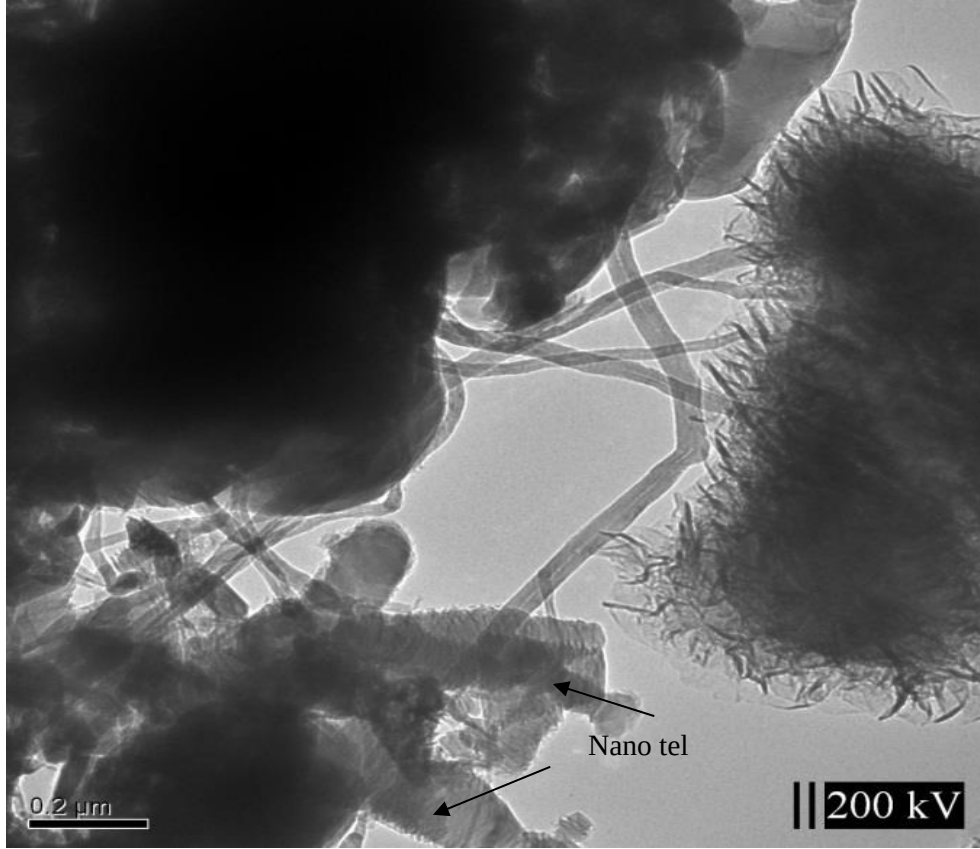
Şekil 3.14. 120 dk N_2 atmosferinde 850 devirde öğütülüp, öğütmenin son aşamasında %2 katalizör ilave edilmiş ve $1300^\circ C$ 'de NH_3+Ar atmosferinde tavllanmış a-B'li numunenin TEM görüntüsü

Başlangıç malzemesi h-BN olan 15 ve 120 dk azot atmosferinde öğütülüp, öğütmenin son aşamasında %2 katalizör ilave edilmiş ve $1300^\circ C$ 'de 2 saat NH_3+Ar atmosferinde tavllanmış numunelerin TEM görüntüleri Şekil 3.15 ve 3.16'de verilmiştir. a-B'de olduğu gibi bu numunelerde de yapı içerisinde farklı tüp morfolojileri oluşmuştur. Şekil 3.15'de 15 dk öğütülüp tavlama işlemine tabi tutulan numuneden alınan görüntüde katalizör partikülü üzerinde büyüme net bir şekilde görülmektedir. Oluşan tüpün morfolojisi iğne uçlu tipli (spindel like) bambudur [97]. Tüpün çapı yaklaşık 60 nm'dir. Yapıda nano tüple birlikte nano tel oluşumu da tespit edilmiştir. Nano telin çapı 200 nm'ye yakındır. Amorf bor numunelerden farklı olarak bu numunelerde amorf yapı daha kalın tüylü gibi (wool like) görülmektedir [88,96]. Nano telin etrafındada kalın bir tabaka olarak bu amorf yapılar ile kaplanmıştır. 15 dk öğütülüp, ardından tavlanan numuneler için tüpe dönüşen ürün miktarı yeterli seviyede olmadığı görülmektedir.



Şekil 3.15. 15 dk N_2 atmosferinde 850 devirde öğütülüp, öğütmenin son aşamasında %2 katalizör ilave edilmiş ve $1300^\circ C$ 'de NH_3+Ar atmosferinde tavllanmış h-BN'li numunenin TEM görüntüsü

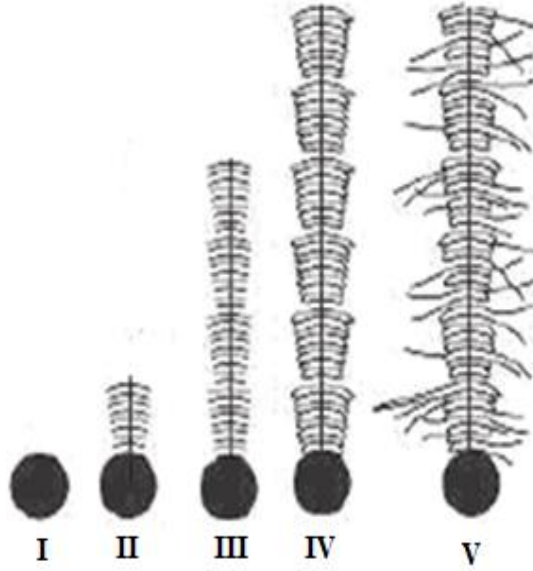
Şekil 3.16'de 120 dk öğütülüp ardından tavlama işlemi yapılmış h-BN numunenin TEM resminde amorf kütlenin kenarlarındaki tüp yoğunluğu görülmektedir. Tüpler tipik paralel çok duvarlı silindirik tipdedir ve çapları 10 nm'den - 40 nm arasında değişmektedir. 15 dk öğütülen numunelerde ki gibi bu numunelerde amorf BN topaklar mevcuttur. Bu topakların altında görülen siyah yapıların Fe partikülleri olduğu düşünülmektedir. Üzeri kalın tabakalar ile kaplı olduğu için bu bölgelerden EDS analizi alınamamıştır.



Şekil 3.16. 120 dk N_2 atmosferinde 850 devirde öğütülüp, öğütmenin son aşamasında %2 katalizör ilave edilmiş ve $1300^\circ C$ 'de NH_3+Ar atmosferinde tavllanmış h-BN'li numunenin TEM görüntüsü

Nano tüplerle birlikte üzeri amorf yapı ile kaplanmış çok miktarda nano tel (nanowire) yapı görülmektedir [87]. Nano teller özellikle başlangıç malzemesi h-BN olan numunelerde oluşmuştur. Şekil 3.17'de ok işareti ile gösterilen katalizör partikülü üzerinde büyümüş nano teller görülmektedir ve nanotelin çapı 100-200 nm arasında değişim göstermektedir. Nano tel yapıya dönüşüme neyin sebep olduğu tam olarak tespit edilememiştir. Ancak dönüşümde öğütme şartları [90] ve katalizör miktarının etkili olduğu düşünülmektedir Şekil 3.17.'de bir nano telin büyüme mekanizması görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi katalizör partikülü BN kabuklarla kaplanmaksızın, yapı tercihli bir yönde büyümektedir (Şekil 3.17.I-II). Bambu yapılardan farklı olarak (002) düzlemli h-BN fazı bileşimi eksen boyunca dikey olarak istiflenme sonucu gelişmiştir [87]. Nano tellerin çapları eksenleri boyunca periyodik olarak değişmektedir (Şekil 3.17.III-IV). Büyümesi tamamlanan nano tel yapının yüzeyleri amorf yapı ile kaplanmaktadır (V). Bu nano tellerin iç kısımlarında nanotüp büyümesi gerçekleşenler bulunmaktadır [87]. Çoğunlukla katalizör partikülleri kendi çaplarından oldukça büyüktür Bu nedenle bir kısım nano tel yapılarda katalizör partikülünün kopmuş halde yapıda bulunabilir. Katalizör

partikülünün kopmasının nedeni büyümeden dolayı partikül-nano tel yapı ara yüzeyinin iyice daralmasıdır [95].



Şekil 3.17. Nanotel yapılar büyüme mekanizması [87]

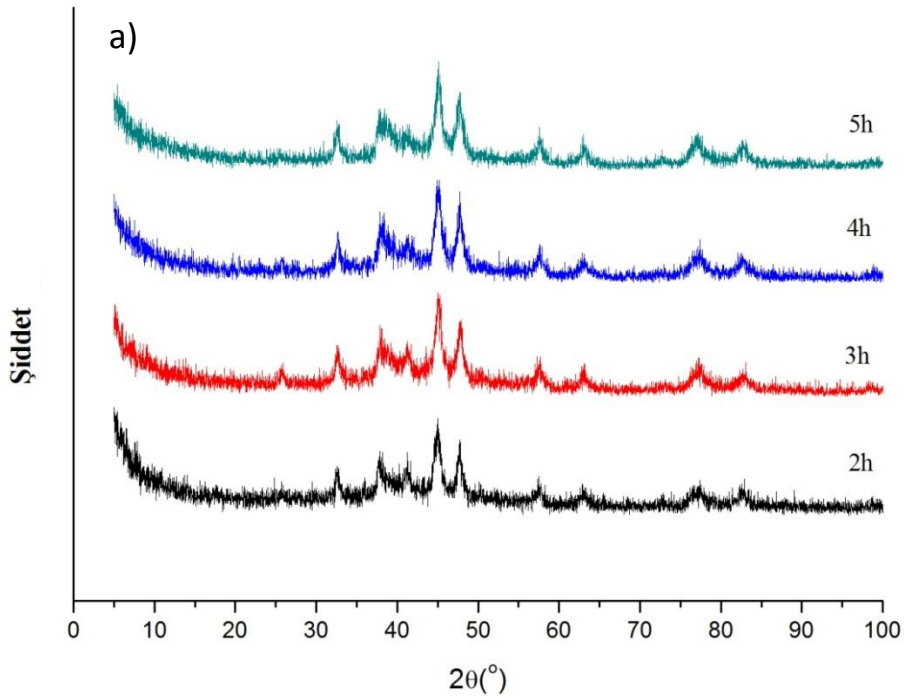
Sonuç olarak öğütme süresi her iki başlangıç malzemesi içinde 2 saat olarak belirlenmiştir. Çünkü öğütme süresinin artması ile (tozlar nano boyuta indiklerinden dolayı) toz parçacıkları arasında topaklaşma (aglomerasyon) problemi olacaktır. Tavlama işlemine tabi tutulacak numuneler için topaklaşma istenmeyen bir durum olacaktır. Topaklaşma, tozun yüzey alanını düşürmekte, buna bağlı olarak geçen gazın aktif yüzeyler tarafından absorpsiyonunu azaltmaktadır.

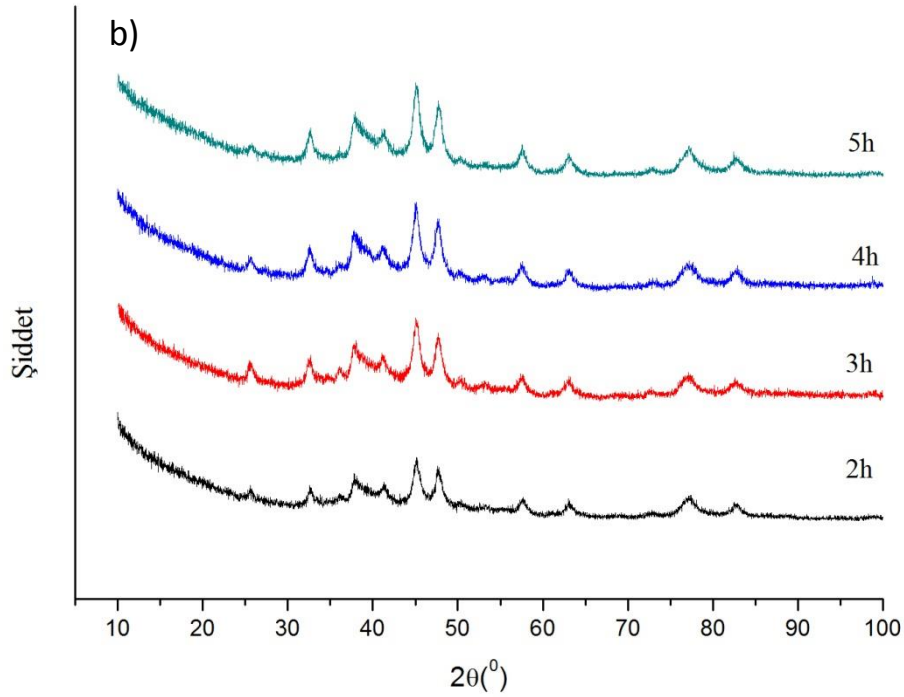
3.1.3 Öğütme Atmosferi Deneyleri

Bu öğütme parametresinde öğütme işlemi sırasında hedeflenen kimyasal dönüşümlerin gerçekleşmesi amacıyla atmosferin etkisini incelemek için her iki başlangıç malzemesi azot ve amonyak atmosferleri kullanılarak öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Ancak h-BN tozunda öğütme sırasında nitritleme işleminin gerçekleşmeyeceği açıktır. Bu başlangıç malzemesi için ortam gazları koruyucu atmosfer görevi üstlenmiştir.

Öğütme işlemi için önceki kısımlarda ideal şartlar olarak tespit edilen 850 devir, 32/1 bilye/toz oranı kullanılmıştır. Ancak atmosferin tozlar üzerinde nitritleme etkisinin anlaşılabilmesi için öğütme süresi yalnızca bu öğütme parametresi için uzatılmıştır. Her iki malzeme için öğütme süresi 2,3,4,5 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.18.a'da farklı

öğütme süreleri için NH_3 atmosferlerinde a-B numunesi için XRD analizi sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında 38° , 41° , 58° , 64° , 77° , 83° 'de BN çekirdekleri görülmektedir. 2saat ve 5 saat öğütme süresi boyunca bu piklerin şiddetinde önemli değişimler olmamıştır. Ayrıca NH_3 atmosferlerinde 2 saat öğütme sonunda Fe+ FeB piki (44° - 48°) oluşmuş ve 3,4,5 saat öğütme sonunda aşamalı olarak bu pikin şiddeti çok az miktarda artmıştır. Şekil 3.17.b'de farklı öğütme süreleri için N_2 atmosferlerinde a-B numunesi için XRD analizi sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar NH_3 atmosfer ile benzer şekilde 38° , 41° , 58° , 64° , 77° , 83° 'de BN çekirdekleri görülmektedir. 2 saat ve 5 saat öğütme süresi boyunca bu piklerin şiddetinde önemli değişimler olmamıştır. Ayrıca 2 saat öğütme sonunda Fe+ FeB piki (32° , 45° , 48°) oluşmuş ve 3,4,5 saat öğütme sonunda aşamalı olarak bu pikin şiddeti çok az miktarda artmıştır. Öğütme atmosferleri açısından dikkate değer kısım çekirdek oluşumudur ve bu oluşum iki atmosfer açısından bir fark teşkil etmemektedir. Yapılan çalışmalarda öğütme için NH_3 atmosfer oldukça fazla kullanılmıştır [4,6,10]. Ancak referans verilen çalışmalarda öğütme sürelerinin 100 saatin üzerine çıktığı görülmektedir.

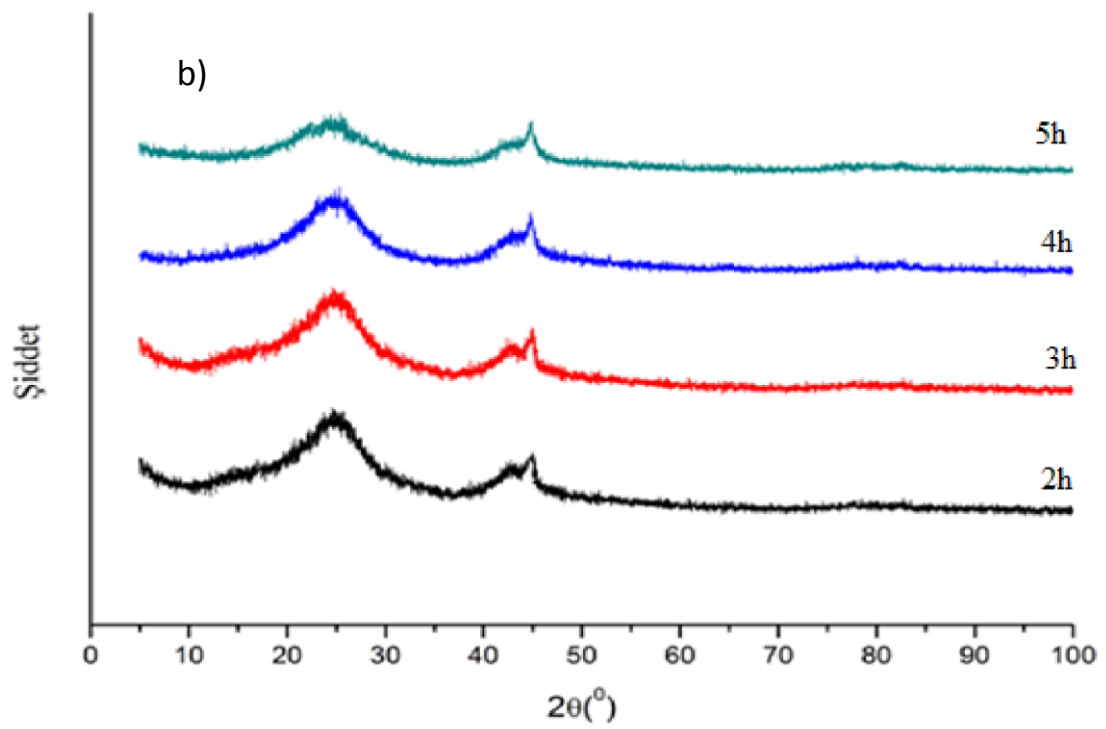
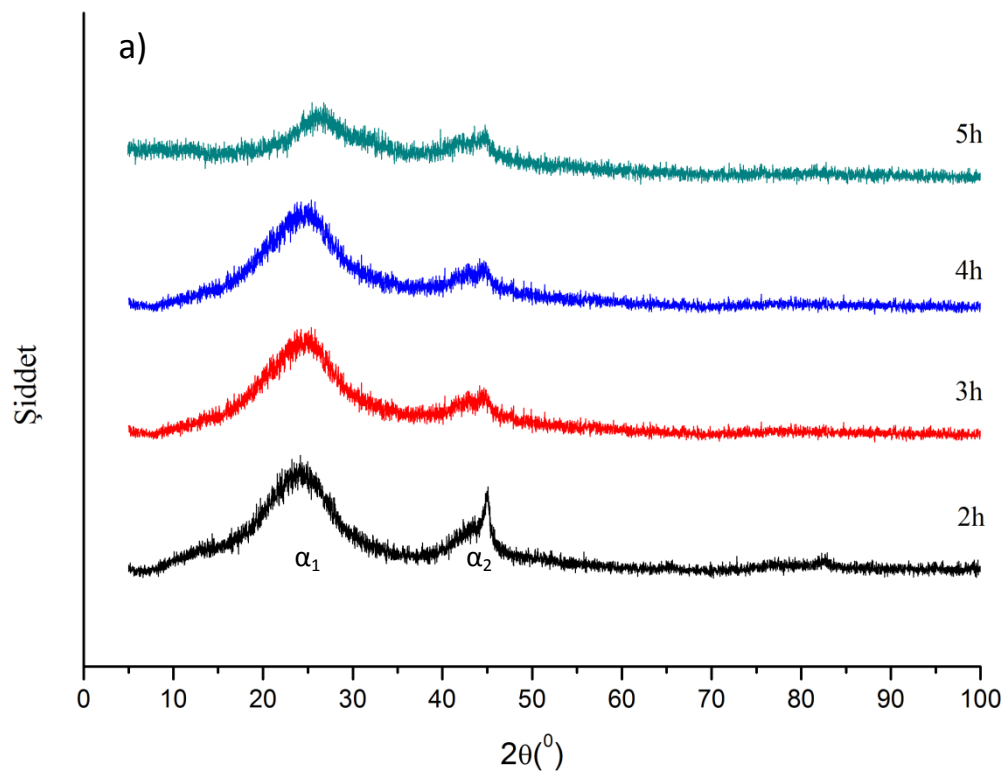


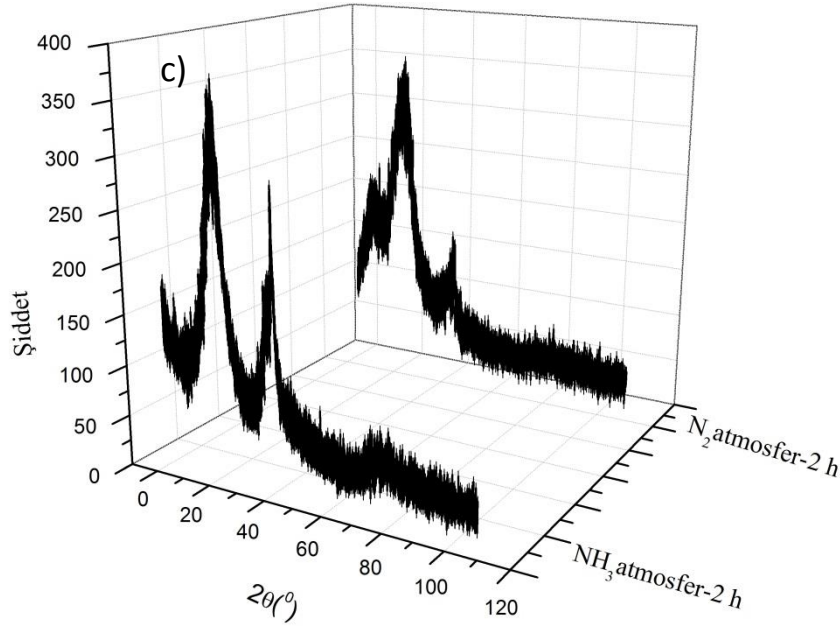


Şekil 3.18. 850 devirde ve farklı sürelerde öğütme ve atmosfer olarak a) NH_3 b) N_2 kullanımı sonunda elde edilen a-B'li numunelerin XRD grafiği

Şekil 3.19.a'da NH_3 , Şekil 8.19.b'de N_2 atmosferi altında farklı sürelerde öğütülmüş ve Şekil 3.19.c'de NH_3 - N_2 atmosferi altında 2 saat öğütülmüş h-BN numunesi görülmektedir. Bu numune için atmosferin sadece koruyucu etkisinin görülmesi gerekir. Ancak XRD analizleri karşılaştırıldığında Şekil 3.20.a'da 2 saat öğütmeden sonra NH_3 atmosferi için Fe+FeB piki 45° oluşmuş ve 3 saat öğütme sonrası pikin şiddeti düşmüş ve 4,5 saat öğütme sonunda ise bir değişim olmamıştır. Bu sonuçtan yola çıkarak bu atmosfer için tozlarda topaklaşma probleminin olduğu düşünülmüştür. Kontaminasyon piklerindeki ani düşüşün sebebidir buna bağlanmaktadır.

Şekil 3.19.b'de N_2 atmosferde ise 45° Fe+FeB piki 2 saat öğütme sonunda görülmekte ve 3,4,5 saat öğütme sonunda ise bir değişim göstermemektedir. α_1 ve α_2 pikleri şiddetlerinde her iki ortam için öğütme zamanının artışı ile birlikte düşüş görülmektedir. Şekil 3.19.c'de her iki ortam için α_1 ve α_2 piklerinin şiddetleri aynı değerde iken piklerin genişlikleri farklı olduğu görülmektedir.





Şekil 3.19. 850 devirde ve farklı sürelerde öğütme ve atmosfer olarak a) NH_3 b) N_2 kullanımı sonunda elde edilen h-BN'li numunelerin XRD grafiği c) 2 saat öğütme sonunda NH_3 ve N_2 atmosferlerinin karşılaştırılması

Sonuç olarak her bir başlangıç malzemesinin öğütme ortamı açısından 2 saat gibi kısa öğütme süresinde öğütme verimliliklerinde çok büyük farklar tespit edilmemiştir. NH_3 atmosferinde öğütme yapıldığı zaman koruyucu ortama korozif etkilerinden dolayı deneylerin N_2 atmosferi ile devam edilmesine karar verilmiştir. Bununla birlikte yüksek enerjili bilyeli öğütme ve tavlama yöntemi ile BNNT üretiminde öğütme parametreleri tespit edilmiştir. Bundan sonraki deneylerde öğütme parametreleri 32/1 bilye/toz oranı, 850 devir N_2 atmosferi altında 2 saat olarak kullanılacaktır.

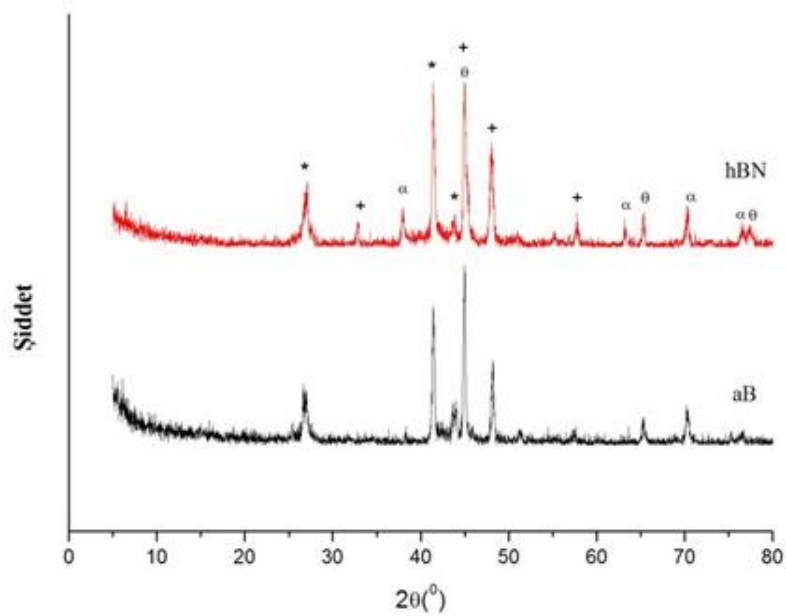
3.2 Katalizör ile İlgili Deney Sonuçları

3.2.1 Farklı Katalizör Kullanımının BNNT Oluşumuna Etkisi

Katalizör olarak kullanılacak element, periyodik cetvelde geçiş elementleri içerisinde seçilmektedir [98]. Farklı katalizörlerle yapılan çalışmalar neticesinde Co, Ni ve Fe'in iyi katalizör etkisi gösterdiği tespit edilmiştir [99]. Nanotüp büyüme hızına göre $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$ sonucu ortaya çıkmıştır. Ancak yapılmış çalışmalar ile en iyi kristallik yada yüksek kalitede nanotüp elde edilebilmesinin yolu Fe katalizör kullanımı ile sağlandığı tespit edilmiştir [99].

Deneylerde iki farklı tip katalizör kullanılmıştır. Bunlar demir klorit hegzan ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve üretilen nano boyutlu demir tozlarıdır. Her iki katalizör ve her iki başlangıç malzemesi için 2 saat azot atmosferinde öğütme ve 1300°C 'de 2 saat $\text{NH}_3 + \text{Ar}$ atmosferinde tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından TEM ve XRD analizleri alınmıştır. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizör, çözelti halinde olduğu için öğütme işlemi sonunda öğütülmüş tozlarla karıştırılmıştır ve ardından tozlar tavlama işlemine tabi tutulmuştur

Şekil 3.20'de ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) katalizörü kullanılarak yapılan deneye ait XRD sonuçları verilmiştir. XRD analizi sonuçlarına göre her iki başlangıç malzemesi içinde h-BNNT'lere ait $26,7^\circ$ 'de karakteristik (002) pikler görülmektedir. a-B'li numunelerde $26,7^\circ$ 'deki (002) piki'nin şiddeti nano tüp ürünün miktarı ile direk orantılıdır. h-BN başlangıç malzemesinde ürünlerde nano tüplerle birlikte nano teller ve diğer kristalleşmiş nano yapılarda bulunmaktadır. Bundan dolayı pik şiddeti daha yüksektir. Her iki başlangıç malzemesi de 41° (100) ve $43,8^\circ$ (101)'de h-BN'a ait diğer pikler görülmüştür. Ayrıca yine her iki başlangıç malzemesi için Fe+FeB'e ait $32^\circ, 45^\circ, 48^\circ, 58^\circ, 65^\circ$ pikler görülmüştür ve $37^\circ, 64^\circ, 68^\circ, 77^\circ$ 'de Fe_4N pikleri tespit edilmiştir.

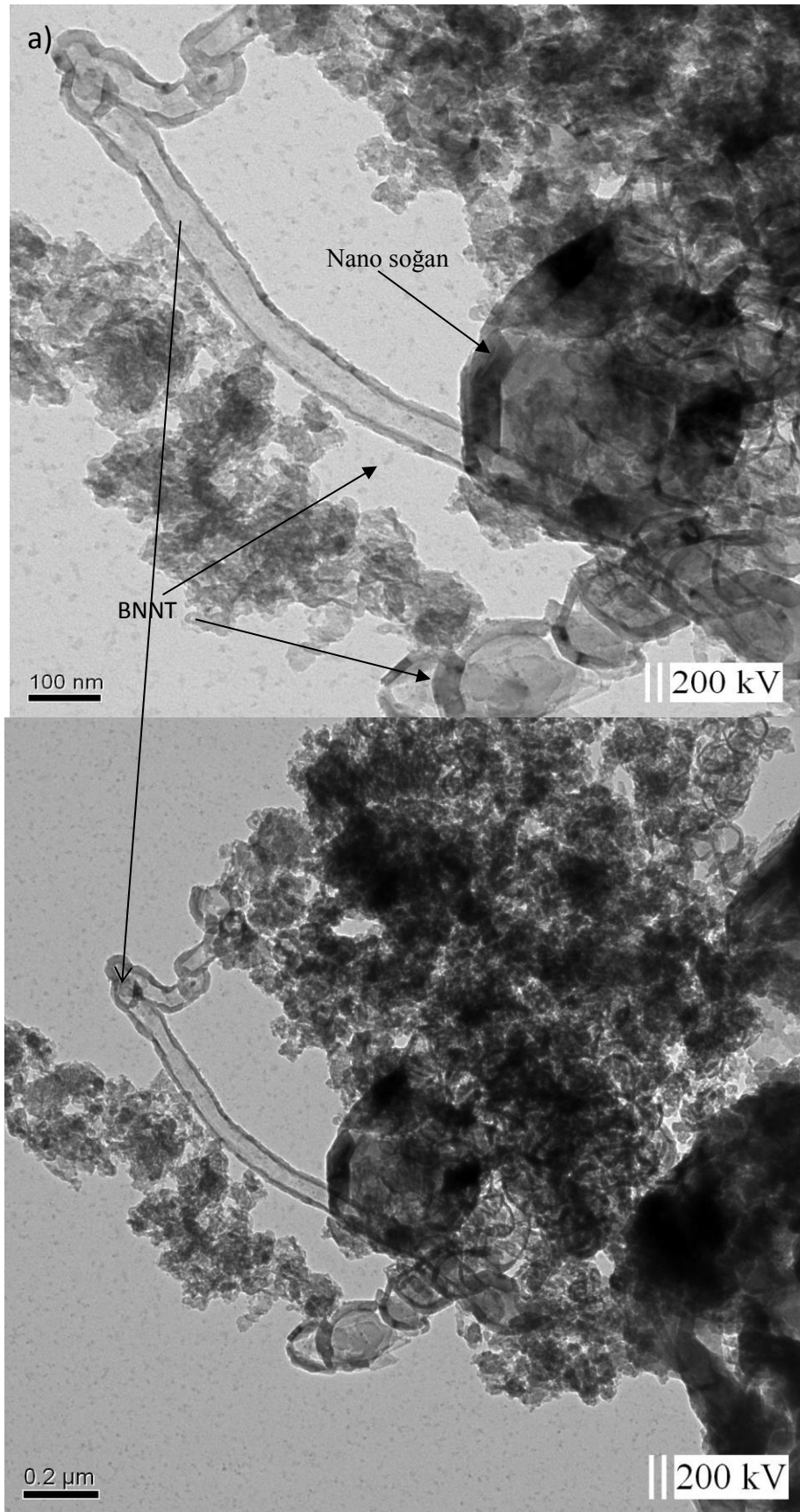


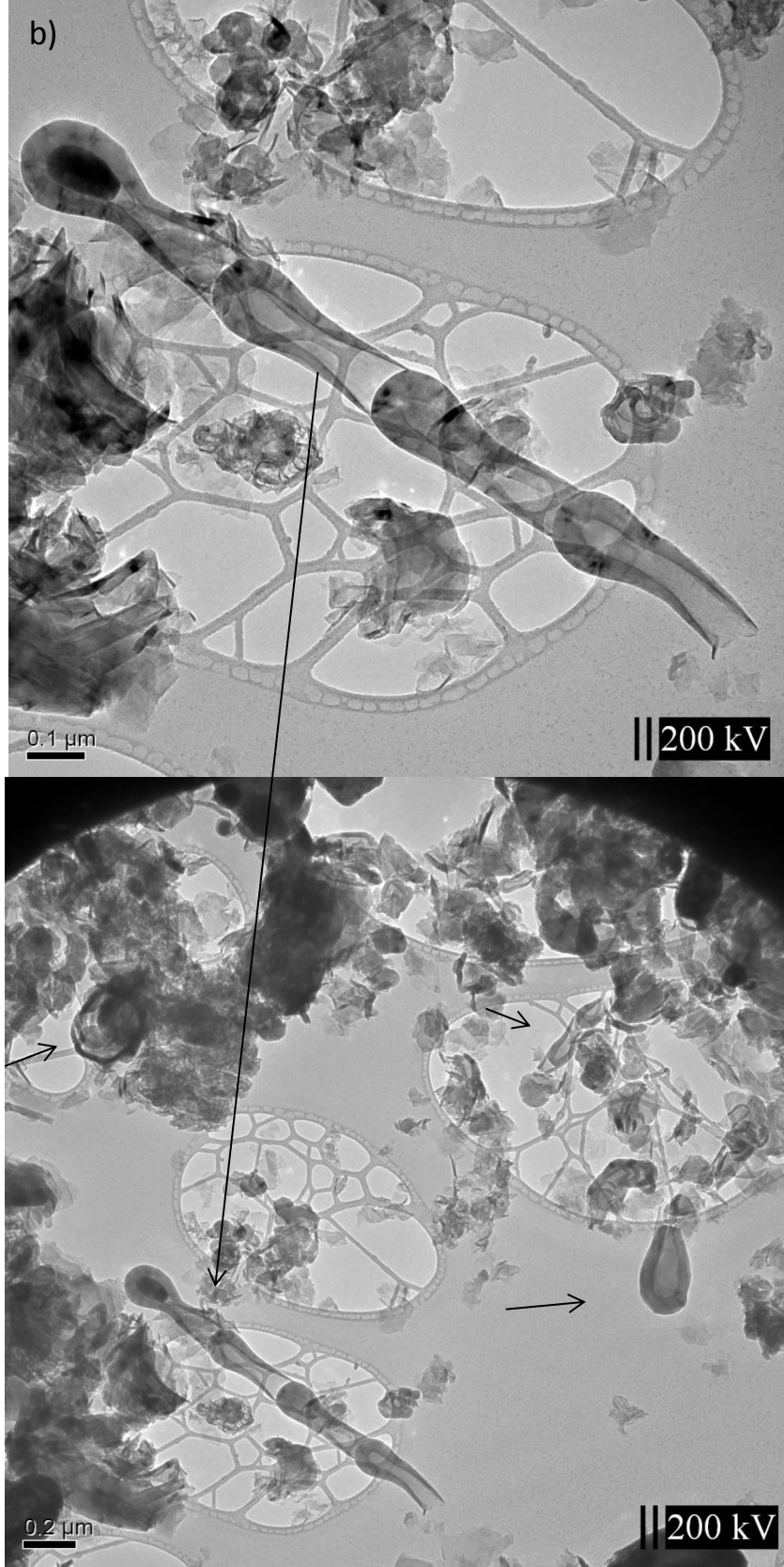
Şekil 3.20. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizör kullanılan a-B'li numune ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizör kullanılan h-BN'li numunenin 1300°C 'de $\text{NH}_3 + \text{Ar}$ atmosferinde 1300°C 'de 2h tavlandıktan sonra XRD analizi sonuçları. *:h-BN, +:FeB, α: Fe_4N , θ: α-Fe

Şekil 3.21'de, numunelerin alınmış TEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler ışığında $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizör kullanılan numunelerde tüp oluşumu gözlenmiştir. Şekil 3.21.a'da a-B'li numunenin TEM görüntüsünde paralel duvarlı silindirik morfolojide nanotüp görülmektedir. Silindirik tüpün paralel duvar sayısının çok fazla olmadığı ve tüpün çapının yaklaşık olarak 60 nm olduğu görülmektedir. Şekilde görülen diğer bir nanotüp de bambu tip morfolojidedir. Bambu tüpün çapı 100 nm'nin üzerindedir. Ayrıca nano tüplerle birlikte yapıda daha öncede tanımlanmış olan açık uçlu nano soğanlar görülmektedir. Yine Şekil 3.21.a'da aynı görüntü daha küçük büyütmede verilmiştir ve tüp yapısından çok amorf yapının daha fazla olduğu görülmektedir.

Şekil 3.21.b.de h-BN'li numunenin TEM görüntüsü verilmiştir. TEM görüntüsünde bambu tipli bir nanotüp görülmektedir. Bu bambu yapıda katalizör partikülü her bir yumrunun içinde olduğu gibi, yumrular katalizörsüzde olabilmektedir [100,101]. Oluşan nano tüpün çapı 100 nm'nin üzerindedir. Yine Şekil 3.21.b.de aynı görüntü daha küçük büyütmede verilmiş ve görüntüde tüp yapısının dışında nano soğan yapı tespit edilmiştir.

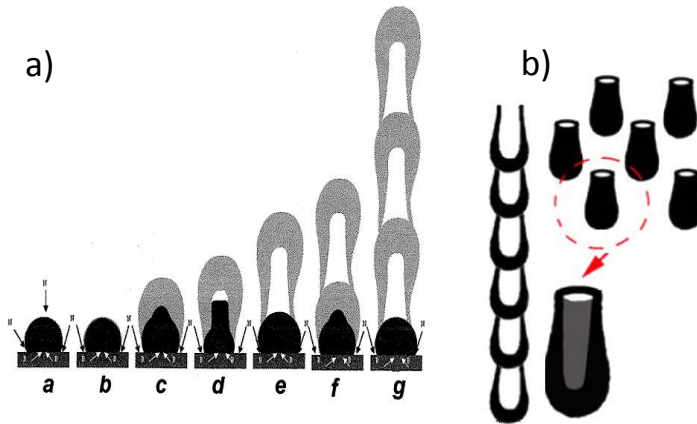
TEM görüntülerinin incelenmesi neticesinde, bu katalizör için katalizörün dimetilformmamiit içerisinde çözülmesiyle nano boyutlu demir partiküllerinin elde edileceği bunun da nanotüp oluşumunda pozitif etki yapacağı düşünülmüştür. Ayrıca çözelti halinde olması ve bu şekilde öğütülmüş tozlara katılması tozun her yerinde homojen bir dağılımın meydana geleceği planlanmıştır. Ancak, elde edilen tüp miktarının az olması çözelti halinde ilave edilen bu katalizörün tüp oluşumunda çok etkin bir rol oynamadığını bize göstermiştir. Bu katalizör partikülü ile oluşan tüplerin boyutları kontrol edilememiş ve tüp yapıları oldukça hatalı bir biçimde oluşmuştur.





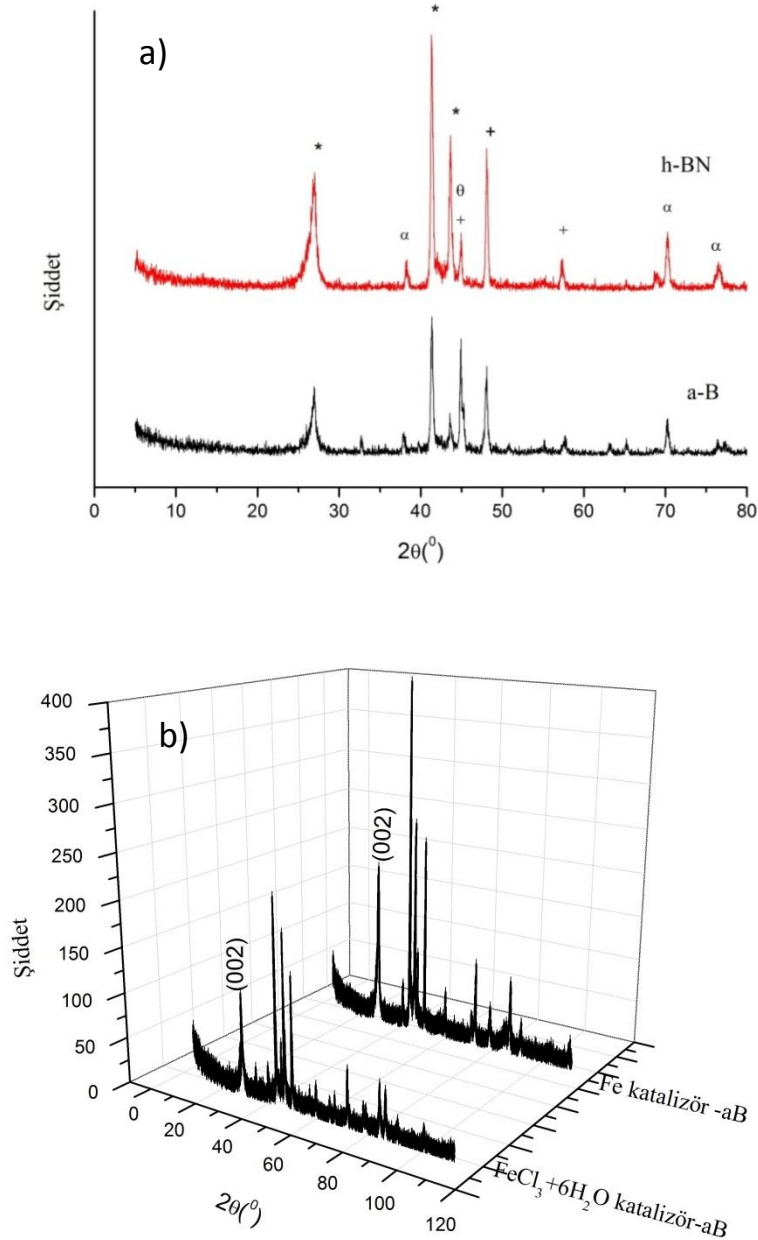
Şekil 3.21. a) $\text{FeCl}_3+6\text{H}_2\text{O}$ katalizör kullanılan a-B'li numune b) $\text{FeCl}_3+6\text{H}_2\text{O}$ katalizör kullanılan h-BN 1300°C 'de NH_3+Ar atmosferinde 2h tavlانmadan sonra TEM resimleri

Şekil 3.21.b'deki TEM görüntüsünde verilen bambu tipli tüpün büyüme modeli Şekil.3.22.a'da verilmiştir. Bu modele göre, B ve N katalizör partikülü içerisinde yeterli miktara ulaştığı zaman, aşırı doymuş katı çözelti oluşturmakta ve bu çözeltiden BN tabakaların oluşumu devam etmektedir (Şekil.3.22.a I-II). BNNT'ler BN kabuklar ve katalizör arasındaki ara yüzeylerden oluşmaya başlamaktadır [100]. Bu büyüme aşamasında dış kabuk partikülün her iki tarafından gerilip, ayrılırken iç kabuk ise kavislenmektedir. Nano tüpün kılcal etkisinden dolayı katalizör partikülü tüp içine emilmeye başlamaktadır (Şekil.3.22.a III). Katalizör partikülünün yüzey gerilimini artmasına neden olan bu reaksiyon da bor ve azot arasındaki temas alanının azalmasından dolayı emilen katalizör partikülü bor ve azot kaynağı olarak görev yapmaktadır (Şekil.3.22.a. IV). Katalizör partikülü geri itilip yarı küresel şekle geri döndüğünde bir bambu yumru oluşmaktadır (Şekil.3.22.a.V). Sonuçta bu işlemin tekrarlanması ile bambu tip nano tüp büyüyebilir (Şekil.3.22.a VI-VII). Yu Yuanlie Şekil.3.22.b de verilen çalışmada öğütme ve tavlama yöntemi kullanarak bu morfolojide BN nano tüpler üretmişlerdir. Üretilen tüpleri saflaştırma işleminden geçirdikten sonra bir çözelti içerisinde ultrasonik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırarak bambu yumruları birbirinden ayırmışlardır ve her bir bambuyu BN nano kap olarak tanımlamışlardır. Amaç BN nano tüplerin mükemmel özelliklerinden faydalanarak tanımladıkları bu kapları taşıyıcı (konteyner) yapı olarak kullanmaktır. Aynı çalışmada nano kaplar ortalama 20 nm Au partikülleri ile karıştırılarak partiküllerin nano kapların içine girmesi sağlanmıştır. Bu şekilde malzemeye daha geniş spesifik bir yüzey alanı yaratarak biyo medikal uygulamaları ve ya gaz depolamaya yönelik alanlar için aday malzeme üretmişlerdir [102].



Şekil.3.23. Bambu yapılı nano tüplerin a) Büyüme mekanizması [110] b) Bambu zincirlerin birbirinden ayrılması [124]

Deneylerde kullandığımız diğer bir katalizör ise nano boyutlu Fe katalizördür. Bu katalizör öğütmenin son aşamasında tozlara katılmış ve tozlarla birlikte öğütmeye devam edilmiştir. Bu şartlar altında kullanılan nano boyutlu Fe katalizör (at.) %2 oranında başlangıç tozlarına katılmış ve ardından tozlar tavlannmıştır. Bu deney sonunda elde edilen tozlardan Şekil 3.23’de verilen XRD sonuçları elde edilmiştir.

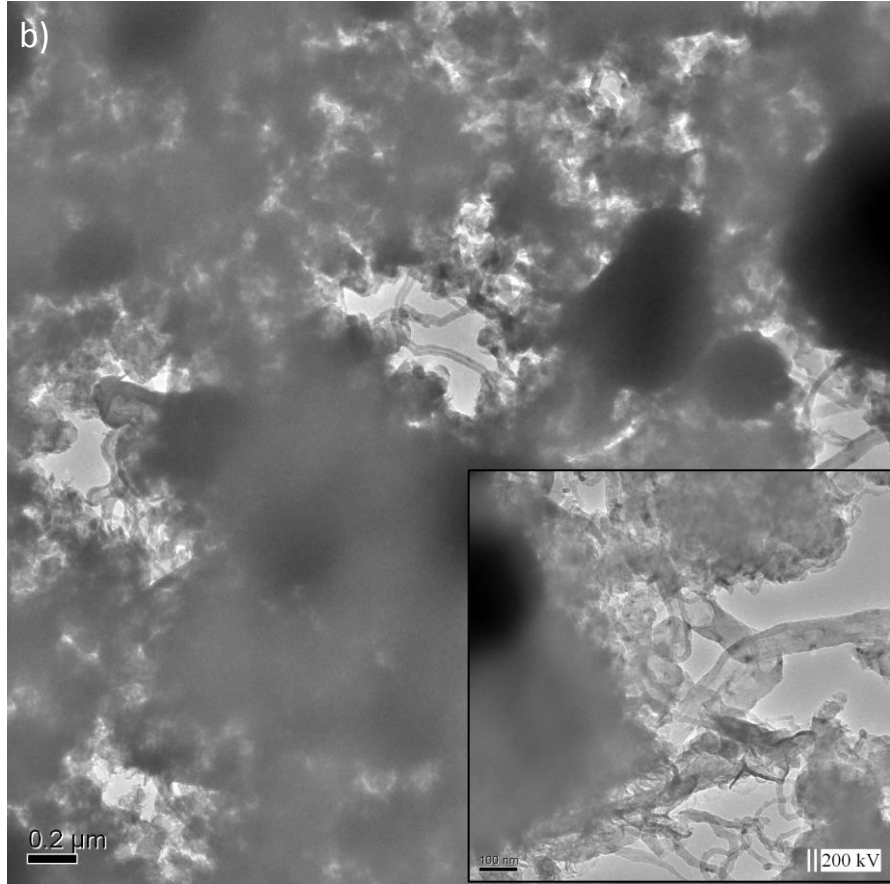
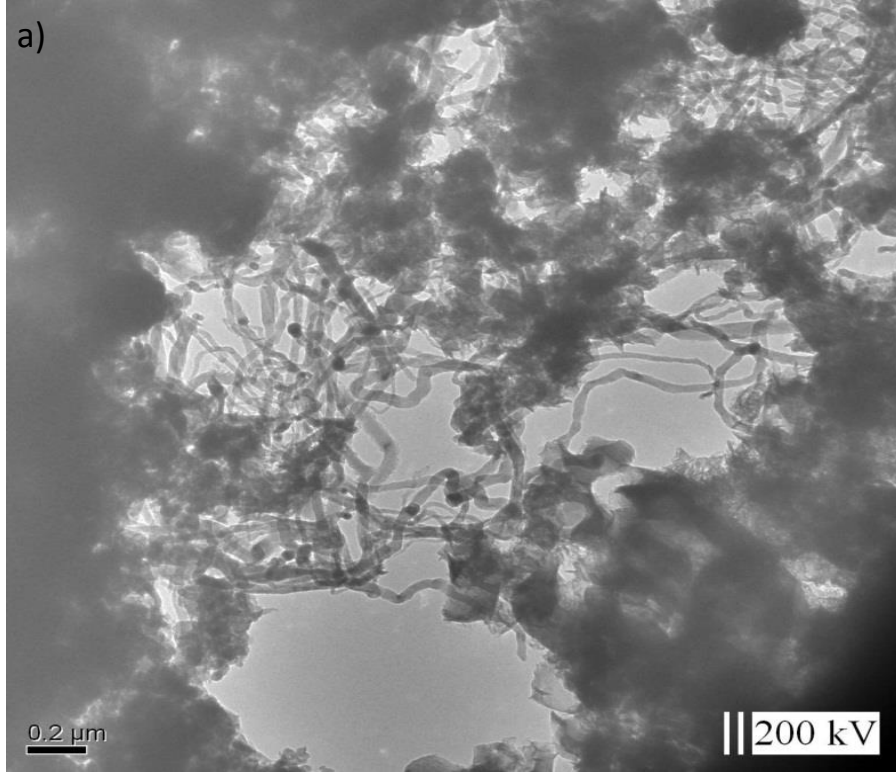


Şekil 3.23. a) Nano boyutlu Fe katalizör kullanılan a-B’li ve h-BN’li numunenin 1300°’de NH₃+Ar atmosferinde tavlannmadan sonra XRD analizi b) a-B’li numunelerde farklı katalizör türlerinin XRD sonuçlarının karşılaştırılması. *:h-BN, +:FeB, α:Fe₄N, θ: α-Fe

Şekil 3.23'de verilen XRD sonucuna göre $26,7^\circ$ 'deki (002) h-BNNT pikinin şiddeti a-B'li numunelerde h-BN'li numunelerden daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni daha öncede değinildiği gibi h-BN numunelerde diğer BN ürünlerinde yapıda oluşmasıdır. Her iki başlangıç malzemesi de 41° (100) ve $43,8^\circ$ (101)'de h-BN'a ait diğer pikler görülmüştür. Yine her iki başlangıç malzemesi için Fe+FeB'e ait $45^\circ, 48^\circ, 58^\circ$ pikler görülmüştür ve $37^\circ, 70^\circ, 77^\circ$ 'de Fe₄N pikleri tespit edilmiştir.

Şekil 3.23.b'de verilen XRD analizinde Nano boyutlu Fe katalizör kullanılan numunelerdeki pik şiddetleri, FeCl₃.6H₂O katalizör kullanılan numunelerdeki pik şiddetinden daha fazladır. Bu nedenle elde edilen BNNT ürünlerin nano boyutlu Fe katalizörün kullanılması ile arttığını söyleyebiliriz.

Şekil 3.24'de (at.) %2 oranında nano boyutlu Fe katalizör kullanılarak 1300°C ' de 2 saat NH₃+Ar atmosferinde tavlama işlemi yapılmış her iki başlangıç malzemesinin TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.24.a'da a-B'li numuneler için yoğun miktarda nano tüp oluşumu görülmektedir. Oluşan nano tüplerin değişik çaptadır ve en büyük çapa sahip olan nanotüplerin ki bile 100 nm'den azdır. Tüplerin boyları birkaç μm 'ye kadar çıkmaktadır. Şekilde bazı tüplerin ucunda katalizör partikülü net olarak görülmektedir ve amorf yapı topaklarının altında da yoğun nano tüp yapıların olduğu tahmin edilmektedir. Nano tüpler karışık bir morfolojide oluşmuşlardır. Ancak paralel duvarlı silindirik tipli olanların miktarı daha fazladır.

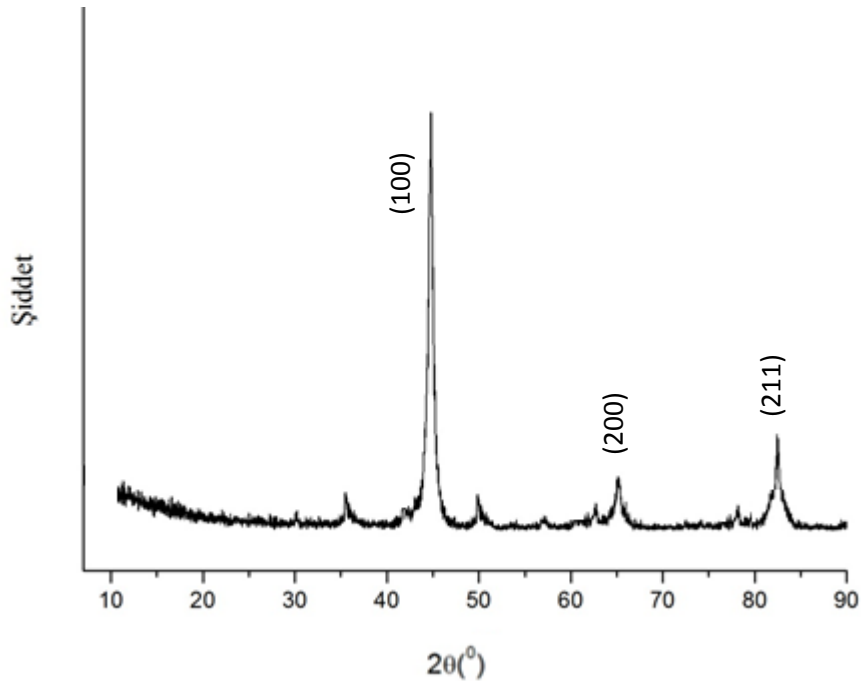


Şekil 3.24. a) Nano boyutlu Fe katalizör kullanılan a-B numune b) Nano boyutlu Fe katalizör kullanılan h-BN numune, 1300°’de NH_3 +Ar atmosferinde tavlandıktan sonra TEM resimleri

Şekil 3.24.b’de TEM görüntülerinde görüldüğü gibi h-BN numunelerde nanotüpler yoğun bir şekilde oluşmuştur. Bu numunelerde tüp çapı 100 nm’nin altındadır ve uzunlukları birkaç μm civarındadır. Yapıda a-B’li numunelerde değinildiği gibi katalizör partikülü üzerinde büyüyen nano tüpler görülmektedir ve tüpler karışık morfolojide oluşmuşlardır. Yapılan deneyler sonunda katalizör seçiminin üretilen tüplerin miktarı üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni katalizör partikülünün ortam gazı ile etkinleşmesi açısından gaz ve katalizör türü arasında bir bağlantının mevcut olmasıdır [99]. Bu bağlantı sonucunda tüp oluşumu büyük oranda heterojen çekirdeklenme ile sağlandığından, uygun katalizör seçimi tüp oluşumunu da arttıracaktır. Katalizör etkin bir şekilde yapıda olmadığı zaman oluşan tüp miktarı ciddi şekilde düşmektedir. Bu veriler dikkate alınarak kullanılan nano boyutlu Fe katalizörün tüp oluşumunda iyi sonuçlar verdiği XRD ve TEM analizlerinden de görülmektedir.

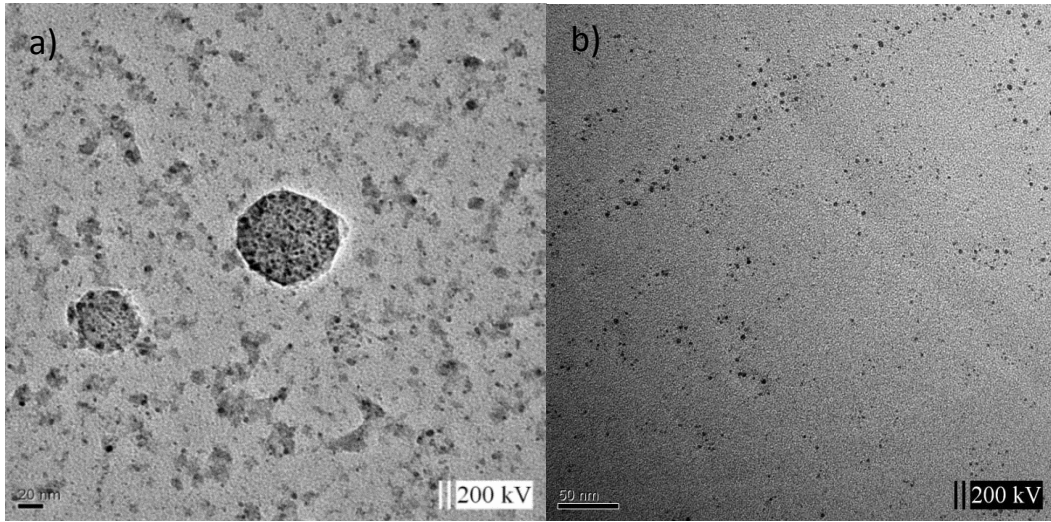
3.2.2. Katalizör Boyutunun BNNT Oluşumuna Etkisi

Üretilen katalizör partikülünün XRD analizi Şekil 3.25’de verilmiştir. Debye-Scherrer (Eşitlik 3.1) formülü kullanılarak elde edilen demirin parçacık boyutunun 21 nm civarında olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 3.25. Öğütme işlemiyle üretilen nano boyutlu demirin XRD analizi

Şekil 3.26.a’da üretilen nano boyutlu demirden alınan TEM görüntüsü verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 35 ve 50 nm olan iki farklı çapta nano boyutlu ve gözenekli Fe partikül görülmektedir. Mikron boyutlu Fe partikülüne göre oldukça geniş yüzey alanına sahiptir. Bu özelliği ile tüp oluşumuna katkısı oldukça artmaktadır. Çünkü katı halde büyüme mekanizması ile tüpe dönüşümün sağlanabilmesi için kullanılan nano katalizör partikülünün morfolojisi oldukça önem kazanmaktadır. Katalizörün nano poroz ve oldukça geniş yüzey alanına sahip olması tavlama esnasında katalizör partikülünün yarı ergiyik duruma geçerek uzamasını kolaylaştırmaktadır. Katalizör uzamasının devam etmesi arayüzeyde biriken BN kabuk miktarını arttırması açısından oldukça önemlidir. Oluşan bu kabuklar katalizör partikülü üzerinde tüp şeklinde büyüyecektir [103]. Sonuç olarak katalizörün yüzey enerjisinin yüksek olması istenilen bir durumdur. Bu durumu nano Fe partikülü sağlamaktadır.

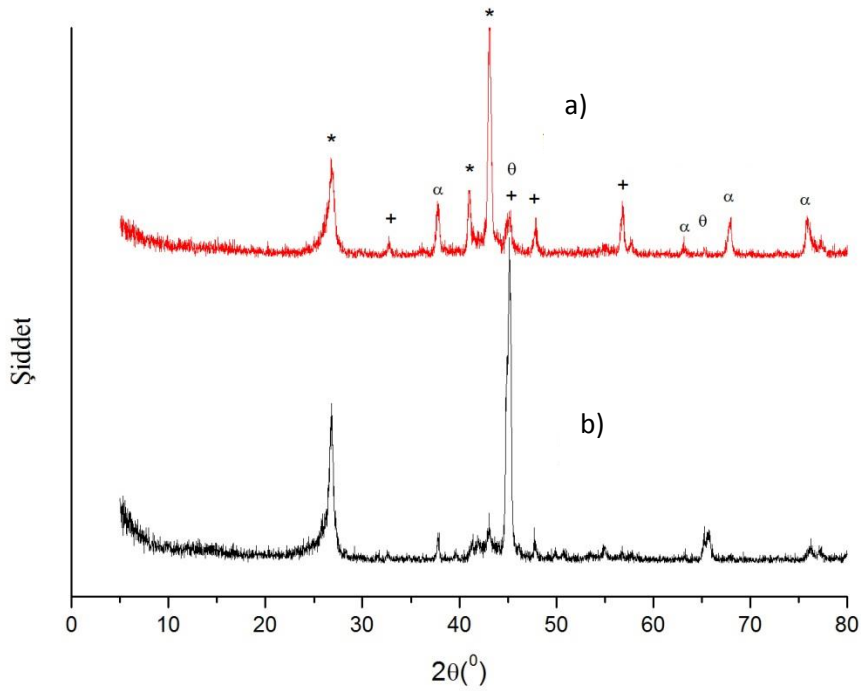


Şekil 3.26. Öğütme işlemiyle üretilen a) karışık ebat dağılımlı b) Elenmiş nano boyutlu katalizör partikülü TEM görüntüsü

Şekil 3.26.b’de elenmiş tozlardan alınmış TEM resmi görülmektedir. Bu toz partiküllerinin çapları 10 nm’nin altındadır. Eleme işleminde, üretilen katalizör tozları beher içerisine alınarak üzerine yüksek saflıkta alkol konulmuştur. Tozlar bir karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmış, dinlendirildikten sonra yüzeyde kalan tozlar başka bir kaba aktarılmıştır. Kabın içindeki alkol kurutulmuştur. Diğer kaptaki iri katalizör tozları kalmıştır.

Çalışmada katalizörün ilk üretimi sırasında boyut kontrolü sağlanmıştır. Ancak tam olarak ideal katalizör boyutunun tespit edilebilmesi için katalizör tozlar her bir başlangıç malzemesine (a-B-h-BN) karışık ebatlı olarak ve elenerek katılmıştır. Her iki şekilde ki

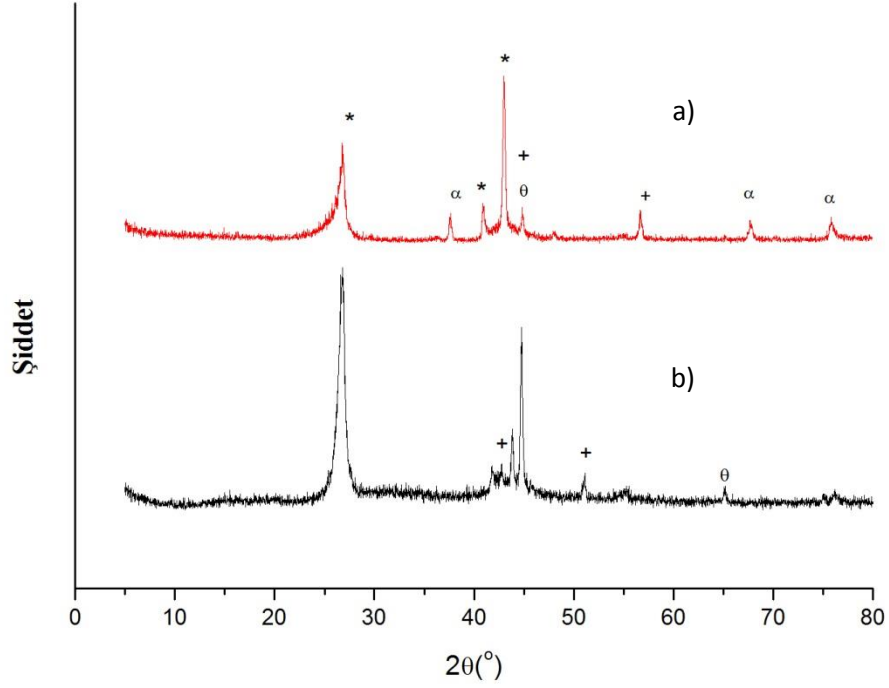
katalizör tozu atomca %2 oranında öğütülmüş başlangıç tozlarına katılmıştır. Yapılan bütün diğer deneyler için daha önce tespit ettiğimiz öğütme parametreleri (850 devir, 32/1 bilye/toz oranı ve N₂ atmosferinde 2 saat öğütme) kullanılmıştır. Ardından 1300°C’de 2 saat NH₃+Ar ortamında tavlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen ürünlerin Şekil 3.27-Şekil 3.28’de XRD analizleri verilmiştir. Şekil 3.27’de a-B’li numune için verilen XRD analizlerine bakıldığında farklı boyut dağılımında 26,7°’deki (002) h-BNNT piki daha yüksek şiddettedir. 41° (100) ve 43,8° (101)’de ki diğer h-BN pikleri görülmektedir. Ancak en farklı değişim 45°’deki Fe+FeB pikinde görülmüştür. Yalnız küçük ebatlı tozlar için bu pikin şiddeti çok azdır. Ayrıca yalnız küçük boyutlu katalizör tozlar için, Fe’e ait piklerin şiddetinin düşük çıkması tozların çok küçük ebatlı olmasından dolayı amorf yapı içinde ya da nano tüp içinde kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.27. a) Yalnızca küçük boyutlu b) Farklı katalizör boyut dağılımlı ve at. %2 katalizör oranlı a-B’li numunelerin 1300°C’de 2 saat NH₃+Ar ortamında tavlama işleminden sonra XRD analizleri. *:h-BN, +:FeB, α:Fe₄N, θ: α-Fe

Şekil 3.28’de h-BN’li numune için verilen XRD analizinde (a-B’li numune ile aynı şekilde) farklı boyut dağılımlı katalizör tozlar için 26,7°’deki (002) h-BNNT piki biraz

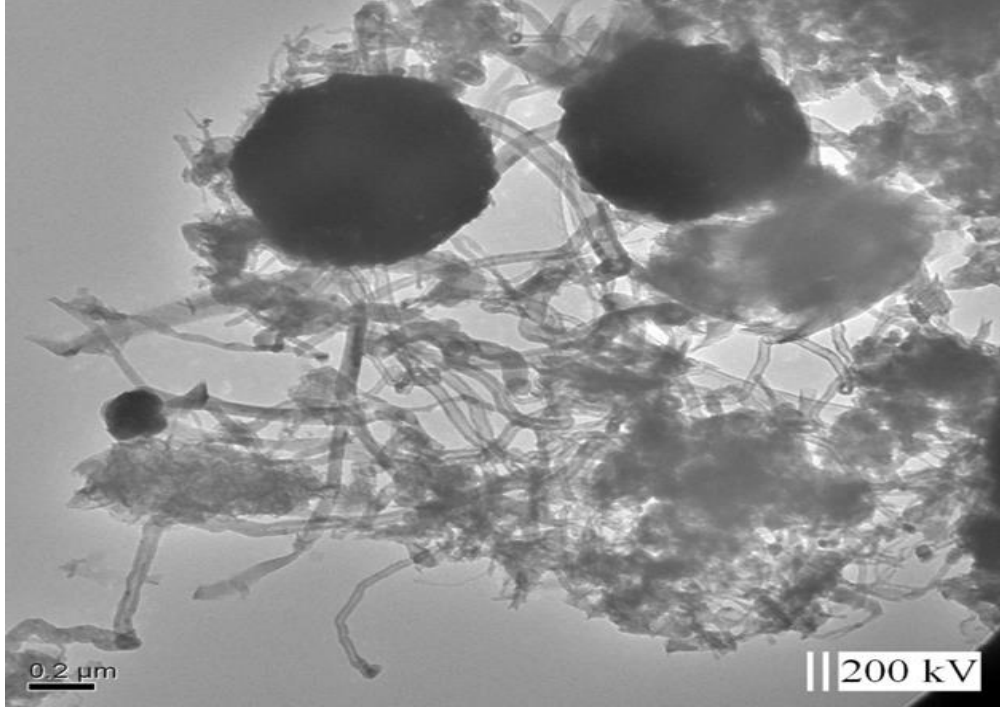
daha yüksek şiddettedir. 41° (100) ve $43,8^\circ$ (101)'de ki diğer h-BN pikleri görülmektedir. 45° 'deki Fe+FeB pikinin şiddetlerinde farklılık görülmektedir ve farklı boyut dağılımlı tozlarda yüksektir. $37^\circ, 68^\circ$ ve 77° 'de Fe_4N pikleri de her iki toz boyutu için de görülmektedir.



Şekil 3.28. a) Yalnızca küçük boyutlu b) Farklı katalizör boyut dağılımlı ve at. %2 katalizör oranlı h-BN'li numunenin 1300°C 'de 2 saat NH_3+Ar ortamında tavlama işleminden sonra XRD analizleri. *:h-BN, +:FeB, α : Fe_4N , θ : α -Fe

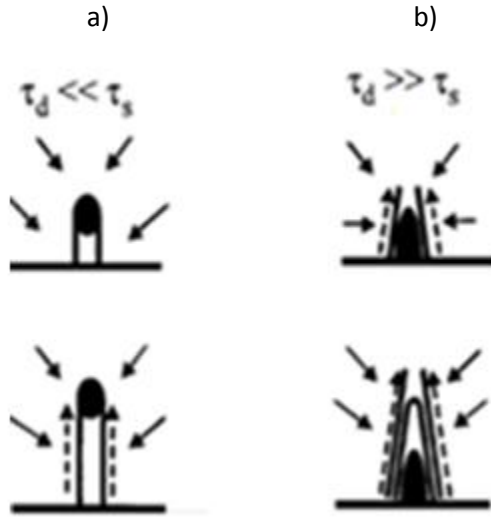
Şekil 3.29'de 1300°C ' de 2 saat NH_3+Ar atmosferinde tavlama işlemi yapılmış a-B'li numunenin TEM görüntüsü verilmiştir. Numunede tüplerin etrafında amorf yapı görülmektedir. Ancak yapıda yoğun tüp oluşumu görülmektedir. Oluşan tüplerin miktarına ürettiğimiz katalizörün etkinliğinin oldukça yüksek olmasının yanında öğütme işleminin de verimli olduğunu kanıtlanmıştır. Şekil 3.29'de yer alan büyük katalizör parçacıklarının değirmen kabından mekanik alaşımlama sırasında geldiği düşünülmektedir. Zira katalizör olarak katılan parçacıklarının boyut aralığı ortalama 21 nm civarındadır. TEM resminde görüldüğü gibi oldukça farklı çaplarda tüpler vardır ve nano tüplerin çapları 100 nm'nin altındadır. Öyle ki yapıda bazı nano tüplerin çapları 20-25 nm gibi oldukça düşük çaptadır.

Yalnızca katalizörlü büyüme yoktur. Yassı tipli ve serbest olarak katalizörsüz büyüyen tüplerde yapıda mevcuttur. Ancak bunların miktarı oldukça azdır. Oluşan tüplerin morfolojisi paralel duvarlı silindirik yapıdadır.



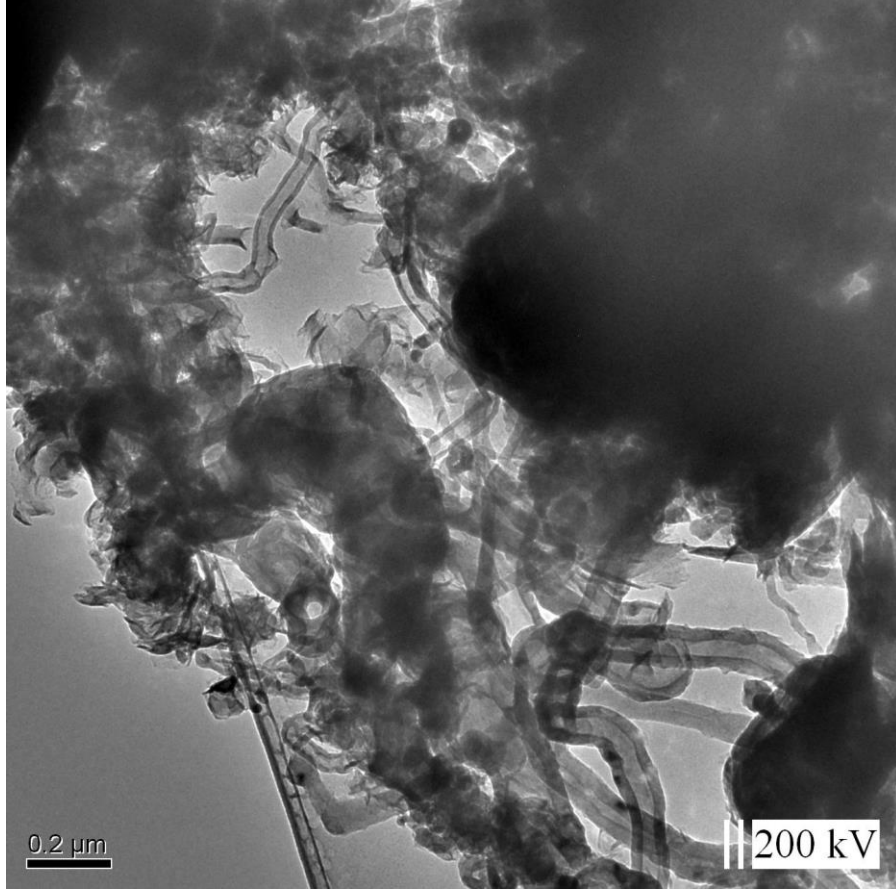
Şekil 3.29. Farklı katalizör boyut dağılımlı ve at. %2 katalizör oranlı a-B'lu numunenin 1300°C'de 2 saat NH_3+Ar ortamında tavlama işleminden sonra TEM resimleri

Tüplerin morfolojilerini, A. Louchev'in tanımladığı modelleme ile belirlenebilmektedir [104]. Buna göre Şekil 3.30'da tanımlanan nano partikülün alt kısmındaki difüzyon yolu ile taşınan atomların karakteristik difüzyon zamanı τ_d , süper doygun nano partikülün yüzeyi için karakteristik zamanı τ_s olarak tanımlanmıştır. Şekil 3.30'da görüldüğü gibi $\tau_s \gg \tau_d$ ise partikül altında nanotüp büyümesi başlar. Tüp oluşumunun bir düz duvar boyunca devam etmesi morfolojinin paralel duvarlı silindirik olarak elde edilmesini sağlamaktadır. Buna karşın $\tau_s \ll \tau_d$ ise nano tüp çekirdeği olarak görev yapan partikül yüzeyi üzerinden nano tüp büyümeye başlar. Şekilden görüldüğü gibi partikül yüzeyinden kapalı kabuklar şeklinde yumruların oluşumu (kılcal etkiden dolayı partikülün yumrunun içine emilmesi) bambu tip nano tüplerin oluşumunu sağlayacaktır



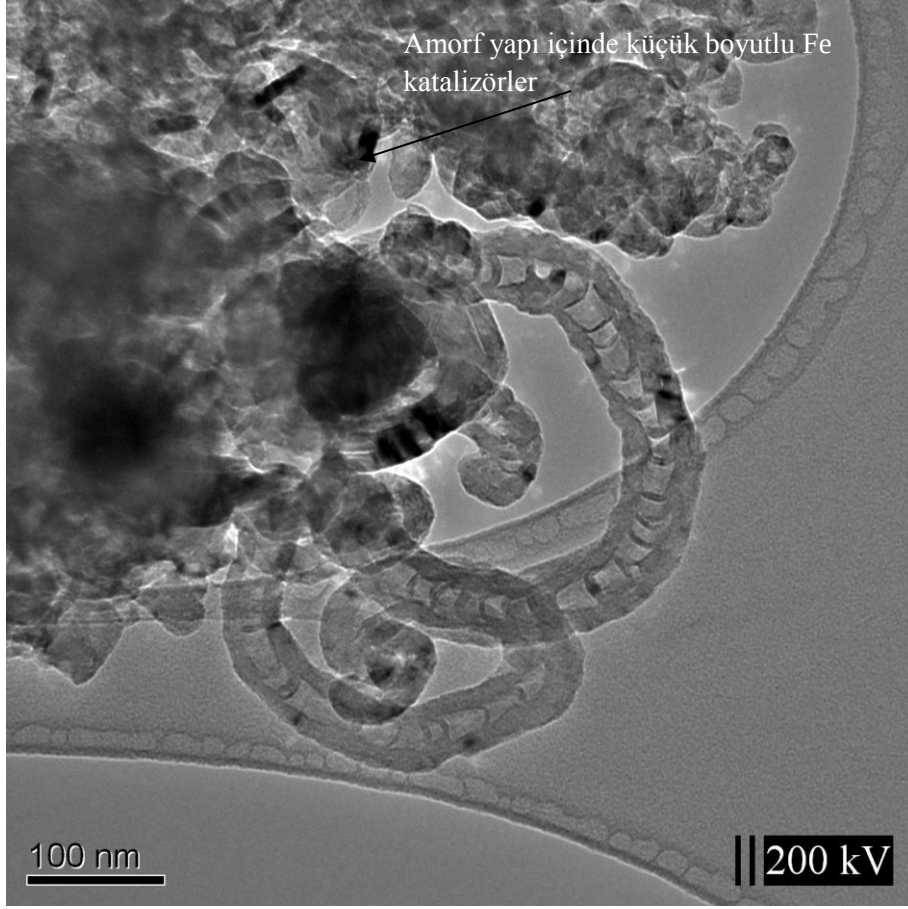
Şekil 3.30. Difüzyon zamanına bağlı olarak nanotüplerin büyüme modu a) Partikül altında nano tüp büyümesi b) Partikül üzerinde nano tüp büyümesi [122]

Şekil 3.31'deki 1300°C' de 2 saat $\text{NH}_3 + \text{Ar}$ atmosferinde tavlama işlemi yapılmış h-BN'li numunenin TEM görüntüsü verilmiştir TEM resimlerinde görüldüğü gibi numune içinde oldukça farklı boyutlarda tüp oluşumu görülmektedir. Tüplerin çoğu paralel çok duvarlı silindirik morfolojidedir. Amorf yapıların altında yoğun nano tüp yapıların olduğu düşünülmektedir



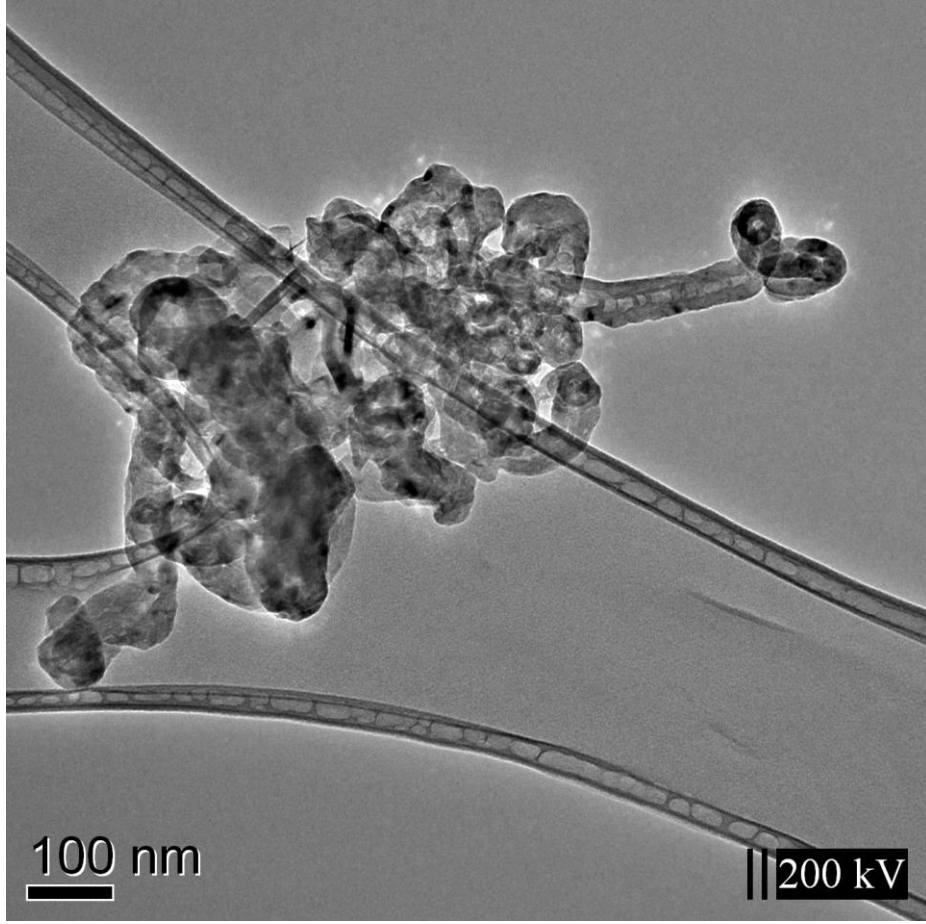
Şekil 3.31. Farklı katalizör boyut dağılımlı ve at. %2 katalizör oranlı h-BN'li numunenin 1300°C'de 2 saat NH_3 +Ar ortamında tavlama işleminden sonra TEM resimleri

Yalnız küçük ebatlı katalizör tozları için TEM görüntüleri Şekil 3.32-Şekil 3.33'de verilmiştir. TEM resimlerinde de görülebileceği gibi her iki başlangıç malzemesi içinde oluşan tüp ürünlerin miktarı azalmıştır. Bu durum XRD analizinden de tespit edilmiştir. Zira karışık ebatlı katalizör tozlar için tavlama altında çekirdek yapıların uygun boyutta partiküllerden büyüme olasılığı daha yüksektir. Katalizör tozlarını elemekteki amacımız tüp çapının daha da azaltmak ve daha dar bir aralıkta boyut kontrolü sağlamaya çalışmaktır. Ancak Şekil 3.32'de verilen a-B'li numunenin TEM resimlerine bakıldığında oluşan tüplerin çaplarında elemanın bir etkisinin olmadığı ve nano tüp yapıların çapında bir düşüş olmadığı görülmüştür. Elde edilen ürünlerde çok küçük çaplı tüp oluşumu vardır. Fakat bu ihmal edilebilecek miktardadır.



Şekil 3.32. Yalnızca küçük boyutlu ve at.%2 katalizör oranlı a-B’li numune 1300°C’de 2 saat $\text{NH}_3 + \text{Ar}$ ortamında tavlama işleminden sonra TEM resimleri

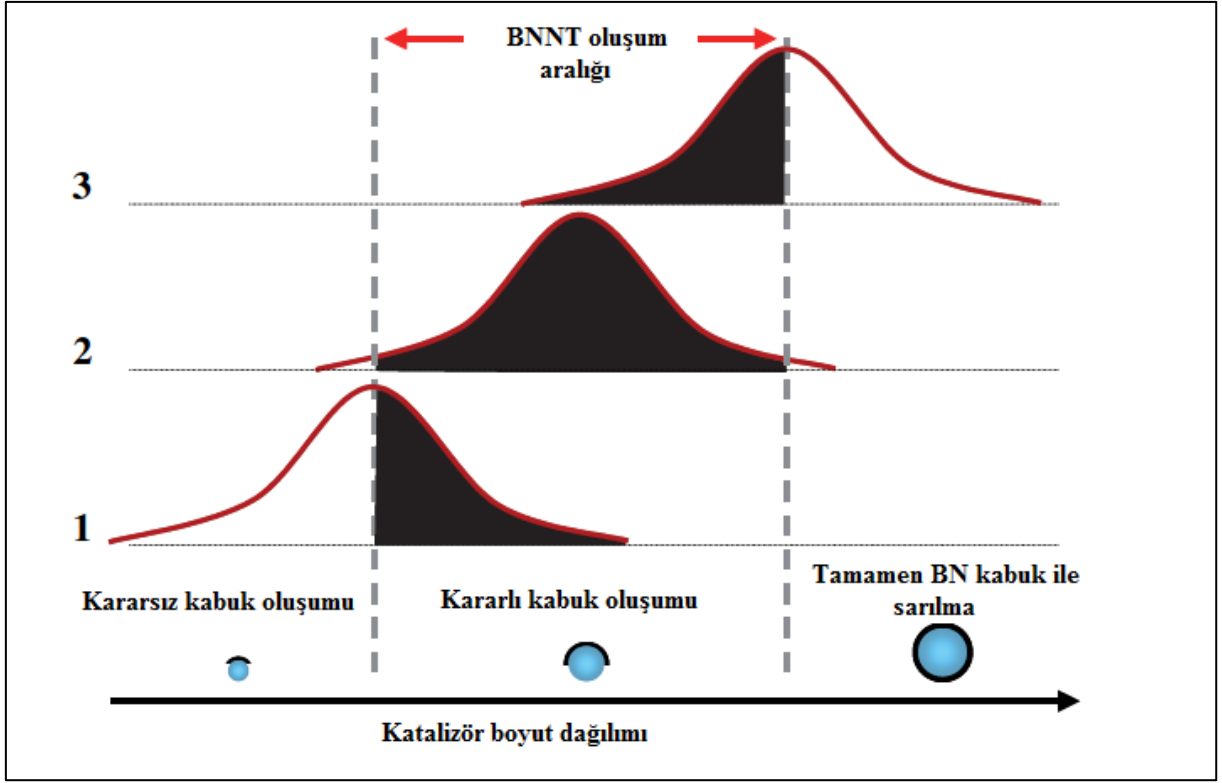
Şekil 3.32’de a-B’li numunenin TEM görüntüsünde tüpün çapı 40 nm ve etrafı da amorf yapı ile kaplıdır. Tüpün yanında ok işareti ile gösterilen katalizör partikülü oldukça küçük çaptadır ve amorf yapı içerisinde dağıldıkları görülmektedir. Şekilde 3.33’daki h-BN numunenin TEM resminde farklı boyutlarda katalizörler partiküllerinin yapı içerisinde dağıldığı ve bir kısım çok küçük çaplı katalizörlerde, tüplerin içine girdiği görülmektedir. Görüntüde uygun ebatlı katalizör partikülleri üzerinde tüp büyümesi tespit edilmemiştir. Ancak katalizör partikülü tüp büyümesi için ideal boyutta olsa bile yüzeyinin temiz olması iyi bir katalizör etkisi sağlaması için gereklidir [105]. Her iki başlangıç malzemesi için çok küçük çaplı katalizör partikülü üzerinde tüp oluşumu benzer oranlarda düşmüştür.



Şekil 3.33. Yalnızca küçük boyutlu ve at.%2 katalizör oranlı h-BN'li numunenin 1300°C'de 2 saat NH_3 +Ar ortamında tavlama işleminden sonra TEM resimleri

Katalizör boyutu oluşan nano tüp miktarı ve nano tüplerin boyutları üzerinde etkiye sahip olduğu görülmüştür. Albert yapmış olduğu çalışmada belli bir katalizör boyutu sağlandığında bu katalizör üzerinde tüplerin oluştuğu ve sıcaklık arttıkça katalizör boyutunun arttığını tespit etmiştir. Ayrıca oluşan tüplerin çaplarının katalizör çapı ile uyumlu olduğu başka araştırmacılar tarafından da tespit edilmiştir [106,108,109]. Aynı şekilde M.H.Rümmeli ve grubunun yapmış olduğu çalışma sonucunda tüp oluşumu için ideal bir fırın sıcaklığı ve katalizör boyutu ilişkisi olduğu belirtilmiştir. [107].

Şekil 3.34 üç farklı fırın sıcaklığı için katalizör boyutu değişimi verilmiştir [107]. Kesikli çizgiler arasındaki alanda nanotüp oluşumu gözlenmektedir.

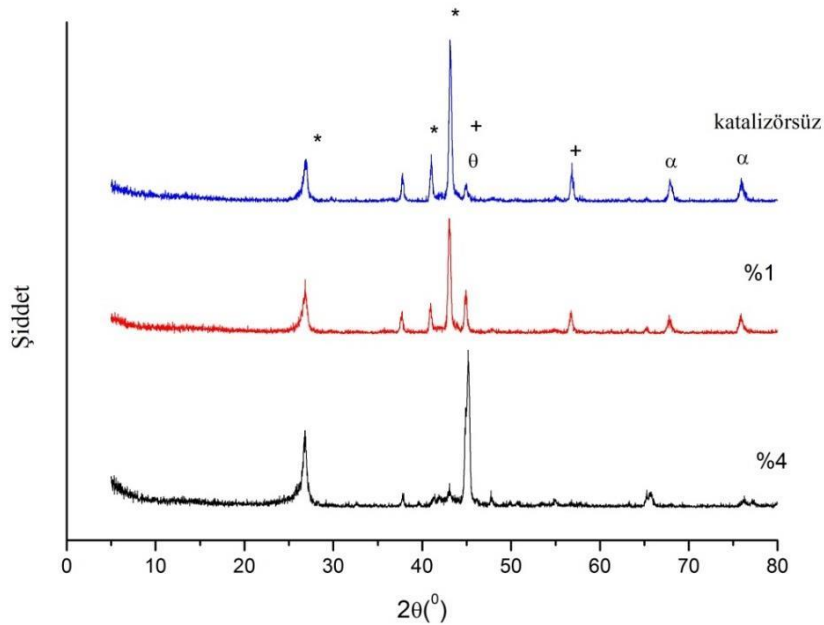


Şekil 3.34. Katalizör partikülünün boyut dağılımı modeli [107]

Şekil 3.34'deki modele göre 1 no'lu düşük fırın sıcaklığı için belli bir çapın üzerinde olan katalizör partikülleri üzerinde tüp oluşumu gözlenirken, belli çapın altındaki katalizör partiküllerinde istenilen yarım küre şeklinde kabuk oluşumunun olmadığı ve bu sebepten tüp oluşumu gözlenmediği görülmektedir. 2'nolu fırın sıcaklığında daha yüksek sıcaklık ve uygun katalizör boyutundan dolayı oldukça fazla miktarda tüp oluşumunun olabileceği belirlenmiştir. 3'nolu yüksek sıcaklık ayarında yine ideal çaptaki partiküller üzerinde tüp oluşumu mevcut olabilirken, katalizör partikülünün boyutunun artması tüp dışında yapılara dönüşüme sebep olduğu belirtilmektedir. Bu büyük çaplı partiküller tamamen BN kabuklarla sarılarak nano soğan denilen yapıyı oluşturmuştur. Bu sonuçlarda, katalizör çapının tüp oluşumu için kritik parametrelerden biri olduğu ve uygun katalizör boyutunun ideal bir sıcaklıkta katalizör üzerinde nano tüp büyümesinde etkili olmaktadır. Sıcaklık arttıkça partikül boyutunun artış sebebi, katalizörün nano boyutlu olmasından dolayı sıcaklığın etkisiyle topaklanarak daha büyük boyutlara ulaşmasının olduğunu düşünülmektedir.

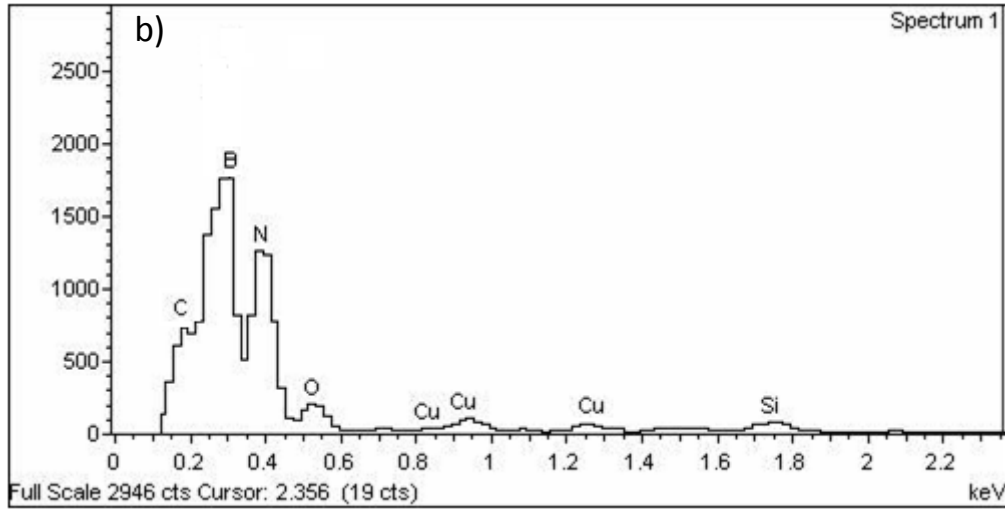
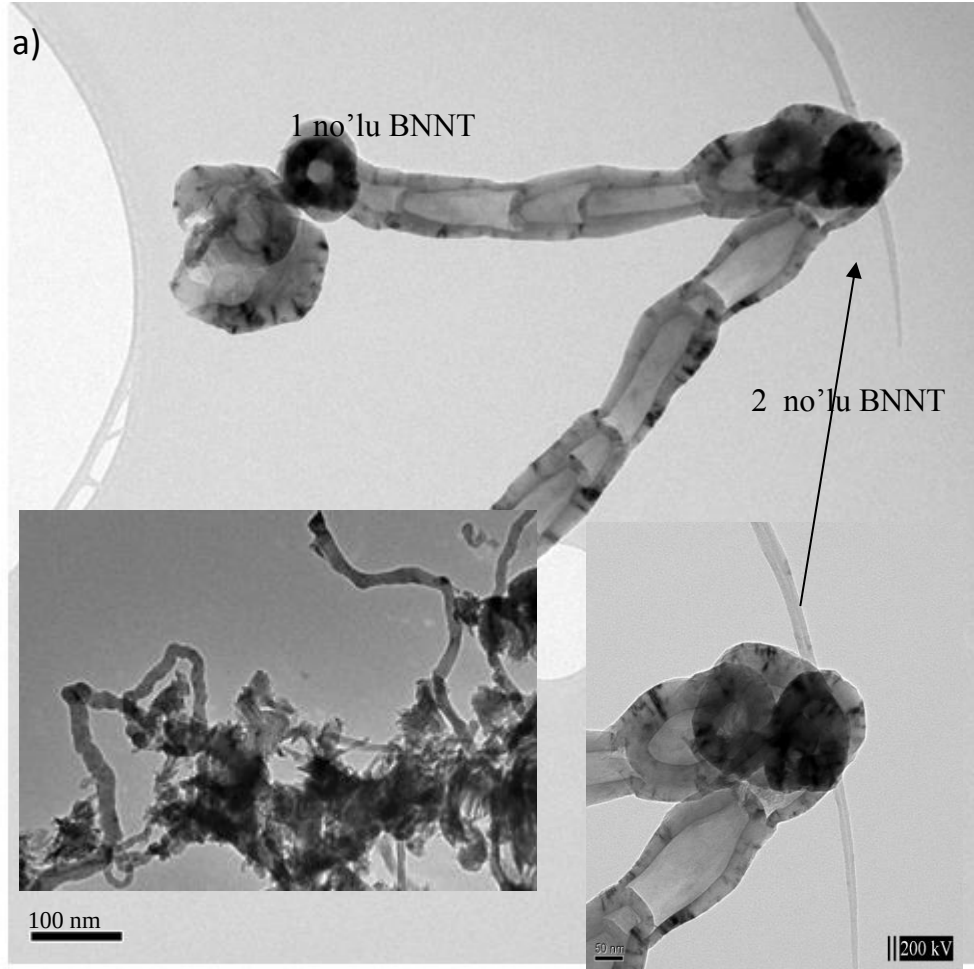
3.2.3. Katalizör Miktarının BNNT Oluşmasına Etkisi

Katalizörün türü ve boyutunun belirlenmesinden sonra katalizörün hangi oranda katılması gerektiği de önemli bir noktadır. Bunun için numuneler atomca %1 ve %4 oranında Fe katalizörlü ve katalizörsüz olarak hazırlanmıştır ve ardından 1300°C’de 2 saat NH₃+Ar ortamında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Ürünlerden alınan XRD analizi Şekil 3.35’de verilmiştir. Bu sonuca göre katalizörlü büyümenin nano tüp ürünlerin miktarını oldukça arttırdığı görülmektedir. Katalizör miktarının artması da ürün miktarının oldukça arttırmaktadır. XRD analizlerine göre yaklaşık 26,7°’deki (002) h-BNNT ait pikin şiddeti, atomca % 4 katalizör katılmış numunede diğerlerine göre daha yüksektir ve bu numunede amorf yapı miktarı oldukça azdır. Farklı katalizör miktarı ve katalizörsüz numunelerin 41° (100) ve 43,8° (101)’de ki diğer BN pikleri görülmektedir. 45° ki Fe+FeB piki katalizörsüz numunede çok düşük şiddettedir. Bu derecede pik vermesinin sebebi öğütme kontaminasyonlarından dolayı yapıya karışan demir parçacıklarının bulunmasıdır. (at) %4 katalizör katılmış numunede de 45°’deki pikin şiddeti (at) %1 katalizör katılmış numuneninkinden yüksektir. 37° ve 68° ve 77°’de Fe₄N pikleri her üç numune içinde görülmektedir.



Şekil 3.35. Katalizörsüz ve farklı katalizör oranı katılan a-B’li numunelerin 1300°C’de 2 saat NH₃+Ar ortamında tavlama işleminden sonra XRD analizi sonuçları. *:h-BN, +:FeB ,α:Fe₄N, θ: α-Fe

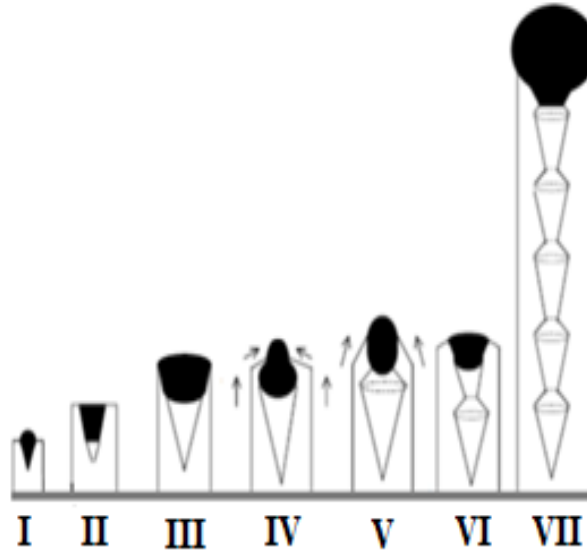
Şekil 3.36.a'da %4 katalizör katılmış ve 1300°C'de 2 saat $\text{NH}_3 + \text{Ar}$ ortamında tavlama işlemi yapılmış a-B'li numunenin TEM görüntüsü verilmiştir. Şekil'de 1 numaralı nano tüpün uç kısmındaki katalizör partikülünden başka bir tüpünde büyümeye çalıştığı görülmektedir. Aynı şekilde 2 numaralı tüpün katalizör partikülü üzerinde başka bir tüp yumrusu büyümeye çalışmış ve bu tüp 1 numaralı nano tüpün ucundan devam etmiştir. 1 numaralı tüp iki uçta katalizör partikülleri ile beslenmiştir. Ayrıca şekilden de görüldüğü gibi tüplerin içlerinde yer yer siyah bölgeler bulunmaktadır. Bunların da Fe olduğu düşünülmektedir. Katalizörlü numunelerde de katalizörsüz serbest büyüyen tüpler mevcuttur. Bunların miktarı oldukça azdır. Genellikle amorf topakların dış kısımlarındaki öğütme sonunda deformasyona uğramış BN levhaların, tavlama esnasında tüp şekline dönüşmesi ile oluştukları düşünülmektedir. Şekilde görülen tüpün morfolojisi iskelet tipli bambudur. Tüplerin çapları 70 nm civarındadır. Şekil.3.36.b'de verilen nanotüpün duvarları üzerinden alınan EDS sonucuna göre baskın kompozisyon B-N'dir. C ve Cu, elementleri karbon kaplı Cu elekden (grid) dolaydır. Si ve O'nun deneyler esnasında çalışma ortamından ürünlere geçtiği düşünülmektedir.



Şekil 3.36.a) %4 katalizör katılmış ve 1300°C’de 2 saat NH_3 +Ar ortamında tavlama işlemi yapılmış a-B’li numunenin TEM resmi b) Şekildeki nanotüp duvarları üzerinden alınan EDS analizi

Şekil.3.36.a’da TEM görüntüsünde verilen verilen nano tüp yapısı, çalışmalarda iskelet tipli (skeletal type, içiçe geçmiş kılcal yapı) olarak tanımlanmıştır [95,114]. Şekil.3.37’de

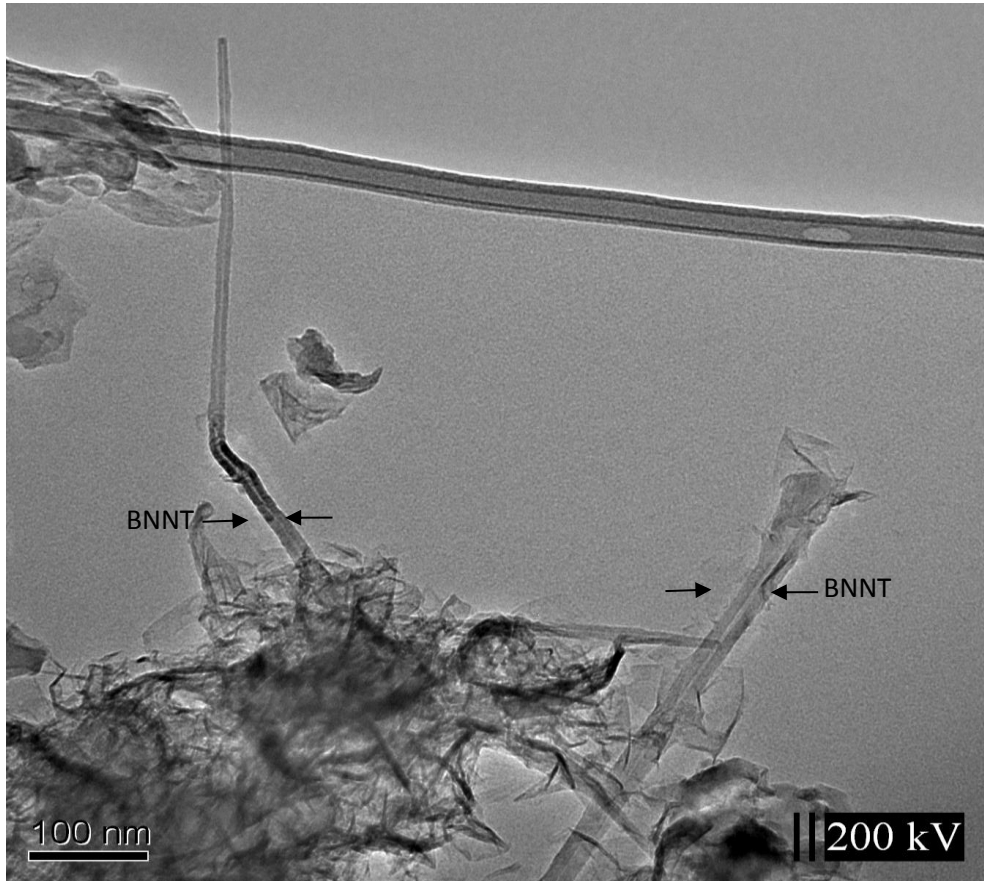
verilen büyüme morfolojisinde çekirdek partikülünden silindirik olmayan bir şekilde katalizöre doğru daralan bir tüp büyümesi gözlenmektedir (Şekil.3.37.I). Katalizör ve BN kabuklar arasında uyumlu bir arayüzey mevcuttur. Bu özel arayüzey sınırından dolayı, katalizör partikülü ve tüpün alt sınırı arasında kılcal etkiden dolayı katalizör partikülün itilmesi ile konik bir boşluk oluşur (Şekil.3.37.II). Dış yüzeylerden yüzey difüzyonu ve iç yüzeylerden yüzey ve hacim difüzyonu vasıtası ile tüp büyümesi sürekli devam etmektedir (Şekil.3.37.III). İç duvarlar tüpün alt sınırındaki dış duvara ulaştığında konik kesit maksimuma ulaşmaktadır ve dış duvarların iyice germesi ile ilk konik kesitli tüp yumrusu oluşur (Şekil.3.37.IV). Büyüme yüzey difüzyonu vasıtası ile uyumlu ara yüzeyler arasında devam eder (Şekil.3.37.V). Büyüme konsantrasyon ve sıcaklık gradyanının her ikisinin etkisi ile son hale ulaşmaktadır (Şekil.3.37.VI) [95]. Bu tüp morfolojisinin oluşumu tamamen katalizör partikülü ve oluşan BN kabuklar arasındaki arayüzey sınır uyumundan kaynaklanmaktadır. Bu tip tüp yapısı mekanik elastikliğın gerekli olduğu birleştirme, düğüm gibi noktalar için ideal olduğu söylenmiştir. Genel olarak bu morfolojideki yarı iletken BNNT'ler ohmik metalik kontaklar ve diğer IT uygulamaları için potansiyel bir malzemedir [95].



Şekil 3.37.İskelet tipli bambu tüplerin büyüme modeli [95]

Şekil 3.38'de Katalizörsüz ve 1300°C'de 2 saat $\text{NH}_3 + \text{Ar}$ ortamında tavlama işlemi yapılmış a-B'li numunenin TEM görüntüsü verilmektedir. Katalizörsüz numunede de azda olsa nanotüp ürün tespit edilmiştir. Bu tüplerin oluşum morfolojisi öğütmenin şiddeti ile

iyice eğilmiş, bükülmüş, kıvrılmış BN tabakaların tavlama sırasında kıvrılarak silindir şekli alması ile oluşmuştur. Yeterli iç enerji kazanmış olan tozlarda bu morfolojinin oluşması kaçınılmazdır. Numuneler öğütülürken darbe ve kayma gerilimlerinin her ikisine de maruz kalmışlardır. Bundan dolayı bu oluşumda öğütme tipinin katkısı göz ardı edilemez. Tozların mekanik enerjilerinin yüksek olması tüpe dönüşümün başlıca sebebidir.

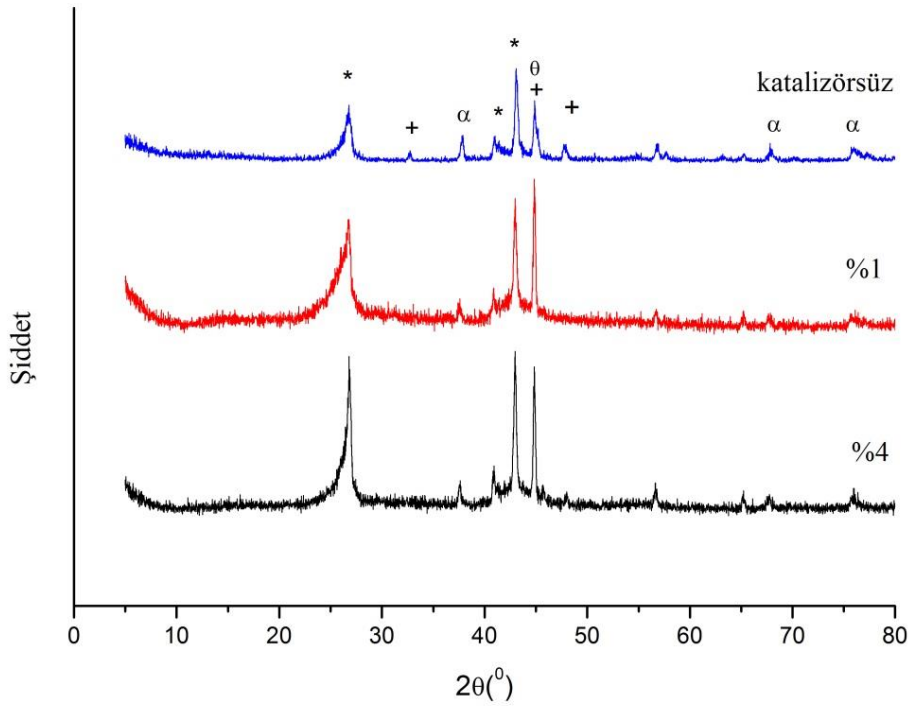


Şekil 3.38. Katalizörsüz ve 1300°C’de 2 saat NH_3 +Ar ortamında tavlama işlemi yapılmış a-B’li numunenin TEM görüntüsü

Yapıda dönüşmeden kalan amorf yapı miktarı katalizörlü numuneye göre oldukça fazladır. Katalizörsüz büyüyen numunelerde tüp morfolojisi tipik paralel duvarlı silindirik tipli yassı ince tüpler şeklindedir. Şekildeki tüplerin çapları yaklaşık 20-22 nm dir.

Şekil 3.39’de katalizörsüz ve (at) %1 ve %4 katalizör katılan h-BN’li numunenin 1300°C’de 2 saat NH_3 +Ar ortamında tavlama işleminden sonra XRD analizi sonuçları

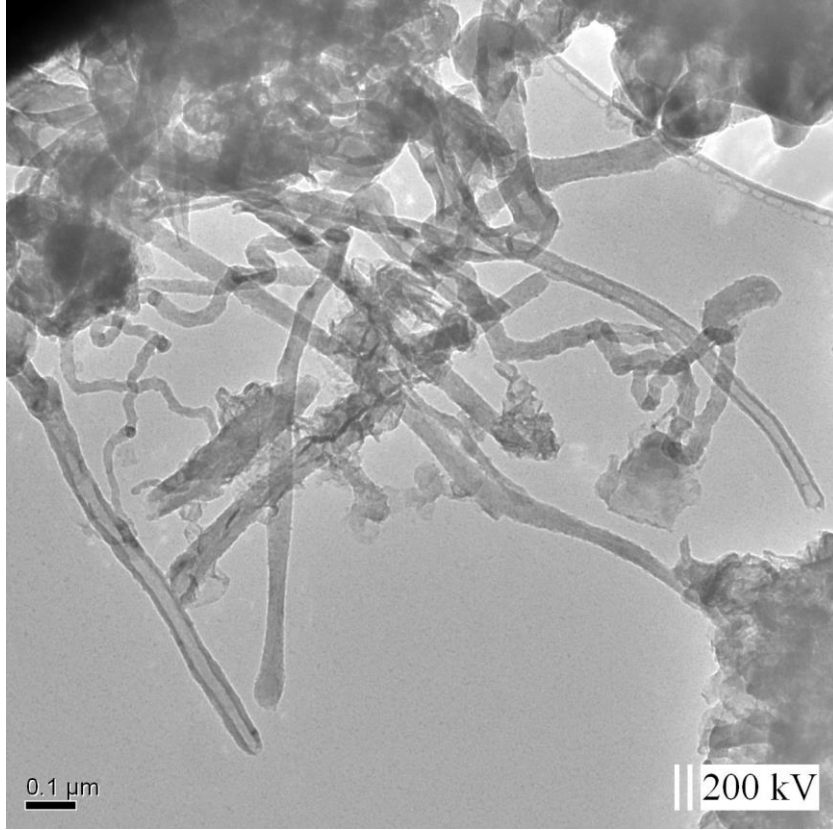
verilmiştir. 26,7 °’deki (002) h-BNNT pikinin şiddeti katalizörsüz ve %1 katalizörlü numunede kademeli olarak artmaktadır. %4 katalizörlü numunede ise 26,7 °’deki pikin şiddetin de fark edilir bir artış vardır. Farklı katalizör miktarı ve katalizörsüz numunelerin her üçünde de 41° (100) ve 43,8° (101)’de ki diğer BN pikleri görülmektedir. 45° ki Fe+FeB piki her üç numunede numunede şiddet vermiştir. 37 °ve 68° ve 78°’de Fe₄N pikleri her üç numune içinde görülmektedir.



Şekil 3.39. Katalizörsüz ve (at) %1 ve %4 katalizör katılan h-BN’li numunenin 1300°C’de 2 saat NH₃+Ar ortamında tavlama işleminden sonra XRD analizi sonuçları

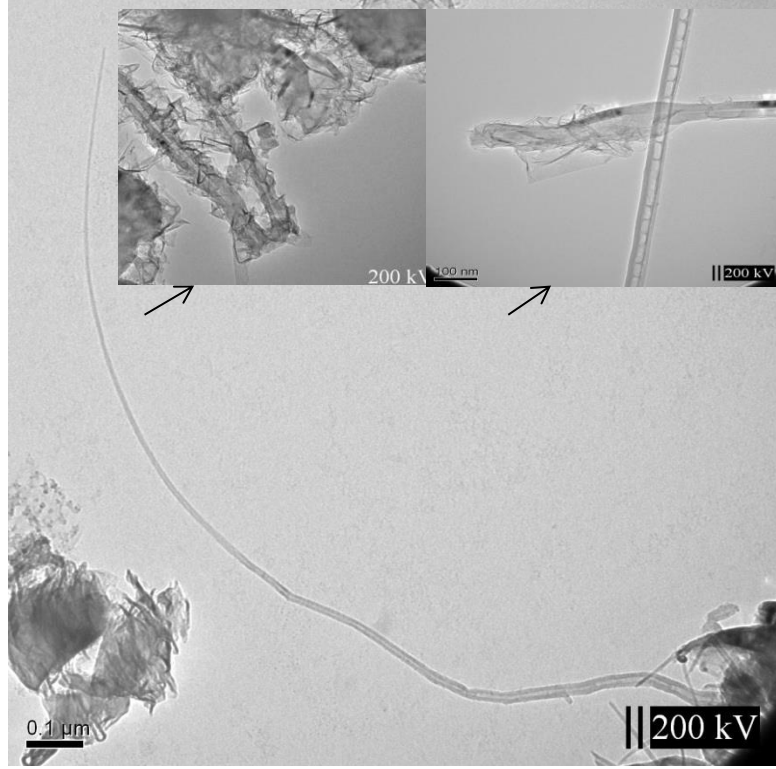
h-BN başlangıç malzemesi için katalizör miktarı değişiminin tüp oluşumuna etkisinin daha kritik bir parametre olduğu deneyler sonunda tespit edilmiştir. Şekil 3.40 at. %4 katalizör katılmış ve 1300°C’de 2 saat NH₃+Ar ortamında tavlama işlemi yapılmış h-BN’li numunenin TEM resmi incelenip at.%4 katalizör katılan ve katalizörsüz numuneler karşılaştırıldığında tüp miktarında değişim tespit edilmiştir. Bu sonuçlara bakılarak a-B numunelerin reaktivitesinin daha yüksek olduğu ve tüpe dönüşümün her şartta gerçekleştiğini söyleyebiliriz. h-BN’li numunelerde ise aynı tip öğütme kullanılması ve öğütme süresinin aynı olması şartlarında a-B’li numuneye göre tozların reaktivitesinin

daha az olması sebebiyle tüpe dönüşüm her şartta daha zor gerçekleşmiştir. TEM resiminde görüldüğü gibi yapıda serbest halde Fe katalizörün olmadığı görülmektedir. Şekilde ki tüp yapıların katalizör partikülü üzerinde büyüdüğü düzgün tüp duvarlarından anlaşılmaktadır. Oluşan tüpün morfolojisi paralel çok duvarlı silindiriktir. Oluşan tüplerin çapı 20-30 nm civarındadır.



Şekil 3.40. a) %4 katalizör katılmış ve 1300°C’de 2 saat NH₃+Ar ortamında tavlama işlemi yapılmış h-BN’li numunenin TEM resmi

Şekil 3.41. Katalizörsüz ve 1300°C’de 2 saat NH₃+Ar ortamında tavlama işlemi yapılmış h-BN’li numunenin TEM görüntüsü verilmiştir. Daha öncede belirtildiği tüpler amorf topakların kenarlarından büyümüştür. Şekilde ki üç görüntü ayrı nano tüplerden alınmıştır. Üç tüp de paralel duvarlı yassı silindirik tip morfolojisine sahiptir. Şekil 3.41 üzerinde uc kenarı verilen çok duvarlı tüpün kenarında iç içe geçmiş BN levhaların kıvrımları bu tüpün katalizörsüz geliştiğinin kanıtıdır. Şekil 3.41 üzerindeki diğer görüntüde tüpün yassı morfolojide olduğunun kanıtıdır. Bu yapılar iki boyutlu büyümenin bir sonucudur. Şekil 3.41’de ise aynı morfolojide büyüyen tüpün 1 mikrona kadar uzadığı görülmektedir. Ancak resimde görüldüğü gibi tüp eksenini boyunca çap daralarak büyüme göstermiştir.



Şekil 3.41. Katalizörsüz ve 1300°C’de 2 saat NH_3 +Ar ortamında tavlama işlemi yapılmış h-BN’li numunenin TEM resmi

Sonuç olarak katalizör katılmış başlangıç malzemeleri için nanotüp miktarının arttığı görülmektedir. Katalizörsüz numunelerde de nanotüp oluşumu (katalizörsüz serbest büyüme ile) gözlenmiştir. Ancak bunların miktarı oldukça azdır.

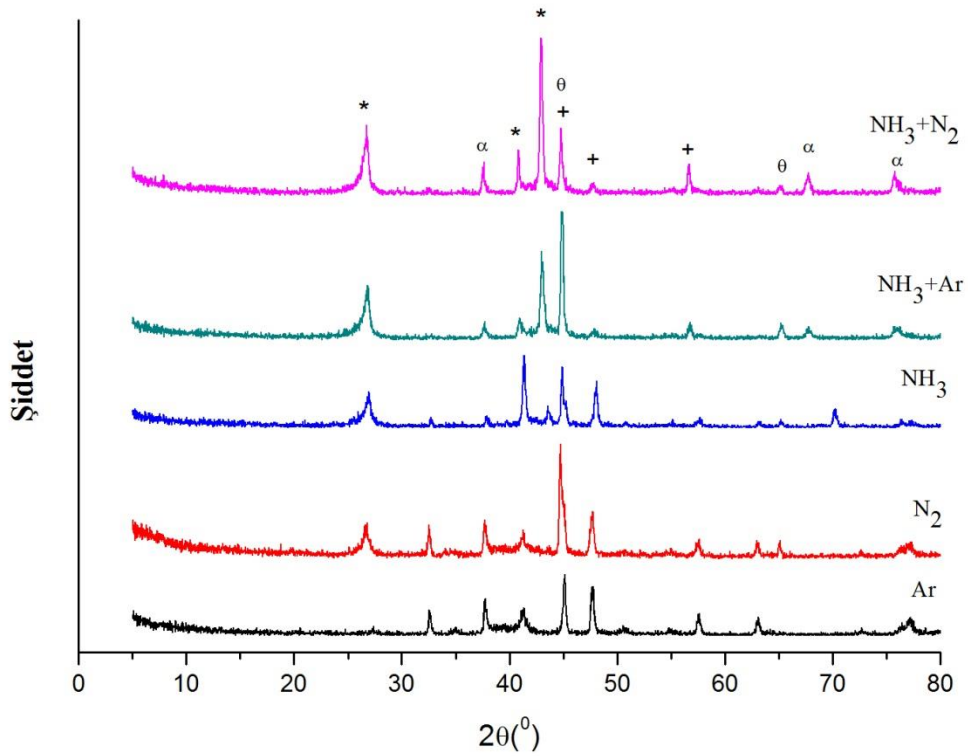
3.3. Tavlama Şartları Deney Sonuçları

3.3.1. Tavlama Atmosferi

Nano tüp ürünlerin oluşumu üzerinde atmosfer gazının büyük etkisi vardır. Çünkü nano tüp büyümesi tavlama sırasında görülmektedir. Bundan önceki deneylerde fırın gazı olarak NH_3 +Ar gazı kullanılmıştır. Fırın atmosferinin nanotüp ürünlerin miktarına etkisini anlamak için farklı (NH_3 + N_2 , NH_3 +Ar, NH_3 , N_2 , Ar) fırın atmosferlerinde deneyler yapılmıştır.

Buna göre Şekil 3.42’de farklı atmosferlerde ısıtılma tabi tutulmuş a-B numunelerin XRD analizi sonuçları verilmiştir. Analiz sonuçlarında, h-BNNT ile ilişkili olan 26,7°’deki piklerinin farklı şiddette olduğu görülmektedir. Piklerin şiddetleri üzerindeki bu farklar,

atmosfer gazlarının etkilerinden kaynaklanmaktadır. a-B’li başlangıç malzemesi için amonyak gazının olumlu etkisi her üç atmosfer (NH_3+N_2 , NH_3+Ar , NH_3) içinde görülmektedir. Özellikle, NH_3+N_2 atmosferinde pik şiddeti oldukça artmıştır. Yaklaşık $26,7^\circ$ ‘deki h-BNNT (002) pikin şiddeti N_2 atmosfer için iyice azalmıştır ve Ar atmosfer için bu pik tespit edilmemiştir. Bu sonuçlar daha reaktif bir gaz olan amonyağın nitritleme reaksiyonu üzerinde olumlu etkileri olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 3.42. 1300°C ’de, 2h farklı gaz atmosferleri altında a-B’li numunenin XRD analizi. *:h-BN, +:FeB, α : Fe_4N , θ : α -Fe

Ayrıca 41° (100) , $43,8^\circ$ (101)’de ki diğer bir h-BN pikleri her fırın ortamı görülmektedir. 45° ve 48° ve 58° ‘de Fe+FeB piki değişik şiddetlerde her fırın ortamı için tespit edilmiştir. Aynı şekilde 37° ve 68° ve 77° ’de Fe_4N pikleri her ortam için belirlenmiştir.

Şekil 3.43’de 1300°C ’de, 2h tavlanan a-B’li numunenin her fırın atmosferi için TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 8.43.a-b-c’deki TEM resimlerinde amonyak içeren ortamlarda ki tüp oluşumunun daha yoğun olduğu görülmektedir. En yoğun tüp oluşumu Şekil 3.43.a’da NH_3+N_2 atmosferinde elde edilmiştir. Bu gaz karışımının kullanıldığı a-B’li numunelerde nitritleme işleminin etkisi oldukça artmış ve tavlama sonunda amorf yapı

miktarı azalmıştır. Şekilde ok işareti ile gösterilen siyah bölgelerde nano tüpler iç içe geçmiş şekilde görülmektedir. NH_3+N_2 gaz karışımı, amonyaktan elde edilen azot miktarının yetersiz kalması durumunda N_2 gazı kullanılarak ortamındaki azot miktarı artırması sağlanmış ve tüp miktarının artması bu durumun başarılı olduğunu göstermektedir. Oluşan tüplerin büyük bir kısmı bambu morfolojidedir. Tüplerin çapları yaklaşık 100 nm'nin altındadır.

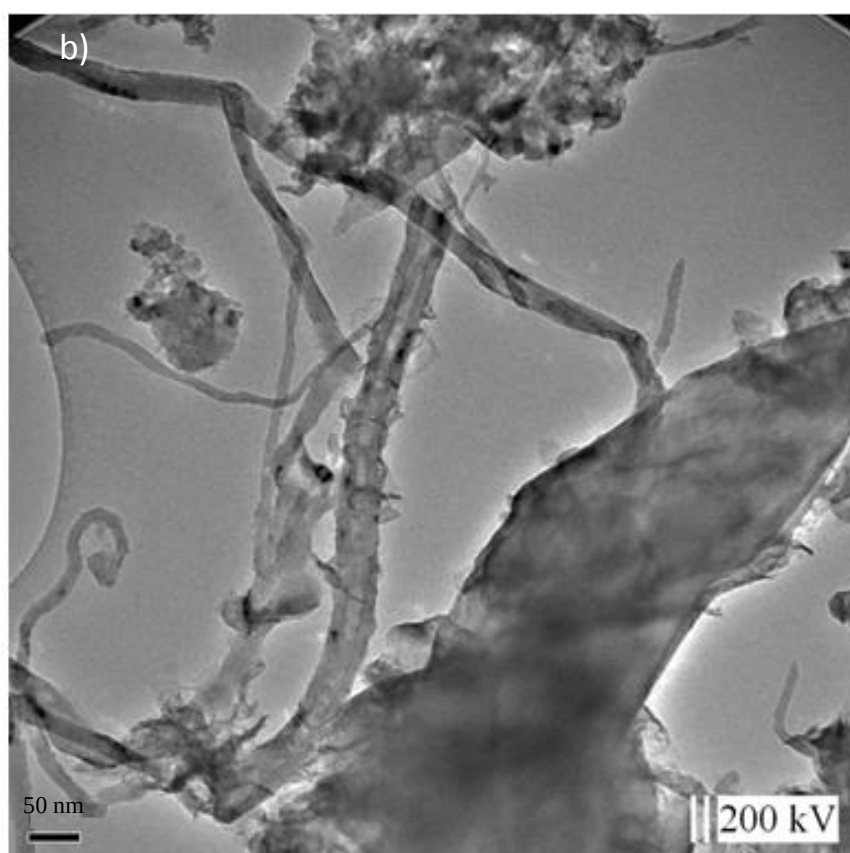
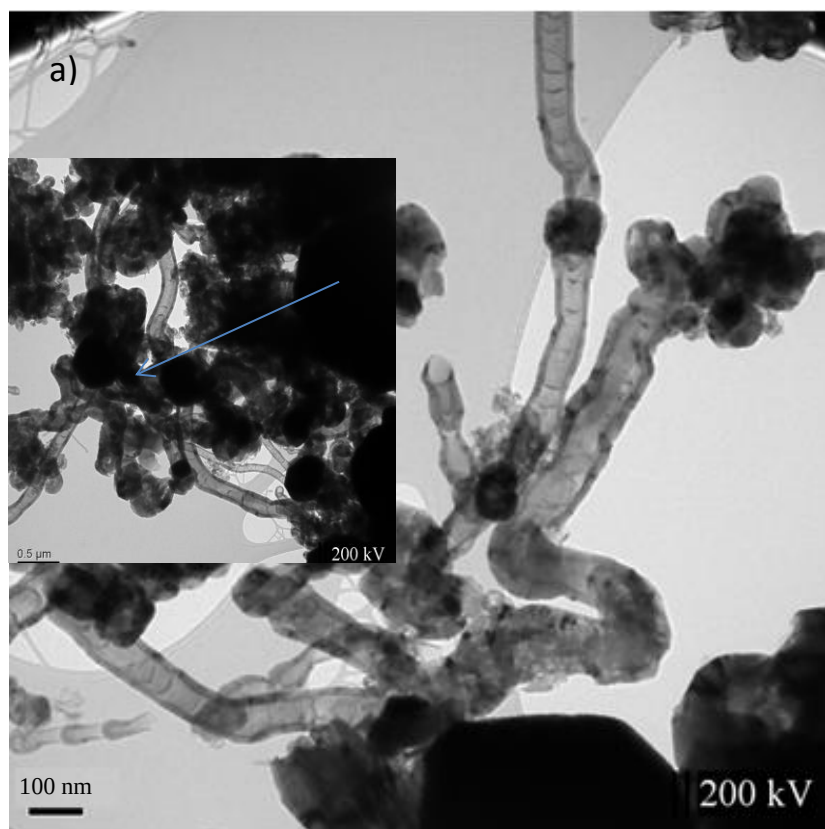
Şekil 3.43.b'de TEM resimlerine bakılarak NH_3+Ar gazı ortamında, oluşan tüplerin daha küçük çaplı ve paralel duvarlı silindirik yapıda oldukları görülmektedir. Atmosferler arasında a-B numune için farklar mevcuttur. NH_3+Ar atmosferinde amorf yapı varlığı, NH_3+N_2 ortamına göre daha fazladır. Tüpler silindirik tipte oluşmuştur. Tüplerin çapları 100 nm'nin altındadır.

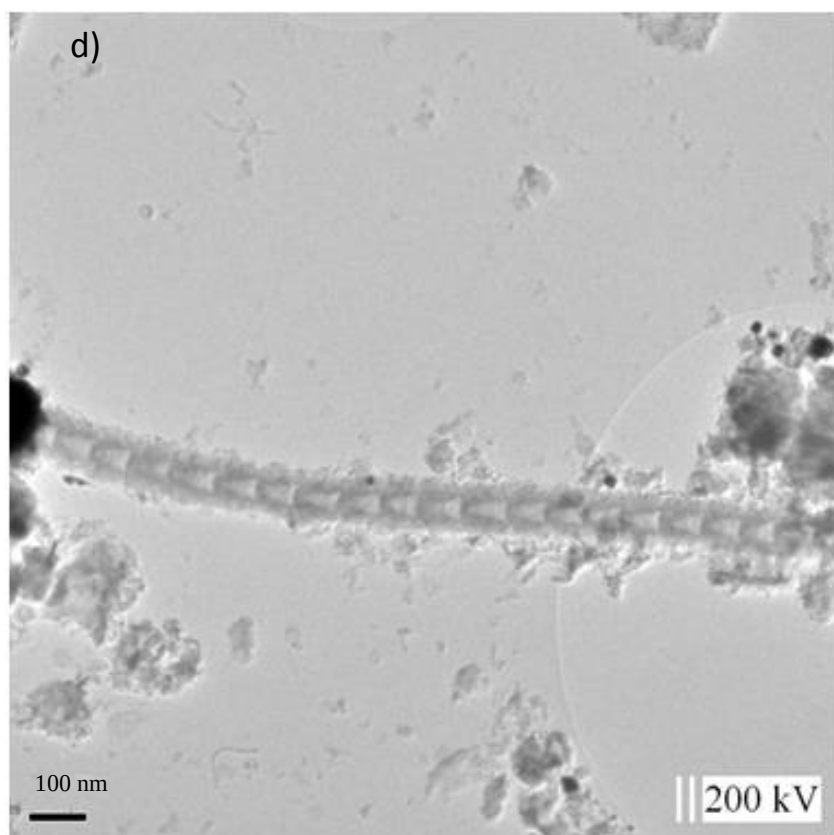
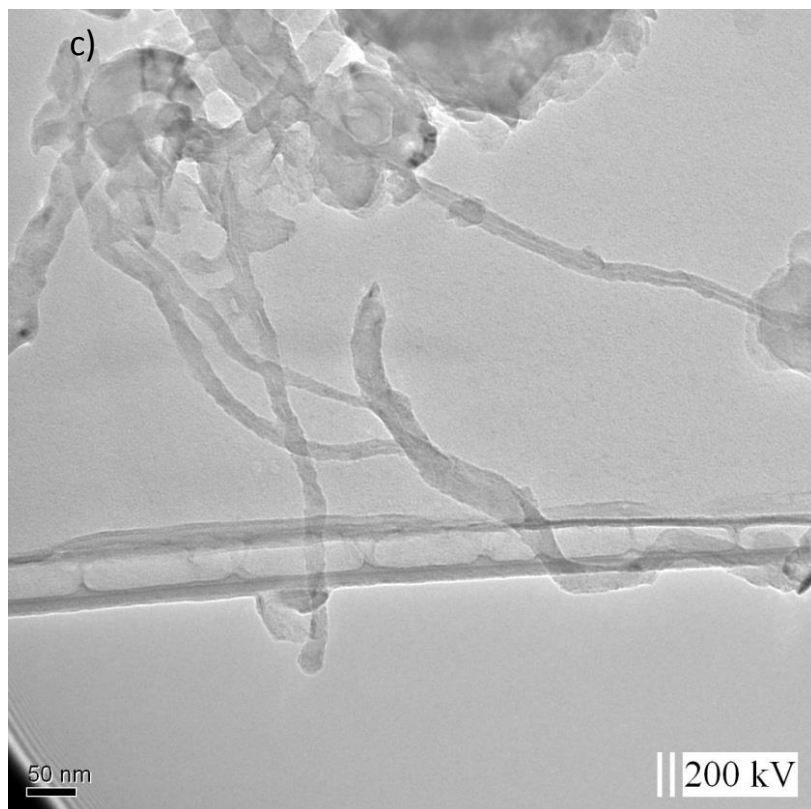
Şekil 3.43.c'de NH_3 gazı kullanılarak yapılmış deney sonunda elde edilen nanotüpler görülmektedir. Tüplerin çapları 50 nm'den küçüktür ve morfolojileri paralel duvarlı silindiriktir. Nano tüplerin küçük çaplı büyümesinin nedeni ince tabakalı (002) düzlemler üzerinde oluşumuna ve bu düzlem üzerinde iki boyutlu büyümenin gerçekleşmesine bağlanmaktadır [12,111]. Tüp miktarı, NH_3+Ar , NH_3+N_2 ortamlarına göre düşüktür.

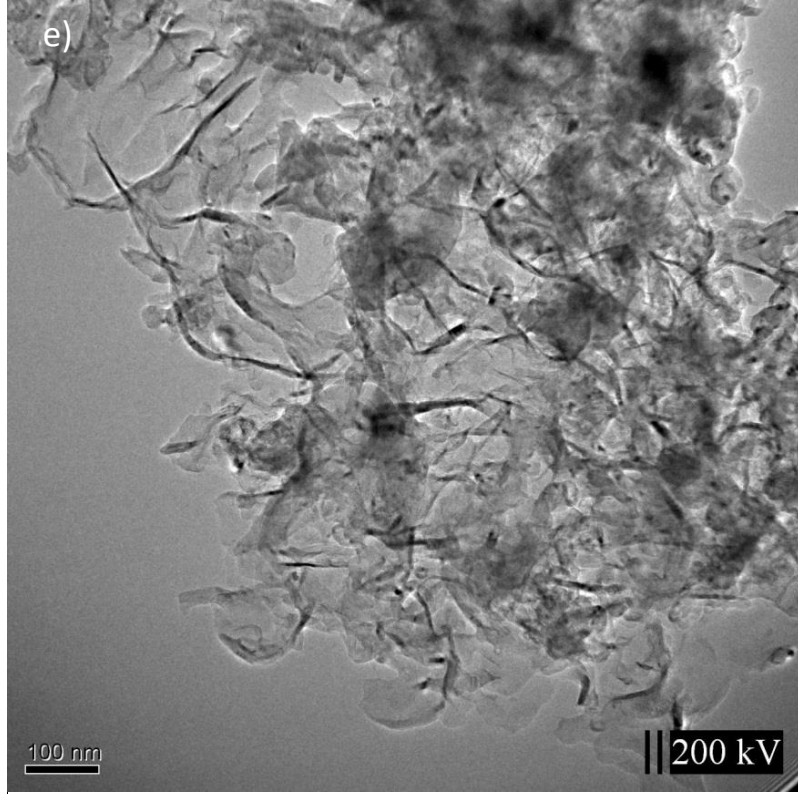
Ju Yun'un yaptığı çalışmada N_2 atmosferi altında oluşan tüp çaplarının NH_3 atmosferde oluşanlara göre büyük olduğunu belirtilmiştir [12]. Bunun nedeni yalnızca NH_3 atmosferi kullanıldığında katalizör partikülün tam etki gösterememesi ve NH_3 gazı altında nitritleme reaksiyonunun yavaş olmasına bağlanmıştır.

Şekil 3.43.d'de N_2 atmosferde elde edilen nanotüp görülmektedir. Amonyak içeren ortamlara göre tüp miktarı düşse de oluşan tüpün kristallliği yüksektir. Amonyak ortamında oluşan tüplere göre, tüp çapları artmaktadır [12]. Şekilde ki tüpün çapı yaklaşık 70 nm'dir. Morfolojisi iskelet tipli bambudur.

Şekil 3.43.e'deki a-B'li numunelerin Ar atmosferinde ki TEM görüntülerin verilmiştir. Ar atmosferin nitritleyici bir etkisi bulunmamaktadır. TEM görüntüsünde, numunelerde rekristalizasyonun olmadığı görülmektedir. Bu sonuç, a-B'li numuneler için, tavlama atmosferinin nitritleyici etkisinin bulunması gerektiğini göstermiştir.



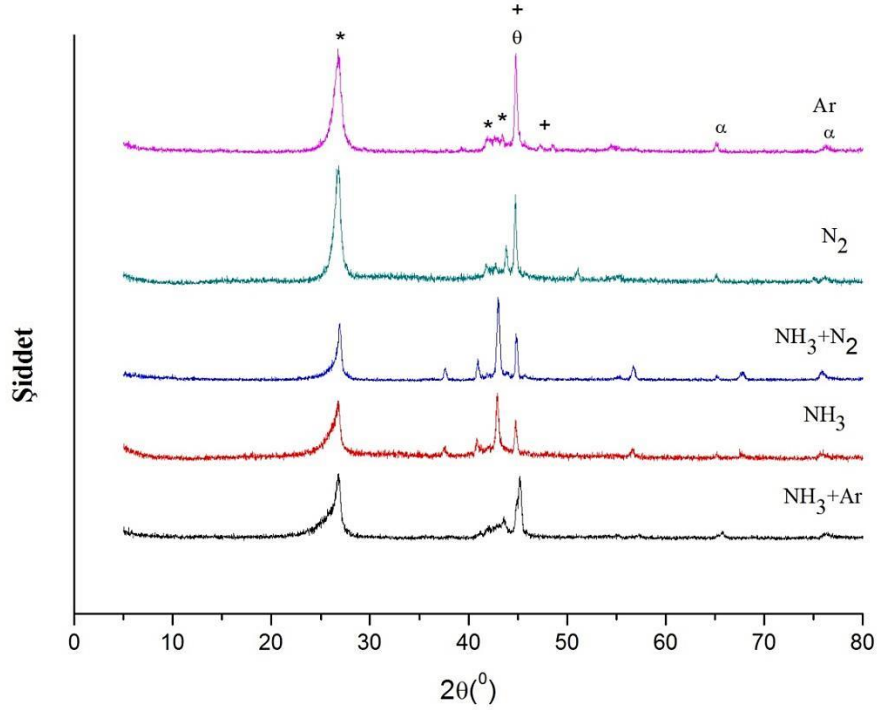




Şekil 3.43. 1300°C’de, 2h a-B’li numunenin a) NH_3+N_2 b) NH_3+Ar c) NH_3 d) N_2 e) Ar atmosferleri için TEM resimleri

Şekil 3.44’de h-BN numuneler için XRD analizi verilmiştir. Analizde, NH_3+N_2 , NH_3+Ar ve NH_3 atmosferleri pik şiddetlerinin aynı olduğu ve N_2 ve Ar atmosferinin XRD sonuçlarında, amonyak içeren ortamlara göre (NH_3+N_2 , NH_3+Ar ve NH_3) pik şiddetinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni 26,7°’deki h-BNNT (002) piki yalnızca nanotüp yapıları temsil etmemesidir. Bu sonuç ile h-BN numuneler için daha az reaktif/inert gaz atmosferde rekristalizasyonun arttığını göstermektedir.

41° (100) BN ve 43,8° (101)’de ki BN piki tüm atmosferler için görülmüştür. Aynı şekilde 45° ki Fe+FeB piki her ortam için 48°’de Ar ortamında, 58° NH_3+N_2 ve NH_3 ortamında görülmektedir. Fe_4N pikleri 37° NH_3+N_2 ve NH_3 , 68°’de NH_3+Ar , Ar ve N_2 ortamında ve 77°’de her ortamda görülmektedir.

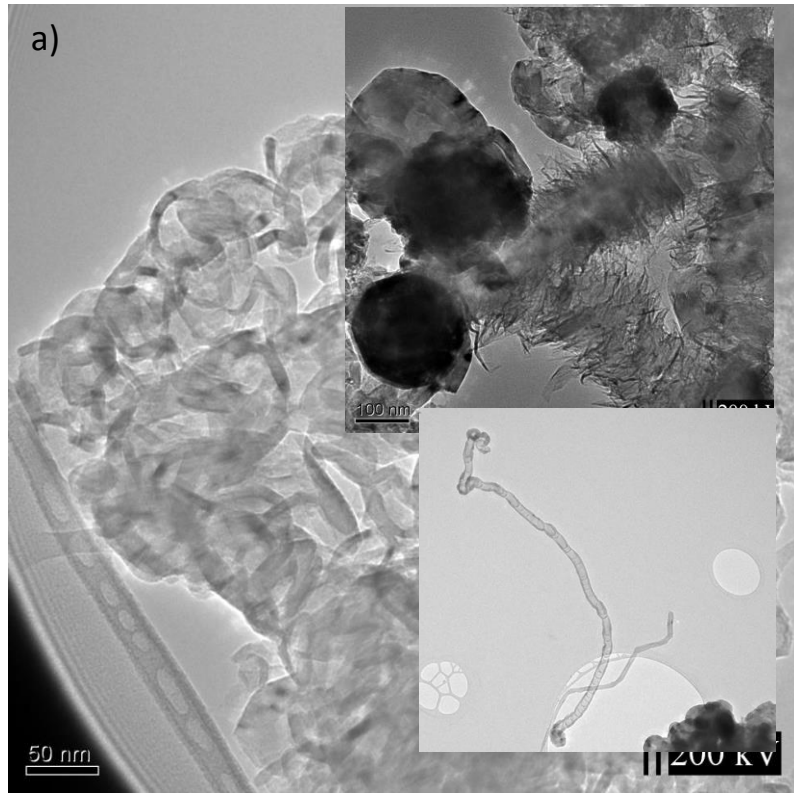


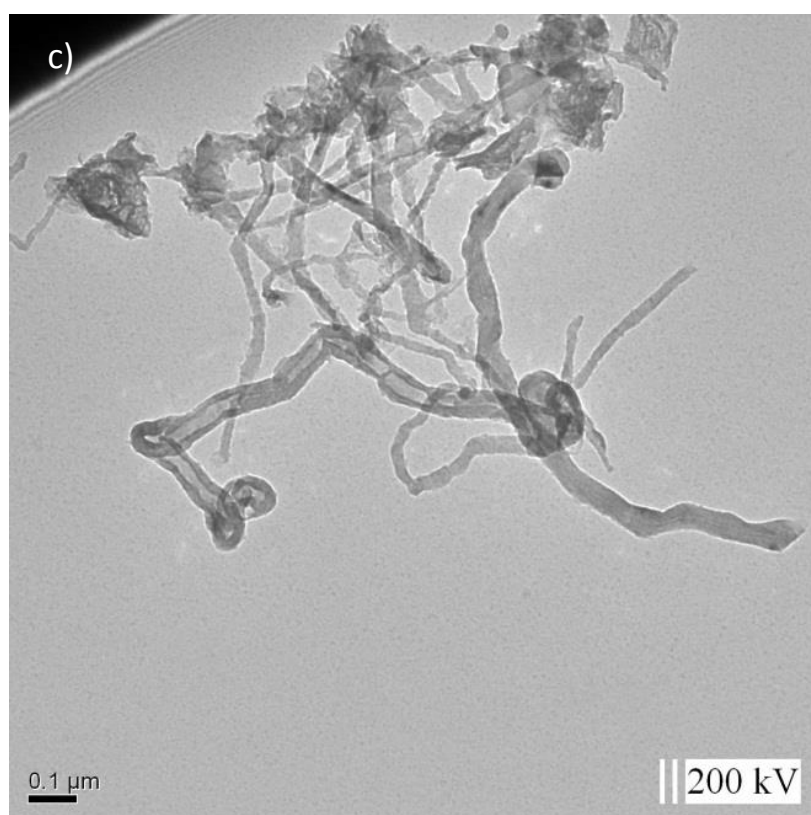
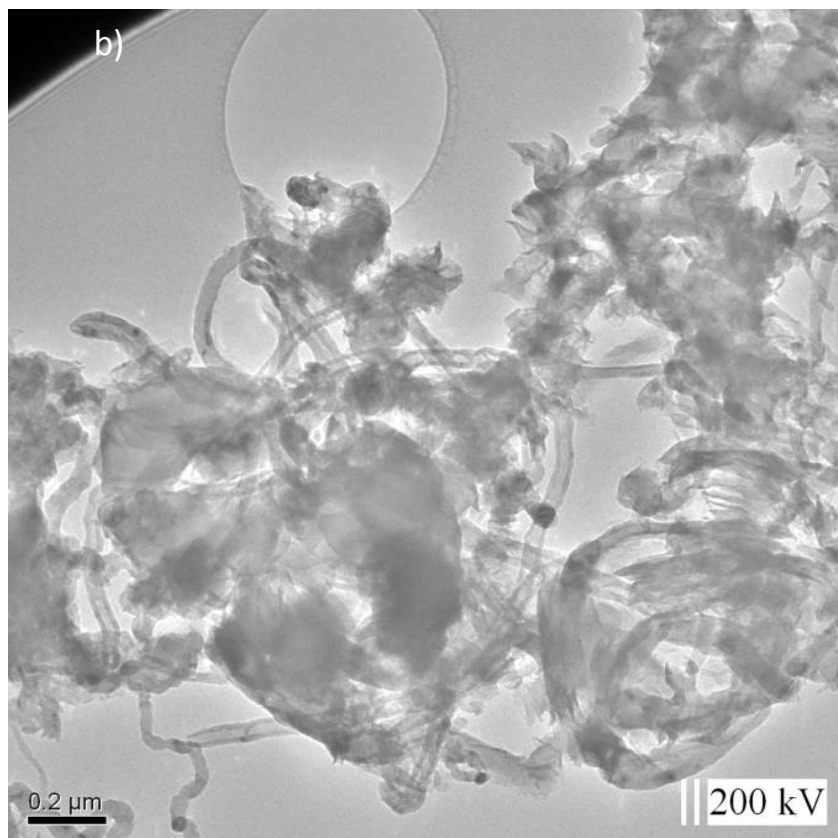
Şekil 3.44. 1300°C’de, 2h h-BN’li numunenin a)NH₃+N₂ b) NH₃+Ar c) NH₃ d) N₂, e) Ar atmosferleri için XRD analizi. *:h-BN, +:FeB ,α:Fe₄N, θ: α-Fe

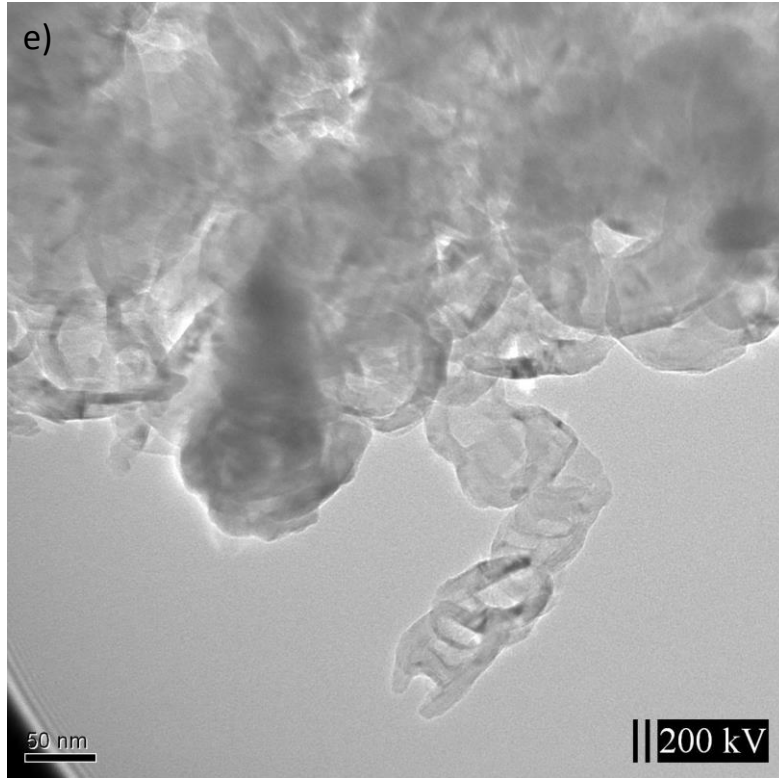
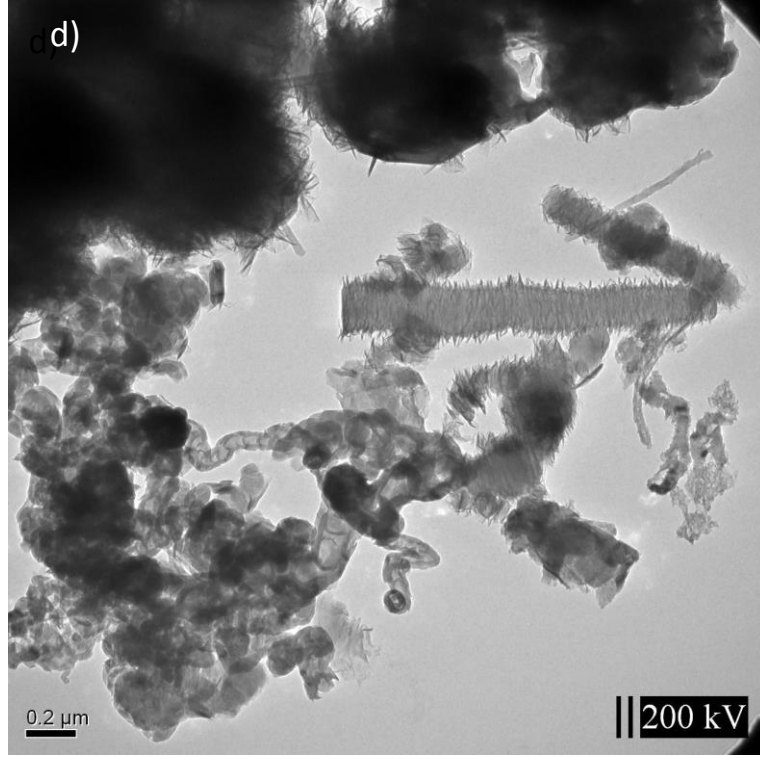
Şekil.3.45’de 1300°C’de, 2h h-BN’li numunenin her tavlama atmosferi için TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.46.a’da NH₃+N₂ atmosferi için nano tüpler oluşmuştur. Ancak tüp dışındaki diğer nano kristalin yapı miktarı daha fazladır. Bu TEM görüntüleri ışığında h-BN numuneler için yüksek miktarda azot içeren bir ortama ihtiyaç olması görülmektedir. Oluşan tüpler bambu tiptedir. Tüplerin çapları 100 nm’nin altındadır. Nanotüp ürünlerin yanında nanotellerde yapıda oluşmuştur. Bu nanoteller yaklaşık 200 nm çaplıdırlar

Şekil 3.45.b’de NH₃+Ar atmosferinde h-BN numunenin TEM görüntüsü verilmiştir. Buna göre NH₃+Ar atmosferinde yoğun tüp oluşumu elde edilmiştir. Bu durum h-BN numunelerde ideal şartlar oldukça kritik olduğunu ve şartlar değiştiğinde tüp oluşumunun düştüğünü göstermektedir. NH₃+Ar bu numuneler için kritik şartlardan biridir. Şekilde görüldüğü gibi amorf yapıların altında bile nano tüpler mevcuttur. Oluşan tüpler paralel çok duvarlı silindirik tiplidir. Çapları 50 nm’nin altındadır. Şekil.3.45.c’de NH₃ atmosfer için TEM görüntüsü verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi küçük çaplı tüp oluşumu görülmektedir.

Şekil 3.45.d'deki TEM resmine göre N₂ atmosferinde tüp oluşumu görülmektedir. Ancak tüp dışında rekristalize olan diğer yapılarda mevcuttur. TEM görüntüsüne göre nanotüplerle beraber nanotellerde yapıda tespit edilmiştir. Şekil 3.45.e'de Ar atmosferinde h-BN numuneler için nanotüp oluşumu beklenmiştir. Ancak yapıda az miktarda nano tüp görölse bile bunların oldukça hatalı bir biçimde oluştuğu görülmektedir. Öğütme sonunda oldukça düzensiz, hata oranı yüksek bir yapının elde edilmesi ve tavlama sırasında herhangi bir kimyasal reaksiyonun olmaması tüpün bu şekilde oluşmalarındaki en büyük etkindir. Benzer bir durum başka çalışmalarda tespit edilmiştir [7,83,84]. Şekildeki nano tüpün çapı 100 nm'nin altındadır. Bambu morfolojide oluşmuştur.





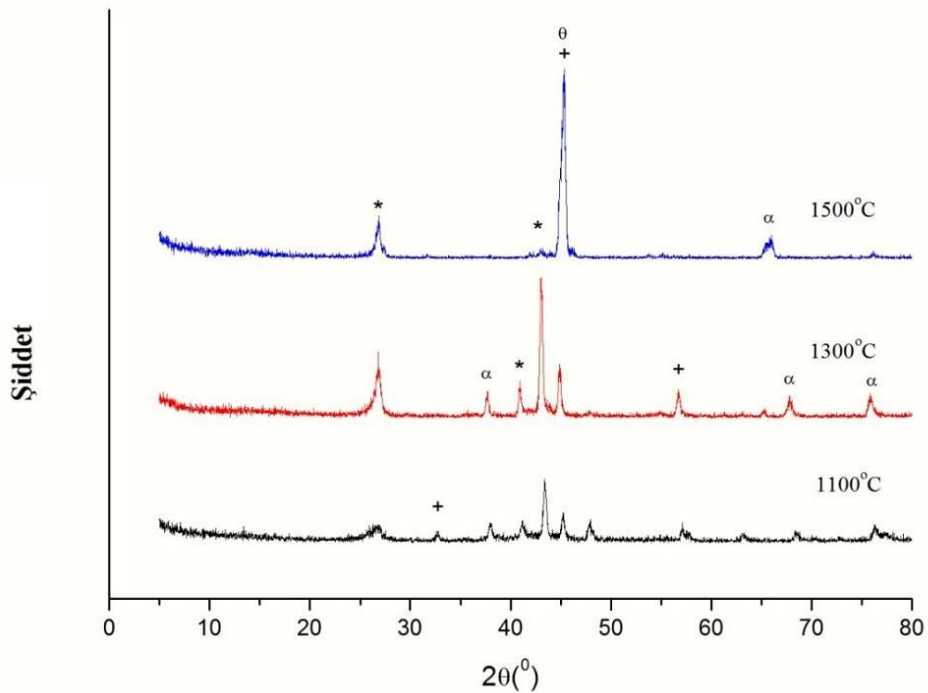


Şekil 3.45. 1300°C’de, 2h h-BN’li numunenin a)NH₃+N₂ b) NH₃+Ar c) NH₃ d) N₂, e) Ar atmosferleri için TEM resimleri

Sonuç olarak her iki başlangıç malzemesinin atmosfer gazlarına farklı tepkiler gösterdiği görülmektedir. a-B malzemesi oldukça reaktif olduğu için hemen hemen her atmosfer ortamında tüpe dönüştüğü görülmektedir. Ancak en iyi sonuçlar NH_3+N_2 ortamında elde edilmiştir. h-BN malzemenin de hemen hemen her ortamda tüpe dönüştüğü tespit edilmiştir. Ancak oluşan tüp ürünlerin miktarının sadece NH_3+Ar ortamında oldukça fazla olduğu, diğer ortamlarda tüp ürünlerin fazla oluşmadığı görülmüştür.

3.3.2 Tavlama Sıcaklığı

Şekil 3.46’de görülen NH_3+N_2 ortamında 2h tavllanmış, a-B’li numunenin XRD analizi verilmiştir. 1100°C ’de $26,7^\circ$ ’deki (002) BN pikinin şiddeti oldukça azalmıştır ve bu sıcaklığın kullandığımız yüksek enerjili bilyeli öğütme ve tavlama yöntemi ile nano tüp üretimi için düşük bir sıcaklık olduğu açıktır. Nano tüpe dönüşen ürün miktarı’da bununla bağlantılı olarak azalmıştır.



Şekil 3.46. NH_3+N_2 ortamında 2h tavllanmış, a-B’li numunenin farklı sıcaklıklar için XRD analizi. *:h-BN, +:FeB, α :Fe₄N, θ : α -Fe

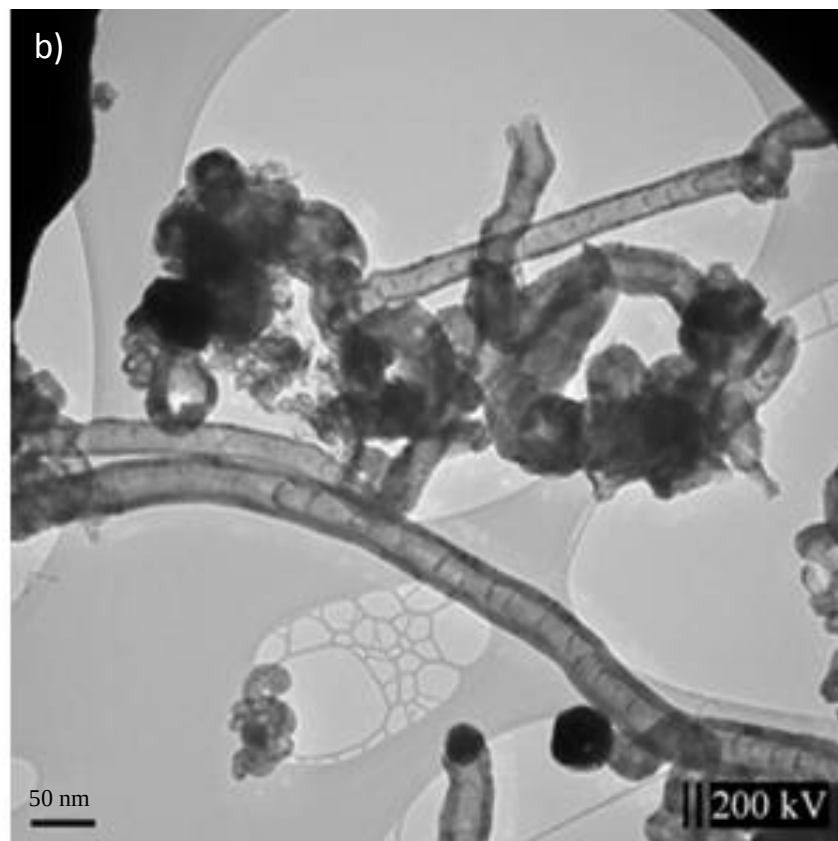
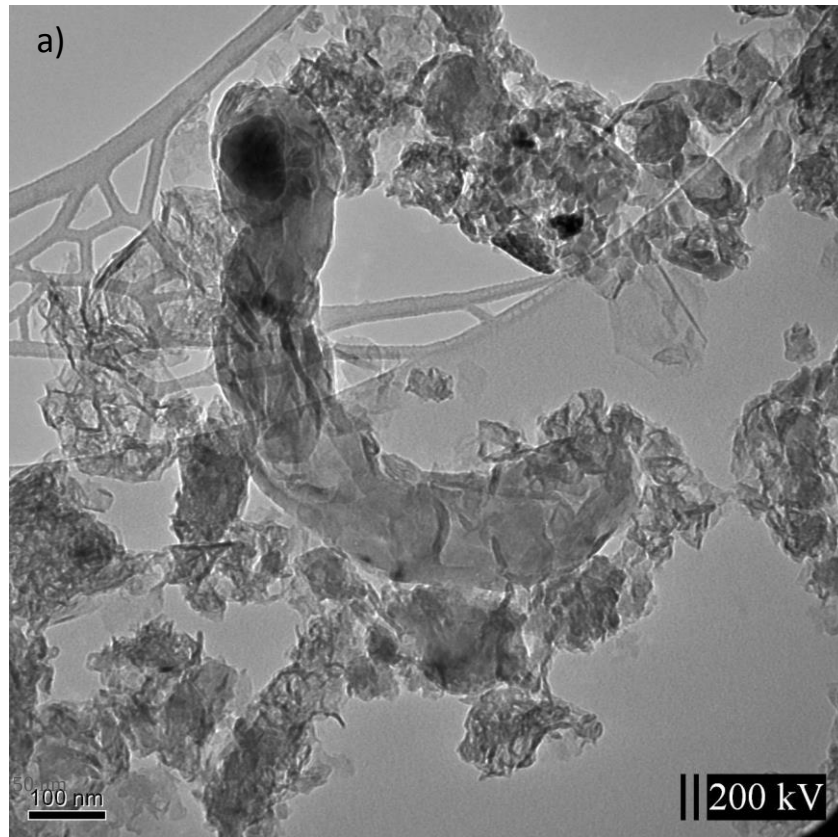
Şekil 3.46’de verilen 1300°C için XRD analizinde oluşan $26,7^\circ$ (002) h-BNNT pikinin şiddeti 1100°C ’ye göre artmıştır. Çünkü 1300°C ’de, tozlara katılan nano boyutlu Fe

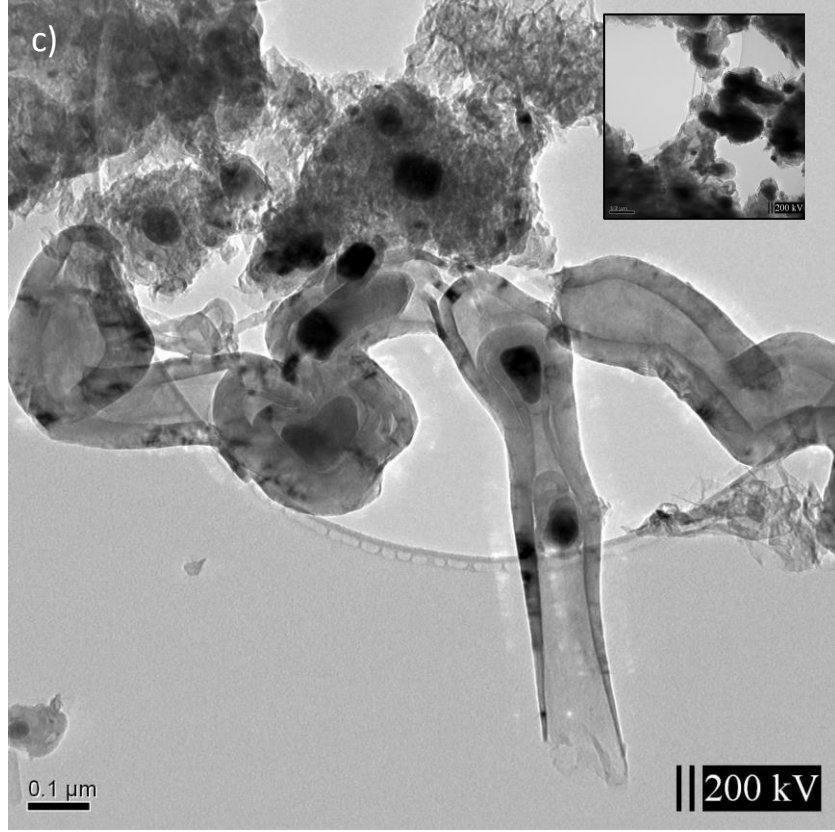
parçacığı yarı sıvı duruma geçer ve partikülünün içerisinde çözünen B ve N miktarı oldukça artar [4,8,115]. Sıcaklık artışı difüzyon hızını arttırdığından dolayı kullanılan katalizörün içinde çözülebilecek atom sayısını artırmaktadır.

Şekil.3.46.'de 1500°C için verilen XRD analizinde 26,7°'de ki h-BNNT pikinin şiddetinin 1300°C'ye kıyasla düştüğü görülmektedir. 1500°C de katalizör partikülü ergimeye ve topaklanmaya başladığını düşünmektedir. Bu durum nano tüplerin büyümesini sınırlamaktadır [92]. Sonuçlar nano tüp üretimi için 1500°C sıcaklığın uygun olmadığını göstermektedir.

Şekil 3.47'de farklı tavlama sıcaklıkları için a-B'li numunelerin TEM resimleri verilmiştir. Tavlama sıcaklığı yüzey difüzyonunun hızını belirleyen en önemli faktör olduğu için oluşan tüplerin büyüme hızı üzerinde oldukça etkili bir parametredir. Çünkü difüzyon atomların konsantrasyon farkı ile oluşacaktır ve bu konsantrasyon farkı bir tüp büyümesi sırasındaki yerel sıcaklık değişimi farkı ile sağlanacaktır. Tüpün iki ucu arasındaki sıcaklık farkı tüpün uzayacağı maksimum mesafeyi belirleyen önemli bir parametredir [112]. Şekil 3.47.a'daki TEM görüntüsünde 1100°C'de tüpün uzunluğu ortalama 200 nm civarındadır. Bu sıcaklık da beklenen büyüme sağlanamamıştır. Şekildeki tüpün çapı 50 nm civarındadır. Tüpün morfolojisi ise bambu tiplidir.

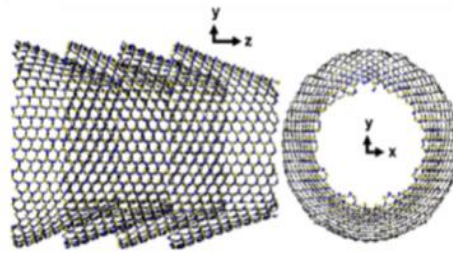
Şekil 3.47.b'de Sıcaklık 1300°'ye arttığında tüplerin boyları birkaç µm'ye kadar uzadıkları, amorf yapının oldukça azaldığı görülmektedir. Oluşan tüpler genellikle bambu morfolojide ve çapları 100 nm'nin altındadır. Şekil 3.47.c'de 1500°C'de tavllanmış numunedeki tüplerin çapları 100 nm'nin üzerinde olduğu görülmektedir. Nano tüplerin çaplarının artmasının yanında tüpler, TEM görüntüsünde olduğu gibi bir merkezden çiçek şeklinde büyüme göstermektedir [92].





Şekil 3.47. NH_3+N_2 atmosferleri altında a)1100°C ,b)1300°C,c)1500°C ‘lerde 2h tavlanan a-B’li numunenin için TEM resimleri

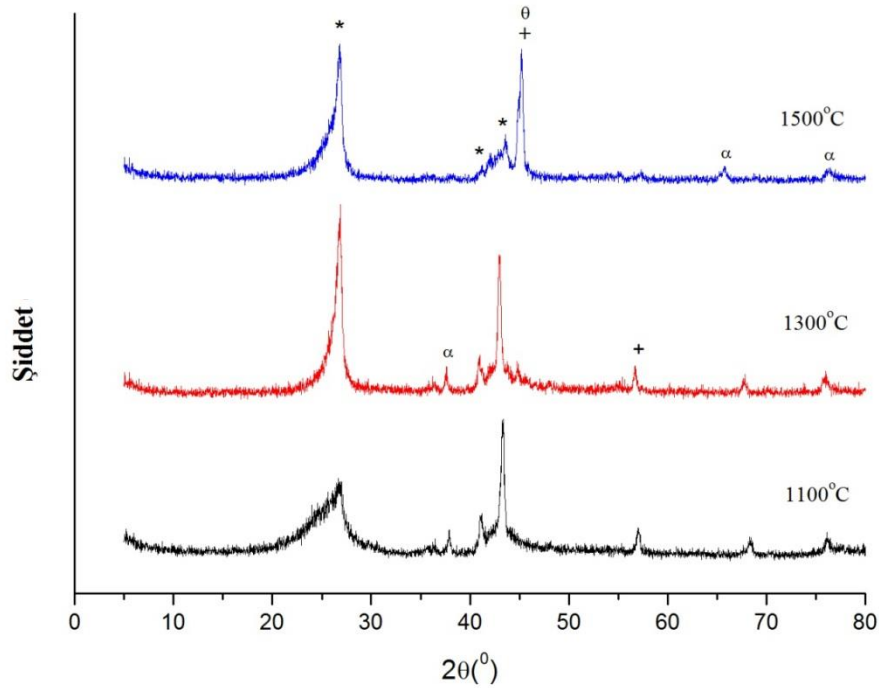
1300°C’deki TEM görüntüsünde görülen yapılar ard arda sıralanmış kaplar olarak tanınlanmıştır. Şekil 3.48.’de verilen modele göre h-BN halkaları içeren BN kaplar olarak tanımlanmıştır. Bu BN kapların merkez açıları KNT’lerde 45-80° olarak bulunmuştur. Ancak BNNT’lerin c-ekseni boyunca BN tabakalarının (B-N-B-N....) farklı dizilimlerinden dolayı farklı açılar oluşturmaktadır. T. Oku çalışmasında merkez açısının yaklaşık 20° olduğu nano tüplerin en düşük enerjiye sahip olduklarını ve bundan dolayı yapı stabilitelerinin yüksek olduğunu kaydetmişlerdir. Aynı zamanda bu bambu kap zincirlerinin uzunluğunun katalizör miktarı ile ilişkili olduğu bilinmektedir [110].].



Şekil 3.48. Ard arda istiflenmiş kap şeklindeki bambu yapıların 4 tabakalı atomik yapı modeli

Ard arda kaplar şeklinde sıralanan bu morfolojideki tüplerin gaz depolama, oksidasyon ve aşınmaya dirençli malzemeler, nano elektronik aparatlar için uygun olduğu düşünülmektedir [110].

Şekil 3.49’de h-BN başlangıç malzemesinin NH_3+Ar atmosferinde 2h tavlama sonunda XRD analizi sonuçları verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 1100° için $26,7^\circ$ ’deki h-BN pikinin şiddetine bakılarak yeniden kristalleşmenin yeterli olmadığı anlaşılmaktadır. Çünkü pik geniş ve nisbeten düşük şiddetlidir. 1300°C ’de $26,7^\circ$ ’deki h-BNNT pikinin oldukça yüksek şiddette olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışı, difüzyon hızını da arttırdığından nanotüp ürün miktarıda bu sıcaklıkta artmıştır. 1500°C için elde edilen XRD sonuçlarında $26,7^\circ$ ’deki pikin şiddeti 1300°C ’ye göre düşmüştür. Difüzyon hızı bu sıcaklıkta daha fazla olmasına karşın, nanotüp üretimi için gerekli olan metal katalizörün etkin bir görev yapması için 1500°C yüksek bir sıcaklıktır. Ayrıca bu sıcaklıkta 45° ’deki Fe pikinin şiddetinin oldukça artmış olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin bu sıcaklıkta katalizör partiküllerinin ergiyerek topaklaşması olduğunu düşünülmektedir.

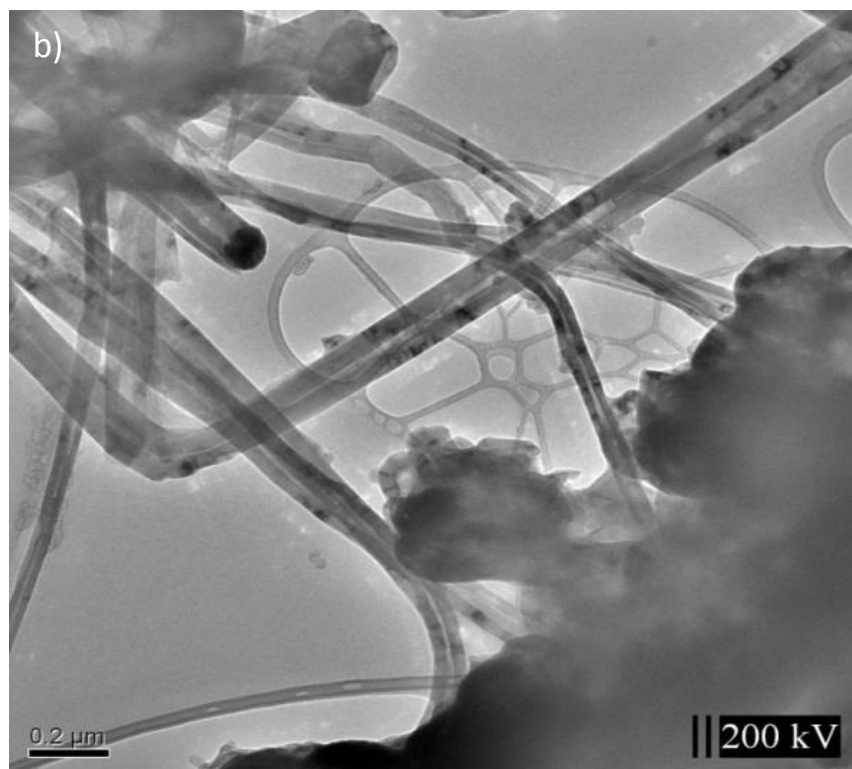
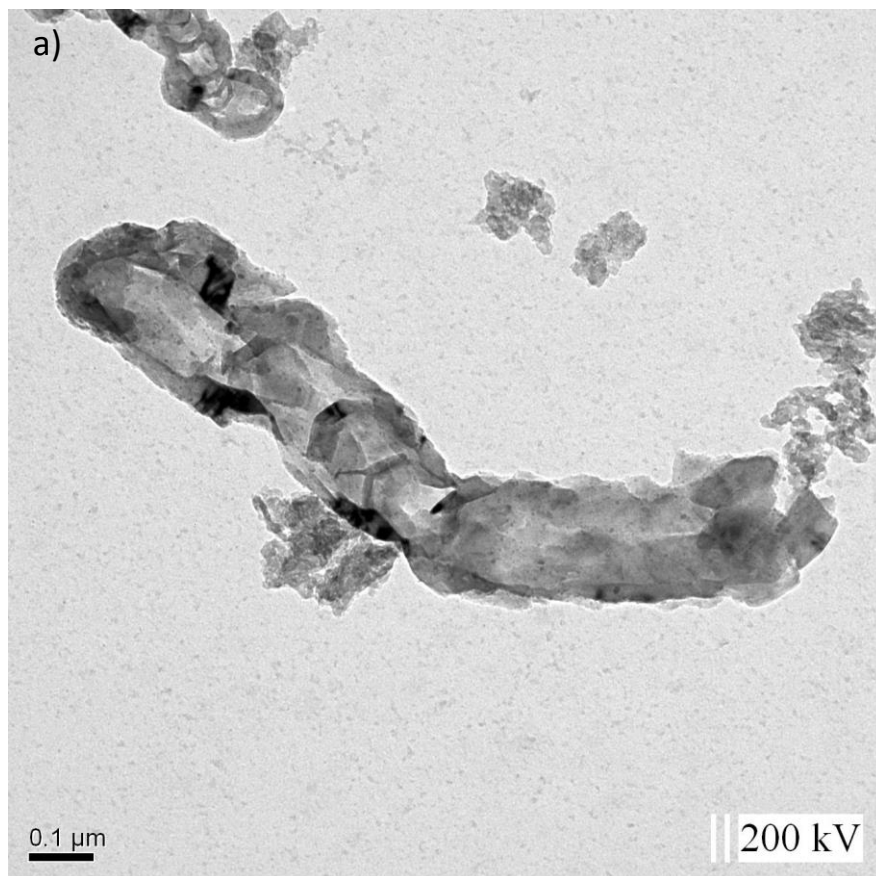


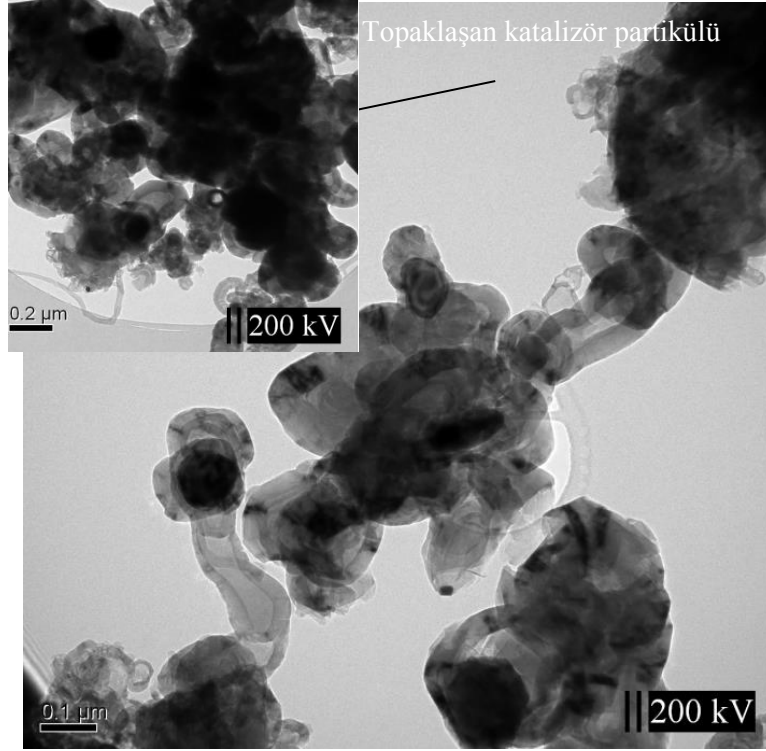
Şekil 3.49. NH_3+Ar ortamında 2h tavllanmış, h-BN’li numunenin farklı sıcaklıklar için XRD analizi. *:h-BN, +:FeB, α : $\alpha\text{-Fe}$

Şekil 3.50'de h-BN numuneler için verilen TEM resimleri verilmiştir. Şekil 3.50.a'da 1100°C'de elde edilen tüplerin uzunlukları mikron mertebesine ulaşmamıştır. Morfolojileri bambu tiplidir. Şekil 3.50.b'de 1300°C'de elde edilen nanotüp ürün miktarı oldukça fazladır. Bu tavlama sıcaklığı tüp oluşumu için oldukça olumlu sonuçlar vermiştir. Elde edilen nano tüpler mükemmel kristal yapıda paralel duvarlı silindirik tiptedir. Tüp çapları 60 nm civarındadır.

Şekil 3.50.c'de 1500°C için verilen TEM görüntüsünde katalizör partikülünün ve BN tabakalar arasına kaçarak tüp içerisinde yer aldığını görülmektedir. Bu görüntüden 1500°C'de katalizör partikülünün iyice sıvılaştığı ve tüp içerisine geçenlerin yanında aynı TEM resmi üzerinde verilen görüntüde ki gibi topaklaşarak biraraya gelenlerinde olduğu görülmektedir. Oluşan tüplerin çapları oldukça büyüktür.

BNNT sentezi üzerine yapılmış bazı çalışmalarda nano tüp ürünlerin boyutlarının sıcaklık ve süre parametrelerinin belirlediğinden bahsedilmiştir [4,5,8,10,92]. Yaptığımız deneyler sonunda katalizör partikülünün boyutunu ayarlayarak nano tüplerin boyut aralığı belirlenebildiği bilinmektedir. Ancak nano boyutlu katalizör partikülü belli bir sıcaklık aralığında etkin olarak görev yapmaktadır. Tavlama sıcaklığını belirlediğimiz bu deneyler sonunda ideal sıcaklığımızın 1300°C olduğunu görmekteyiz.

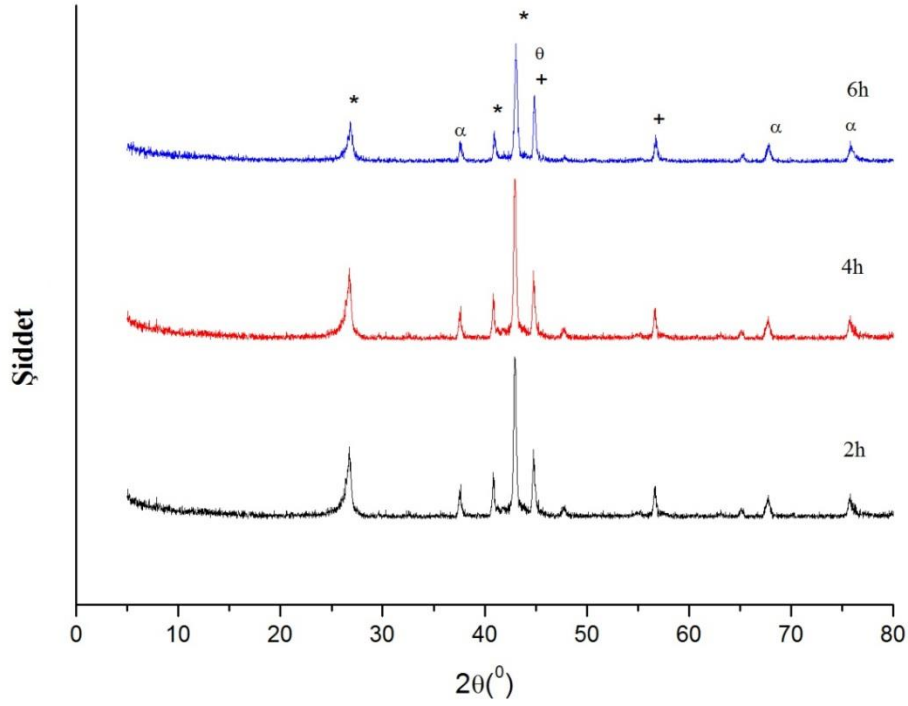




Şekil 3.50. NH_3+N_2 atmosferleri altında a) 1100°C , b) 1300°C , c) 1500°C 'lerde 2h tavlanan h-BN'li numunenin için TEM resimleri

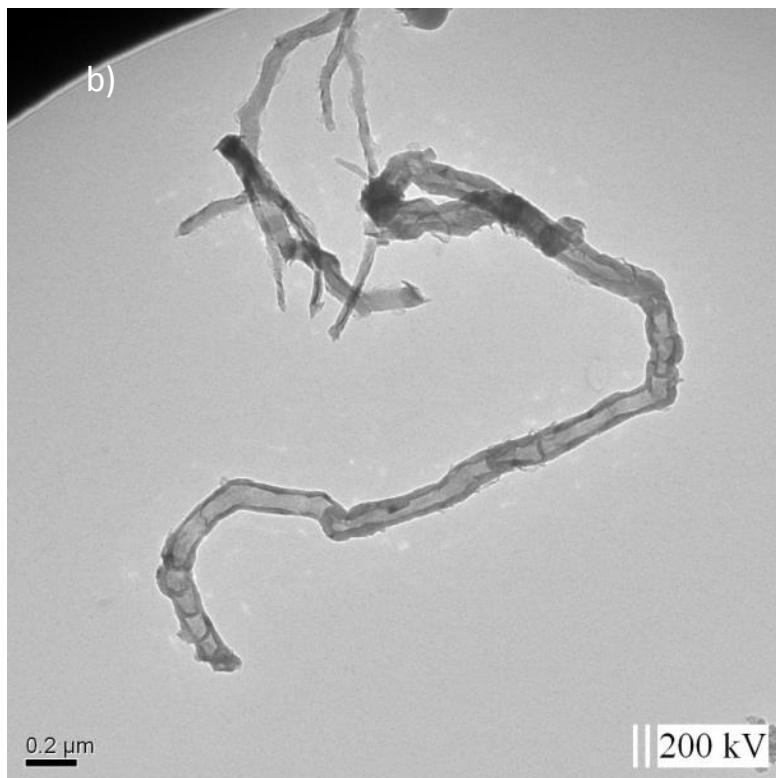
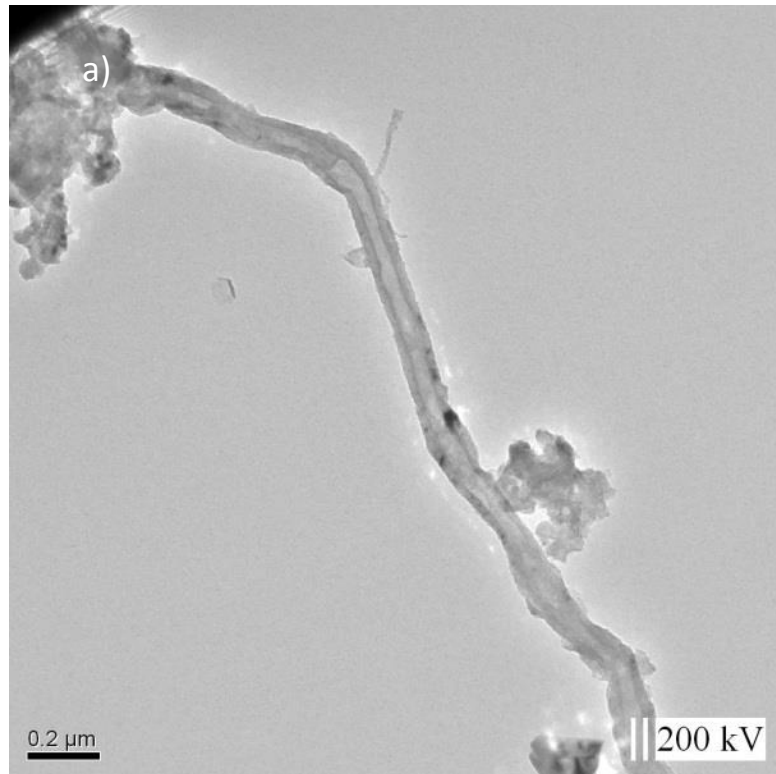
3.3.3. Tavlama Süresi

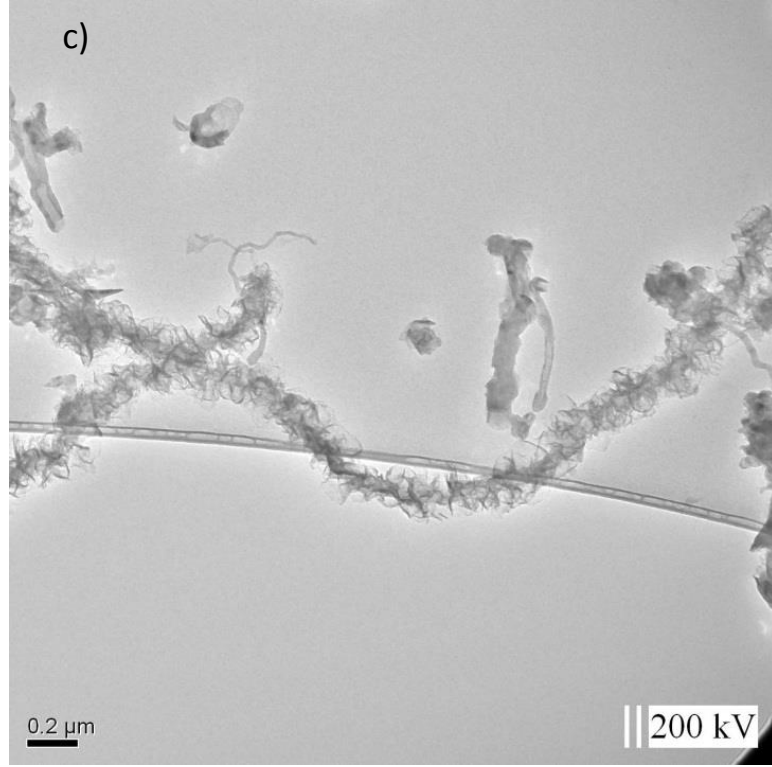
Şekil 3.51'de 1300°C farklı sürelerde NH_3+N_2 ortamında tavllanmış a-B'li numunelerin XRD grafiği verilmiştir. Grafiğe göre $26,7^\circ$ 'deki (002) h-BNNT pikinin şiddetinde 2 ve 4 saat süre sonunda belirgin bir değişim görülmemiştir. Ancak 6 saat sonunda pikin şiddetinde düşüş görülmüştür. Bu beklenen bir durum değildir. Bunun nedeninin bekleme süresi arttıkça dönüşmemiş amorf tabakların oluşan tüpler üzerine çökmesi olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak seçilen çalışma süreleri arasında 2 saatin yeterli olduğu anlaşılmıştır. 6 saatlık deneyde dönüşmeyen amorf ürünlerin tüp üzerinde birikmesine neden olduğunu söylenebilir.



Şekil 3.51. 1300°C’de NH_3+N_2 ortamında tavllanmış ve farklı sürelerde bekletilmiş, a-B numunelerin XRD analizi *:h-BN, +:FeB , α : Fe_4N , θ : α -Fe

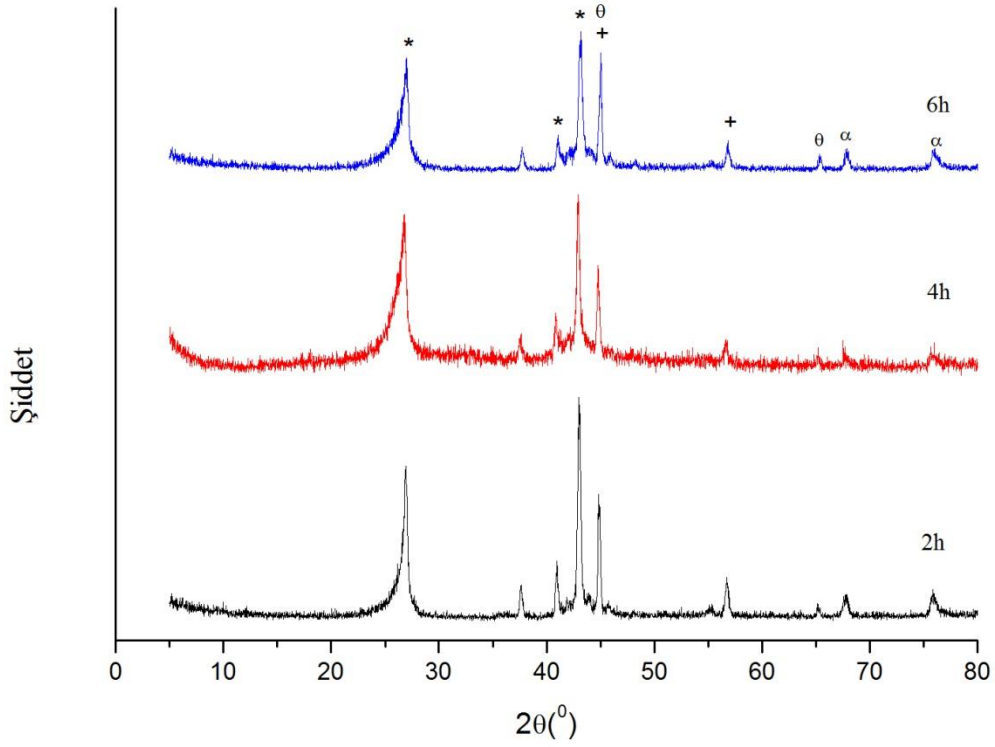
Şekil 3.52’de ki a-B’li numunelerin TEM resimlerinde bekleme süreleri için nano tüp görüntüleri verilmiştir. Resimlerde görüldüğü gibi bekleme süresi 2,4 ve 6 saat olan numunelerin her birinde benzer çapta ve uzunlukta (ortalama 50 nm’nin altında ve birkaç μm uzunluğunda) tüpler mevcuttur. Bu sonuç, deney şartlarının ve kullanılan öğütme ve tavlama yöntemi ile 2 saat bekleme süresinin nanotüp ürünlerin oluşumu için yeterli olduğunu göstermiştir. Çünkü, 4 ve 6 saat bekleme sürelerinde ürün miktarı açısından bir fark tespit edilmemiştir. Bekleme süresinin artması nano tüplerin uzunlukları üzerinde bir değişiklik göstermemiştir. Bununla birlikte, tavlama süresi arttıkça tüpler üzerinde amorf yapıların arttığı görülmektedir.





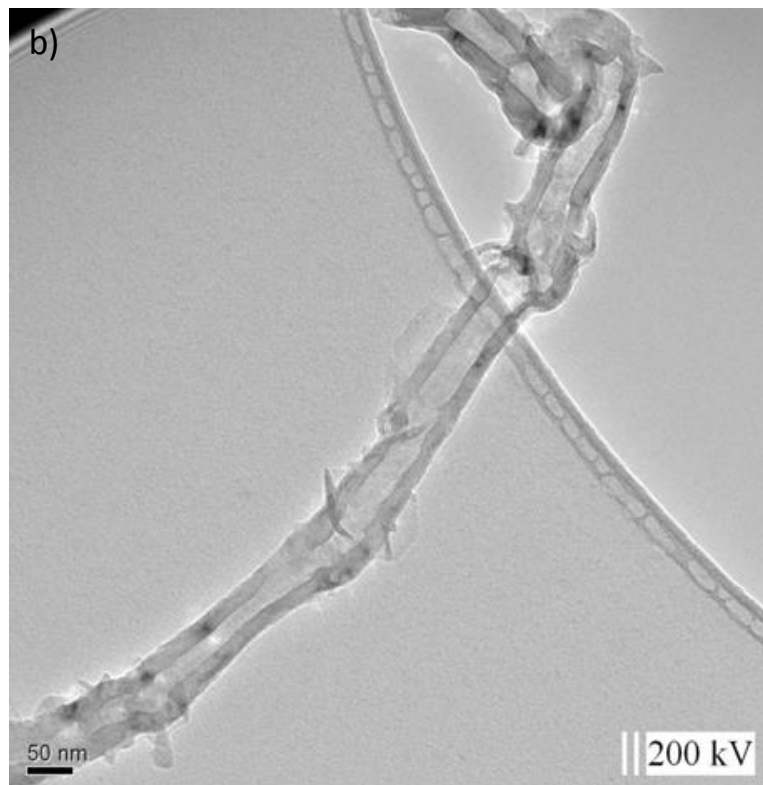
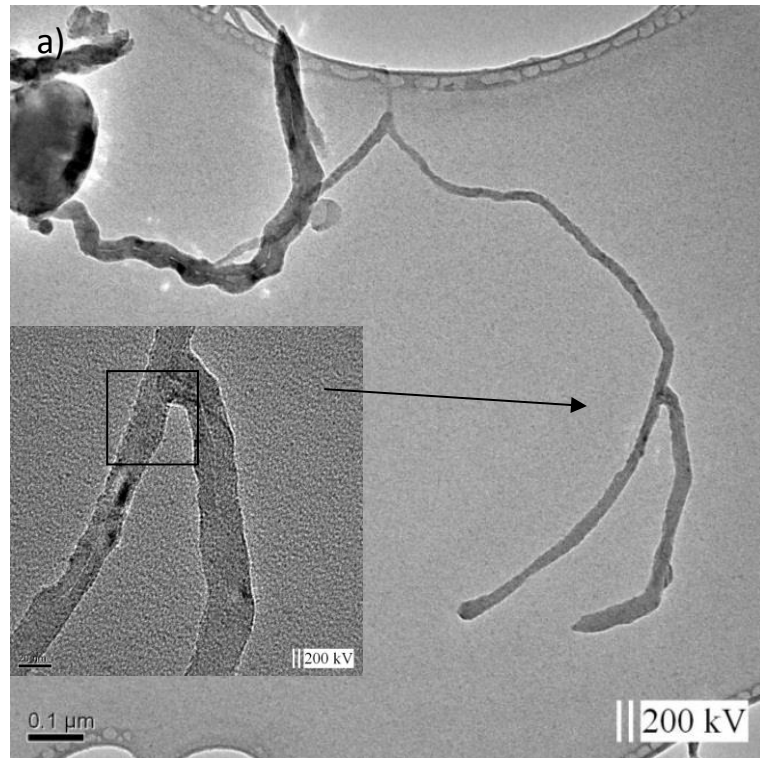
Şekil 3.52. 1300°C’de NH_3+N_2 atmosferinde ve a) 2h, b) 4h, c) 6h tavlama süresinde bekletilmiş, a-B’li numunenin TEM resmi

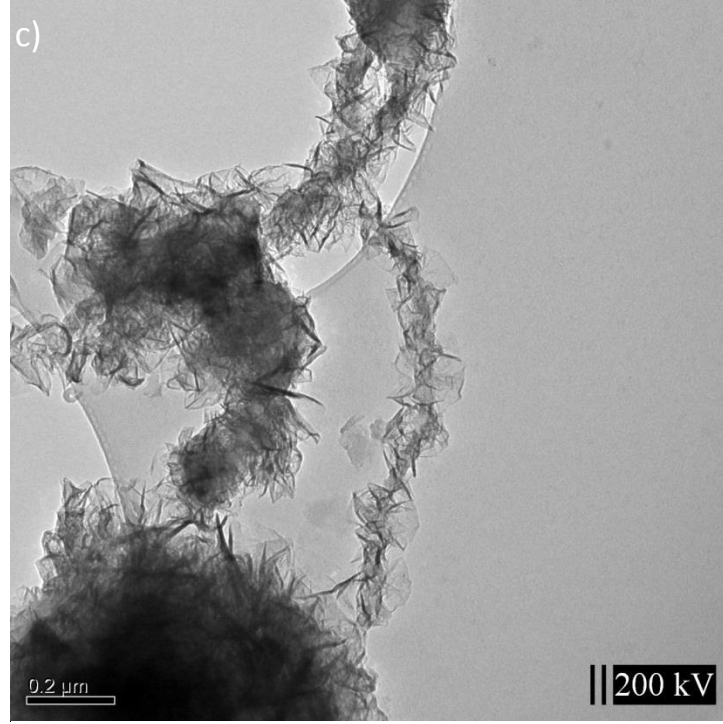
Şekil 3.53’de 1300°C’de NH_3+Ar ortamında tavllanmış ve farklı sürelerde bekletilmiş h-BN’li numunelerin XRD verilmiştir. 26,7°’de h-BNNT pikinde 4 saat sonunda genişleme görülmektedir ve 6 saat bekleme sonunda pikin şiddeti düşmüştür. a-B’li numunelerde değinildiği gibi 4 saat sonunda dönüşmeyen çökelti tüp üzerinde birikmeye başlamış ve 6 saat sonunda bu tabakanın kalınlaştığı düşünülmektedir. Bundan dolayı 6 saat bekleme süresi sonundaki 26,7°’deki h-BNNT pikinin şiddeti daha düşüktür.



Şekil 3.53. 1300°C’de NH_3+Ar ortamında tavllanmış ve farklı sürelerde bekletilmiş, h-BN numunelerin XRD analizi. *: h-BN, +: FeB, α : Fe_4N , θ : $\alpha\text{-Fe}$

Şekil 3.54’da h-BN’li numunelerin farklı tavlama süreleri için TEM resmi görülmektedir. Şekil 3.54.a’da tavlama süresi 2 saat olan numune için verilen resimde bir nano tüp içerisindeki hatalı bölgelerden başka bir nano tüpün beslendiği görülmektedir. Tüplerin çapları 100 nm’den küçüktür. Morfolojileri paralel duvarlı silindirik tiplidir. Aynı şekilde 4 ve 6 saat tavlama süresi sonunda ki tüpler de bir farklılık tespit edilmemiştir. Şekil 3.54.b-c’de de görüldüğü gibi nanotüplerin yüzeyleri amorf tabaka ile kaplanmıştır [113]. Bu TEM görüntüleri XRD sonuçlarını doğrulamaktadır.





Şekil 3.54. 1300°C’de NH_3+Ar atmosferinde ve a) 2h, b) 4h, c) 6h tavlama süresinde bekletilmiş h-BN’li numunenin TEM resmi

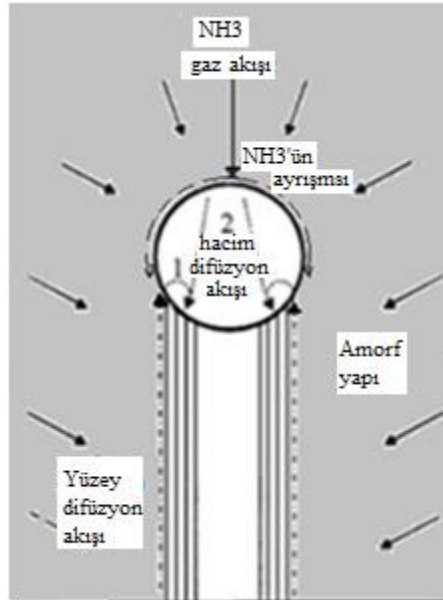
Nanotüplerin Büyüme Mekanizması

Yapılan literetür çalışmalarında, elde edilen nano tüplerin büyüme modelleri belirlenmiştir [87,95,101,100]. Yüksek enerjili bilyeli öğütme ve tavlama yöntemin kullanılması ile birlikte katı hal prosesi ile büyüme modeli önem kazanır. Bu yöntemde amorf BN partikül yığınlarından 1300°C ‘de izotermal tavlama esnasında BNNT’ler büyümektedir. Bu sıcaklık aralığı kendi difüzyon sıcaklığının üzerinde ancak borun kaynama sıcaklığı (2550°C) ve süblimleşme (3000°C) sıcaklığının altındadır. Bu yöntemde deney şartlarında B ve BN buhar fazı mevcut değildir. Çekirdeklenme ve büyüme aşamalarının her ikisinde katı halde gerçekleşir. Böyle düşük bir büyüme sıcaklığında (1300°C) yüzey difüzyonu nano tüplerin büyümesi için en iyi mekanizma olacaktır.

Öğütme sonucunda bir amorf yapının (metastabil) varlığının tüpe dönüşüme yardımcı olduğu bazı araştırmacılar tarafından da belirtilmiştir [96,116]. Nano boyuta inen amorf B/BN, reaksiyonun ilk aşamasında nano tüp oluşturmak için katalizör partikülünün (Fe) yüzeyini kaplayacak bir şekilde bir araya toplanmış (agregate) durumda olması gerekir [95]. Bu ilk aşamada çekirdek alanları yapı oluşumu için uygun merkezleri oluşturur. Yüksek sıcaklıkta atom hareketliliği nisbeten artacaktır ve yapı içerisinde hata oranı

oldukça yüksek olduğundan hacim ve yüzey difüzyon mekanizmasını harekete geçirecektir [117].

Atomların yüzey kısımlarında bağların çok zayıf olması ve yüzey difüzyonunun ortam gazlarından çok çabuk etkileniyor oluşu yüzey difüzyonunu baskın mekanizma yapar ve yapı hatalarının fazla oluşu difüzyon şiddetinin arttırır. Partikül boyutunun nano boyutta oluşu difüzyon mesafesinin kısılması açısından avantaj yaratır. Şekil 3.55’de katalizör partikülü içinde nano tüpü besleyen difüzyon yolları (pathway) görülmektedir. Tüp duvarları boyunca yüzey difüzyonu partikül içindeki ile karşılaştırılınca ihmal edilebilir düzeydedir. Ayrıca partikül içindeki akış duvar boyunca ilerleyen yüzey difüzyonu akışı ile çarpışmaktadır. Nano tüp büyümesi nanotüp yüzeyi üzerinde yüzey difüzyonu uzunluğu boyunca absorbe edilen amorf B/BN ve N atomları ile sağlanır. Şekil 3.55’de 1 yönünde nano tüp yüzeyine B ve N akışı ve nano tüp kenarlarından metal partikül içine hacim difüzyonu ve aynı yol üzerinden yüzey difüzyonu görülmektedir. Nano partikül içinde hacim difüzyonu ve B-N çözünürlüğü nano tüp çekirdeği seçiminde önemli rol oynar. Şekil 3.55’de 2 yönünde katalizör partikülü içerisinde nano tüp kenarlarına hacim difüzyon bölgesi görülür. Atomlar boşluklarla zıt yönde olacak şekilde bu bölgede hareket eder. Bu da katı içerisindeki kimyasal potansiyel farkından dolayı gerçekleşir [95,117].



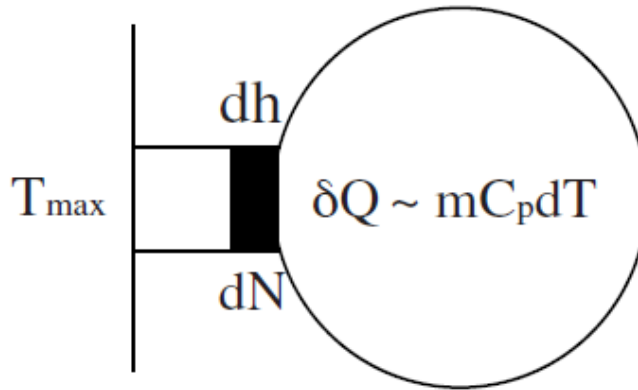
Şekil 3.55. Bir nano tüpün büyümesini sağlayan B-N difüzyon yolu (pathway) modeli [104]

1300°C’de nano boyutlu Fe partiküllerin hacim ve yüzey difüzyonu bor nitrit ve karbondan daha büyük olduğu varsayılmaktadır [95]. Ergime noktası 1535°C olmasına

rağmen nano boyutlu olması nedeniyle demir çökeltiler yavaş bir akış davranışı içine girerek yarı küresel duruma geçmektedir [95]. Yapıdaki amorf B/BN fazları ısıtıldıklarında serbest atom kaynağı olarak davranırlar ve nano Fe partikülü içine difüze olurlarken, azot atomları önce Fe yüzeyler üzerinde amonyaktan/azot gazı ayrılmakta ve daha sonra nano Fe partikülü içine difüz etmektedir. Azot atomları küresel partikülün duvarları içinde hareket eder ve BN/B ara yüzeylerinde bor atomları ile buluşur. Katı partikül içinde bor bitene kadar sürekli birleşir [104,112]. Bu proses kapsamında katı hal difüzyonu ile katalizör partikülünü kaplayan BN kabukların arayüzeyleri boyunca BNNT'ler oluşmaya başlar. Bu bir katı hal prosesidir [16,33]. Bu katı hal prosesinin itici gücü, öğütme sonucu hata yoğunluğu yüksek olan yapıların oluşumu ve yukarıda değinildiği gibi sıcaklığın etkisi ile bu yapılar yeniden düzene girmesidir. Bu yeniden düzenlenme mekanizması termodinamik açıdan şu şekilde izah edilmektedir.

İç enerji, potansiyel ve kinetik enerjinin toplamıdır ve ısı açığa çıkışı bu iki enerjinin de azalması sonucu olacaktır. Tüp uzadığında, dönüşüm boyunca ısı yayımı $\delta Q \cong -\rho \int_{\text{volume}} C_p (T_{(r)}) dT_{(r)} dv$ olacaktır.

ρ malzeme yoğunluğu, C_p sabit basınçtaki ısı kapasitesi ile ifade edilir. Kısaca açığa çıkışı daha çok soğutma şartlarında olacaktır. Tüpler soğuma aşamasında uzamaya başlayacaktır [112]. Bu durum Şekil 3.56'de izah edilmiştir.



Şekil 3.55. Katalizör partikülü üzerinden büyüme modeli [112]

Bu durumda bütün termodinamik değişkenler sabit (N,P,T) ise (yapı izole ise) ;

$\delta u = dH - TdS$; $dS = 0$ olacaktır. Yapı değişimi iç enerji (dH) ile sağlanacaktır. Yapıdaki enerjinin değişimi yüzey enerjisi ve sınır enerjisinin (kafes distorsyonları, kafes sınırları, ara yüzey tabakaları, yapı hataları) toplamı kadar olacaktır.

$$dH = dH_{\text{yüzey}} + dH_{\text{sınır}}$$

Tüp morfolojisine geçiş ile beraber tüp uzaması tüp eksenini boyunca oluşan yerel sıcaklık gradyeni farkı ile gerçekleşmektedir. Ayrıca oldukça uzun tüplerin elde edilebilmesi için katalizör ebadı ve gazın akış yönü dikkate alınmalıdır. Çünkü katalizör partikülünden beslenen tüpler gazın akış yönü boyunca uzayacaklardır.

4. GENEL SONUÇLAR

- Yüksek enerjili bilyeli değirmende öğütme ve ardından tavlama işlemi ile BNNT'ler başarı ile sentezlenmiştir. Sentezleme işlemi için farklı başlangıç malzemelerinin (a-B,h-BN) öğütme ve tavlama davranışlarının tespit edilmiş ile her iki başlangıç malzemesinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir. BNNT'lerin sentezleme aşamaları boyunca üretim parametreleri belirlenmiştir.
- Öğütme işlemi için parametreler seçilirken, her iki başlangıç malzemesinde amorflaşma gerçekleştirilerek tozların nanometrik ölçeğe düşmesi sağlanmıştır. 450 ve 850 devirde farklı bilye/toz oranları (16/1, 32/1, 64/1) ve 4,5,6,7 saat öğütme süresi kullanılarak her iki başlangıç malzemesi için öğütme şiddetine bakılmıştır. 450 devirde yapılan deneyler sonunda 32/1 bilye/toz oranında 64/1 bilye/toz oranına göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ancak tavlama sonunda alınan XRD ve TEM sonuçlarına bakıldığında 450 devirde yapılan öğütme sonunda tozlara yeterli oranda mekanik enerji verilmediği ve bundan dolayı oluşan tüp ürünlerin miktarının oldukça az olduğu tespit edilmiştir. 850 devirde yapılan deneylerde de 32/1 bilye/toz oranında 16/1 ve 64/ bilye/toz oranlarına göre daha iyi sonuçların alındığı görülmüştür. Yine XRD ve TEM analizlerine bakıldığında 850 devir ve 32/1 bilye/toz oranında öğütme sonunda tüp oluşumunun oldukça iyi olduğu tespit edilmiştir.
- Farklı devir ve farklı bilye/toz oranlarında 4,5,6,7 saat yapılan deneyler sonunda her iki başlangıç malzemesi içinde sürenin oluşan yapılar üzerinde büyük değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir. Öğütme süresinin artması tozlarda topaklaşma sorununu doğurması nedeniyle, öğütme süresi 15-120 dk (120 dk, 60 dk,45 dk,30 dk,15 dk) arasına düşürülmüştür. Her bir başlangıç malzemesi ve her bir öğütme süresi için öğütülen tozlar 1300°C'de 2 saat tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Tavlama işlemi sonunda XRD ve TEM analizlerine bakılarak, 15dk öğütülüp tavllanmış numunede tüpe dönüşümün yeterli olmadığı ve 120 dk öğütülüp tavlanan numunelerin, BNNT ürünler açısından iyi sonuç verdiği görülmüş ve öğütme süresi 120 dk olarak belirlenmiştir.

- Öğütme işleminde farklı atmosferler kullanılarak, öğütme atmosferinin özellikle amorf bor tozları için nitrürleme etkisine bakılmıştır. Bu işlem için kullanılan amonyak ve azot atmosferi arasında belirgin bir fark tespit edilmemiştir. Kullanılan koruyucu ortama (yarı iletken aparatlar, sensörler, pirinç ve bakır parçalar) amonyağın korozyona sebep olmasından ötürü sonraki deneylerde azot kullanılmıştır.
- Katalizör seçimi için ideal öğütme şartlarında öğütülen her iki başlangıç malzemesine, nano boyutlu Fe tozları ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi farklı katalizörler olarak katılmış ve nano tüp oluşturma etkisine bakılmıştır. Tavlama işlemi sonrasında her iki başlangıç malzemesi için XRD ve TEM analizine bakılmış ve nano boyutlu Fe katalizör kullanılması ile nanotüp miktarında ciddi bir artış olduğu tespit edilmiştir.
- Katalizör miktarının oluşan nano tüp ürün miktarına etkisini araştırmak için nano boyutlu Fe katalizör, ideal öğütme şartlarında öğütülen her iki başlangıç malzemesine katalizörsüz, atomca %1 katalizörlü ve atomca %4 katalizörlü olarak katılmıştır. Tavlama işlemi sonunda alınan XRD ve TEM analizlerine dayanarak katalizör katılmayan numunelerde katalizörsüz büyüme gösteren BNNT'lerin mevcut olduğunu, fakat miktarlarının oldukça az olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca katalizör miktarındaki artışın nano tüp ürünlerin miktarını arttırdığı ve bunun sonucu olarak atomca %4 katalizörlü numunede nano tüplerin daha yoğun olduğu belirlenmiştir.
- İdeal öğütme şartlarında öğütülen her iki başlangıç malzemesine için atomca %4 oranda nano boyutlu Fe katalizör farklı boyut dağılımlı ve yalnızca küçük boyutlu (elenmiş) olarak ayrı ayrı katılarak katalizör boyutunun nanotüplere etkisi araştırılmıştır. Tavlama işlemi sonunda tozlardan alınan XRD ve TEM analizleri incelenmiştir. Yalnız küçük boyutlu katalizör tozlarının katıldığı numunelerde BNNT oluşumu gözlenmiştir. Ancak oluşan nanotüplerin miktarı yeterli değildir ve oluşan tüpler tavlama işlemi sırasında topaklanarak büyük boyutlu hale gelen katalizör tozlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Farklı boyut dağılımlı katalizör tozlarda tüp oluşumu, yalnızca küçük boyut dağılımlı tozlardan daha fazla olduğu bulunmuştur.

- Tavlama işleminde, ideal şartlarda öğütülmüş ve katalizör eklenmiş başlangıç malzemelerinin farklı atmosfer gazları (NH_3+N_2 , NH_3+Ar , NH_3 , N_2 , Ar) ile etkileşimi neticesinde nano tüp oluşumuna bakılmıştır. Alınan XRD ve TEM analizleri neticesinde a-B başlangıç malzemesinde NH_3+N_2 atmosferin kullanımı ile daha yoğun BNNT oluşumu gözlenirken, h-BN başlangıç malzemesinde NH_3+Ar atmosferin kullanımı nano tüp oluşumu açısından daha iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur.
- İdeal şartlarda öğütülmüş ve katalizör eklenmiş her iki başlangıç malzemesinin (a-B, h-BN) NH_3+N_2 atmosferinde, h-BN NH_3+Ar atmosferinde) tavlama şartlarını belirlemek için, farklı tavlama sıcaklıklarında (1100°C , 1300°C , 1500°C) nano tüp oluşumuna bakılmıştır. Yapılan XRD ve TEM analizleri sonunda 1100°C 'nin nano tüp oluşturmak için yetersiz, 1500°C ise oldukça yüksek olduğu bulunmuştur. Bundan dolayı 1300°C ideal tavlama sıcaklığı olarak belirlenmiştir.
- İdeal şartlarda öğütülmüş ve katalizör eklenmiş her iki başlangıç malzemesinin (a-B NH_3+N_2 atmosferinde, h-BN NH_3+Ar atmosferinde) 1300°C farklı tavlama sürelerinde (2sa., 4sa., 6sa.) nano tüp oluşumu incelenmiştir. 2 saat ve 4 saat tavlama sonunda ürün miktarında bir değişimin olmadığı ve tavlama süresinin artışının nanotüplerin üzerinde amorf yapı birikmesine neden olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple 2 saat tavlama süresinin ideal olduğu belirlenmiştir.
- BNNT büyümesi çoğunlukla katalizörlü büyüme olarak gerçekleşmiştir. Ancak az miktarda da olsa oldukça küçük çaplı katalizörsüz büyüyen tüplerde yapıda tespit edilmiştir.
- h-BN başlangıç malzemesi ile yapılan deneylerde, BNNT'ler ile birlikte nano tellere de rastlanmıştır. Ayrıca her iki başlangıç malzemesi ile yapılan deneyler sonunda yapıda bol miktarda nano soğanlarda bulunmuştur.
- Bu çalışmada nanotüp üretimi için en uygun çalışma şartları 850 devirde, 32/1 bilye/toz oranında, N_2 atmosferinde 2 saat öğütme ,amorf bor için NH_3+N_2 h-BN için NH_3+Ar atmosferinde 1300°C , 2h tavlamaadır.

5.ÖNERİLER

Bu çalışmada mekanik alaşımlama yöntemi ile bor nitrür nanotüp üretilmiştir. Üretim sırasında nanotübün oluşumu öğütme devrine, atmosferine, süresine ısı işlem sıcaklığı, atmosferi,süresine ve katalizör miktarı, boyutuna göre incelenmiştir. Oluşumda etkili olabilecek farklı parametrelerin belirlenmesi için daha ileri çalışmalara ihtiyaç vardır. Örneğin geçiş metalleri arasından farklı katalizör tipleri seçilerek ya da değirmen tipi ve başlangıç malzemeleri değiştirilerek nanotüp oluşumuna etkisi incelenebilir. Özellikle ucuz bor ürünlerinden başlangıç malzemeleri seçililerek bunların bir ön işlemde geçirilmesi sonucu BNNT üretiminde kullanılması ve üretim maliyetlerinin düşürülmesi sağlanabilir.

Mekanik alaşımlama yöntemi ile bor nitrür nanotüpler başarıyla üretilmiştir. Fakat yapıda bor nitrür nanotüple beraber nano soğanlar ve nanoteller de oluşmuştur. Nanotüp dışında oluşan diğer bor nitrür nano yapıların ya da aynı morfolojide nanotüplerin oluşması için şartlar tespit edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] GaO,H., 2006,”Mechanical Chacterization of Low Dimensional Nanomaterials and Polymer Composites”,PhD Thesis, University of South Carolina,USA
- [2] Celep Ş.,2007,”Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları”,Y.L. Tezi, Çukurova Üniveristesi,Türkiye
- [3] Center for Responsible Nanotechnology, <http://www.crnano.org/whatis.htm>, 2008
- [4] Chen Y., Gerald F., J Williams J.S., And Bulcock, S., 1999, Synthesis of Boron Nitride Nanotubes t Low Temperatures Using Reactive Ball Milling, Chemical Physics Letters, Vol. 299, pp. 260-264
- [5] Gerald F., Chen Y., Conway M.J., 2003, Nanotube Growth During Annealing of Mechanically Milled Boron, App. Phys. A, Vol.76, pp. 107-110
- [6] Chen H., Chen Y., Yu J., And Williams J.S., 2006, Purification of Boron Nitrite Nanotubes , Chemical Physics Letters, Vol. 425, pp.4-6
- [7] Chen Y., Lewis T.C., Gerald F. J., Williams, J.S., 1999, A Solid – State Process For Formation Of Boron Nitride Nanotubes , Applied Physics Letters, Vol. 74, pp 2960 – 2962
- [8] Bae S. Y., Seo H., Park W., Choi Y. S., Park J. C., Lee S.Y., 2003 ,Boron Nitride Nanotubes Synthesized In The Temperature Range 1000-1200 °C, Chem. Phys. Lett., Vol. 374, pp 534-541
- [9] Li Y., Zhou J., Xhao K. Tung S., 2009,Synthesis Of Boron Nitride Nanotubes From Boron Oxides By Ball Milling And Annealing Process,Materials Letters ,Vol. 63, pp. 1733-1736
- [10] Fengqiu J., Chuanbao C.,Hong X., Ziguang Y., 2006 ,“Mechano Synthesis of Boron Nitride Nanotubes”, Chinese J.Chem. Eng., 14 (3), 389-393
- [11] Rosas G., Sistos, J., Ascencio, J. A., Medina, A., Perez, R., 2006, Multiple-Walled BN Nanotubules Obtained With A Mechanical Alloying Technique, Appl. Phys. A, Vol. 80, pp. 377-380

- [12] Yu J., Bill C., Li P., Zhou J., Chen Y., 2007, Influence of Nitriding Gases on The Growth of Boron Nitride Nanotubes, J. Mater. Sci., Vol.42, pp 4025-4030
- [13] <http://www.nanott.hacettepe.edu.tr/nanobülten/08/nano-bulten-08-lowres.pdf> ve <http://www.nanott.hacettepe.edu.tr/nanobülten/13/nano-bulten-08-lowres.pdf>
- [14] Özmen D., 2008, Production and Characterization Boron Nitride Nanotubes, Master Thesis, METU, Turkey
- [15] Töre.İ., 2006, Hegzagonal Bor Nitrür Toz Sentezi ve Sinterleme Davranışları, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Türkiye
- [16] Zhang H., Chen Y., 2006, Boron Nitride Nanotubes: Synthesis and Structure, Nanotubes and nanofibers, Drexel University, USA, Taylor&Francis Group
- [17] Nanowerk Nanomaterial Database, 2008, <http://www.nanowerk.com/>, 2008
- [18] Simpson A., Stuckes A. D., 1971, The Thermal Conductivity of Highly Pyrolytic Boron Nitride, Journal of Physics C: Solid State Physics, Vol. 4, pp. 1710-1718
- [19] Golberg, D., Bando, Y., Bourgeois, L., Kurashima, K., and Sato, T., 2000, Insights into the structure of BN nanotubes, Appl. Phys. Lett., Vol. 77, pp.1979–1981
- [20] Cohen M.L., 2006, Looking Back and Ahead at Condensed Matter Physics, Physics Today, Vol. 59, pp. 48-53
- [21] Rubio A., Corkill J.L., Cohen M.L., 1991, Theory of Graphitic Boron Nitride Nanotubes, Physical Review B, Vol. 49, pp. 5081-5084
- [22] Lee R.S., Gavillet, J., de la Chapelle M.L., Loiseau A., Cochon J.L., Pigache D., Thibault J., and Willaime F., 2001, Catalyst-free synthesis of boron nitride single-wall nanotubes with a preferred zigzag configuration, Phys. Rev. B, Vol. 64, pp. 121405
- [23] Golberg D., Bando Y., Han W., Kurashima K., Sato T., Chem., 1999, Single Walled B-doped carbon B/N-doped carbon and BN nanotubes synthesized from single walled carbon nanotubes through a substitution reaction, Phys. Lett. Vol. 308, pp. 337-342

- [24] Golberg D., Bando Y., Bourgeois L., Kurashima K., Sato T., 2000, Large Scale Synthesis and HRTEM Analysis of Single Walled B and N Doped Carbon Nanotube Bundle, Carbon, Vol. 38- pp.2017-2027
- [25] Loiseau A., Willaime F., Demoncy N., Hug G., Pascard H., 1996, Boron Nitride Nanotubes with Reduced Numbers of Layers Synthesized by Arc Discharge, Phys. Rev. Lett., Vol. 76, pp. 4737.
- [26] Chopra N.G., Luyken R.J., Cherrey K., Crespi V.H., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A., 1995, Boron Nitride Nanotubes, Science, Vol. 269, pp. 966-967
- [27] Blase X., Vita A., Charlie J.C., Car R., 1999, Frustration Effects and Microscopic Growth Mechanism for BN Nanotubes, Phys. Rev. Lett., Vol. 80, pp. 1666-1669
- [28] Golberg, D., Han, W., Bando, Y., Bourgeois, L., Kurashima, K., And Sato, T., 1999, Fine Structure of Boron Nitride Nanotubes Produced from Carbon Nanotubes by a Substitution Reaction, J. Appl. Phys., 86, 2364-2366,
- [29] Yu, D.P., Sun, X.S., Lee, C.S., Bello, I., Lee, S.T., Gu, H.D., Leung, K.M., Zhou, G.W., Dong, Z.F., and Zhang, Z., 1998, Synthesis of Boron Nitride Nanotubes By Means of Excimer Laser Ablation at High Temperature, Appl. Phys. Lett., Vol. 72, pp. 1966-1968
- [30] Zhi C., Bando Y., Tang C.C., Golberg D., 2010, Boron Nitride Nanotubes, Materials Science Engineering R, Vol: 70, pp 92-111
- [31] Terrones M., Hsu, W.K., Terrones H., Zhang J.P., Ramos S., Hare, J.P., Castillo R., Prassides K., Cheetham A.K., Kroto, H.W., And Walton, D.R.M., 1996, Metal Particle Catalysed Production of Nanoscale BN Structures, Chem. Phys. Lett., 259, 568-573
- [32] Saito K., Maida M., And Matsumoto T., 1999, Structures of Boron Nitride Nanotubes with Single-Layer and multilayers Produced by Arc Discharge, Japanese J. Appl. Phys. Part 1-Regular Pap. Short Notes Rev. Pap. Vol. 38, pp. 159-163
- [33] Chen Y., Williams J.S., 2006, Synthesis of Boron Nitrides Nanotubes Using a Ball-Milling and Annealing Method, Nano Engineering And Structures Functional And Smart Materials, 82-207, Taylor & Francis Group

- [34] Loiseau A., Willaime F., Demoncy N., Schramchenko N., Hug G., Colliex C., and Pascard H., 1998, Boron Nitride Nanotubes, *Carbon*, Vol. 36, pp. 743–752
- [35] Saito Y. And Maida M., Square, 1999, Pentagon and Heptagon Rings at BN Nanotube Tips, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 103, pp. 1291–1293
- [36] Altoe M.V.P., Sprunck J.P., Gabriel, J.C.P., And Bradley K., 2003, Nanococoon Seeds for BN Nanotube Growth, *J. Mater. Sci.*, Vol. 38, pp. 4805–4810
- [37] Han Q.W., 2008, Anisotropic Hexagonal Boron Nitride Nanomaterials Synthesis And Applications, Brookhaven National Laboratory
- [38] Han W. Q., Bando Y., Kurashima K., Sato T., 1998, Synthesis Of Boron Nitride Nanotubes From Carbon Nanotubes by a Substitution Reaction, *App. Phys. Lett.*, Vol. 73, pp. 3085-3087
- [39] Cumings J. And Zettl A., 2000, Mass-Production Of Boron Nitride Double-Wall Nanotubes And Nanococoons, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 316, pp. 211–216
- [40] Chopra N. G., Zettl A., 1998, "Measurement Of The Elastic Modulus Of A Multi-Wall Boron Nitride Nanotube", *Solid State Commun.*, 105, 297-300
- [41] Arenal R., Stephan O., Cochon J.L., Loiseau A., 2007, The Root Growth Mechanism for Single-Walled Boron Nitride Nanotubes in Laser Vaporization Technique, *J. Am Chem. Soc.*, Vol. 129, pp. 16183-16189
- [42] Han W. Q., Todd P. J., Strongin M., 2006, Formation and growth mechanism of ^{10}BN nanotubes via a carbon nanotube-substitution reaction, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, pp. 173103.
- [43] Lourie O. R., Jones C.R. And Buhro W.E., 2000, CVD Growth of Boron Nitride Nanotubes, *Chem. Mater*, Vol. 12, pp. 1808-1810
- [44] Ma R., Bando Y., Sato T., Kurashima K., 2001, Growth, Morphology and Structure of BN Nanotubes, *Chem. Mater.*, Vol. 13, pp. 2965-2971
- [45] Zhi C.Y., Bando Y., Tang C.C., Golberg D., 2005, Effective Precursor for High Yield Synthesis of Pure BN Nanotubes, *Solid State Communications*, Vol. 135, pp. 67-70

- [46] Tang C.C., Ding X.X., Huang X.T., Gan Z.W., Qi S.R., Liu W., Fan S.S., 2002, Effective Growth of Boron Nitride Nanotubes, *Chemical Physics Letters*, Vol. 356, pp 254.
- [47] Tang C. C., Bando Y., Sato T., Kurashima K., 2002, A Novel Precursor for Synthesis at Pure Boron Nitride Nanotubes, *Chemical Communications*, Vol. 1290, pp. 91
- [48] Ishii T., Sato T., Sekikawa Y., Iwata M., 1981, Growth Of Whiskers of Hexagonal Boron Nitride, *J. Crystal Growth*, Vol 52, pp. 285-289.
- [49] Ma R., Bando Y., Sato T., Kurashima K., 2001, Thin Boron Nitride Nanotubes with Unusual Large Inner Diameters, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 350, pp. 434-440.
- [50] Guo L, Singh R. N., 2008, Selective Growth of Boron Nitride Nanotubes by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition at Low Substrate Temperature”, *Nanotech.*, Vol. 19, pp. 1-6.
- [51] Koch, C.C. Et Al., 1983, Preparation of Amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by Mechanical Alloying, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 43, pp. 1017
- [52] Terauchi M., Tanaka M., Matsuda H., Takeda, M., And Kimura, K., 1997, Helical Nanotubes of Hexagonal Boron Nitride, *J. Electron Microsc.*, Vol. 46, pp. 75–78
- [53] Koi N., Oku T., Nishijima M., 2005, Fe Nanowire Encapsulated in Boron Nitride Nanotubes”, *Solid State Comm.*, Vol. 136, pp. 342-345
- [54] Shimizu Y., Moriyoshi Y., Komatsu S., Ikegami T., 1998, Concurrent Preparation of Carbon, Boron Nitride And Composite Nanotubes of Carbon with Boron Nitride by a Plasma Evaporation Method, *Thin Solid Films*, Vol. 316, pp. 178-184
- [55] Golberg D., Bando Y., Kurashima K. And Sato T., 2001, Synthesis and Characterization Ropes Made of BN Multiwalled Nanotubes, *Scripta Materialia*, Vol. 44, Pp. 1565
- [56] Chen, Y., Zou J., Campbell S. J. and Caer G., 2004, Boron Nitride Nanotubes: Pronounced Resistance to Oxidation, *Applied Physics Letters*, Vol. 84, pp. 2430-2432
- [57] Chang C. W., Fennimore A.M., Afanasiev A., Okawa D., Ikuno T., Garcia H., Li D., Majumdar A., Zettl A., 2006, Isotope Effect on The Thermal Conductivity of Boron Nitride Nanotubes, *Physical Review Letters*, Vol. 97, pp. 85901

- [58] Yum K. and Yu M. F., 2006, Measurement of Wetting Properties of Individual Boron Nitride Nanotubes With The Wilhelmy Method Using a Nanotube-Based Force Sensor, *Nano Letters*, Vol. 6, pp. 329-333
- [59] Kral P., Mele E. J., Tomanek D., 2000, Photogalvanic Effects in Heteropolar Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 85, pp. 1512-15
- [60] Cumings J., Zettl A., 2001, In *Electronic Properties of Molecular Nano-Structures*, AIP Conf. Proc. Series, American Institute of Physics, New York, pp. 577.
- [61] Liu A. Y., Wetzcovitch R. M., Cohen M. L., 1989, Atomic Arrangement and Electronic Structure of BC, *Phys. Rev. B*, Vol. 39, pp. 1760-65
- [62] Zhu., Klein D.J, March N.H, Rubio A., 1998, Small Band-Gap Graphitic CBN layers, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 59, pp. 1303-1308
- [63] Radosavljevic M., Appenzeller J., Derycke., 2003, Electrical Properties and Transport in Boron Nitride Nanotubes, *App. Phys. Lett.*, Vol. 82, pp. 4131-4133
- [64] Kang H.S., 2006, Theoretical Study of Boron Nitride Nanotubes with Defects in Nitrogen-Rich Synthesis, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, pp. 4621-28
- [65] Wirtz L., Marini A., Rubio A., 2006, Excitations in Boron Nitride Nanotubes: Dimensionality Effects, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 96, pp. 126104.
- [66] J. Bernholc; C. Brabec; M. Buongiorno Nardelli; A. Maiti; C. Roland; B.I. Yakobson, 1998, Theory of growth and mechanical properties of nanotubes, *Appl. Phys. A*, Vol. 67, pp. 39-46
- [67] Dumitrica T., Bettinger H. F, Scuseria G., Yakobson B.I., 2003, *Phys. Rev. B*, Vol. 68, pp. 85412.
- [68] Hernandez, E., C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, 1998, Elastic Properties of C and BxCyNz Composite Nanotubes, *Physical Review Letters*, Vol. 80, pp. 4502-4505
- [69] Golberg, D., X. D. Bai, M. Mitome, C. Tang, C. Y. Zhi and Y. Bando, , 2007. Structural Peculiarities of In Situ Deformation of a Multi-walled BN Nanotube Inside a High-resolution Analytical Transmission Electron Microscope”, *Acta Materialia*, Vol. 55, pp. 1293-1298

- [70] Golberg D., Bando Y., Tang C.C, Zhi C., 2007, Boron Nitride Nanotubes, *Advanced Materials*, Vol. 19, pp 2413-2432
- [71] Bansal N.P., Hust J. B. And Choi S. R., 2006, Boron Nitride Nanotubes-Reinforced Glass Composites, *Journal Of American Ceramic Society*, Vol. 89, pp. 388-390
- [72] Ma R. Z., Bando Y., Zhu H. W., Sato T., Xu C. L., Wu D. H., 2002, Hydrogen Uptake in Boron Nitride Nanotubes at Room Temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, Vol. 124, pp. 7672-7673
- [73] Jhi S. H., 2006, Activated boron nitride nanotubes: A Potential Material For Room-Temperature Hydrogen Storage, *Phys. Rev. B*, Vol. 74, pp. 155424
- [74] Tang C. C., Bando Y., Ding X. X., Qi S. R., Golberg D., Catalyzed Collapse and Enhanced Hydrogen Storage of BN Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, Vol. 124, pp. 14550.
- [75] Mpourmpakis G., Froudakis G.E, 2005, Why Boron Nitride Nanotubes are Preferable To Carbon Nanotubes For Hydrogen Storage: An AB initio Theoretical Study, *Catalysis Today*, Vol 120, pp 341-345
- [76] Buzatu D. A., Wilkes J. G., Miller D., Darsey J. A., Heinze T., Biris A., Berger R., Diggs M., 2006, Nanotubes For Cancer Therapy and Diagnostics, *US Pat. No: 7824660*
- [77] Ciofani G., Raffa V., Menciassi A., Cuschieri A., 2008 , Cytocompatibility, Interactions and Uptake of Polyethyleneimine-Coated Boron Nitride Nanotubes by Living Cells: Confirmation of Their Potential for Biomedical Applications, *Biotechnology And Bioengineering*, Vol. 101, pp 850.
- [78] Chen X., Wu P., Rousseas M., Okawa D., Gartner Z., Zettl A., Bertozzi C.R., 2009, Boron Nitride Nanotubes Are Noncytotoxic and Can Be Functionalized for Interaction with Proteins and Cells. *Journal Of The American Chemical Society*, Vol. 131, pp. 890-891.
- [79] www.Nanotechweb.Org/cws/article/lab/40839
- [80] Golberg, D., Y. Bando, Y.B. Li, J.Q. Hu, Y.C. Zhu, Y.H. Gao, C.C. Tang, 2004, Metal-Filled Nanotubes: Synthesis, Analysis, Properties and Applications, *Electronic*

Properties of Synthetic Nanostructures, XVII International Winterschool/Euroconference on Electronic Properties of Novel Materials, 723, pp. 229-233

[81] Han W. Q., A. Zettl, 2003, Functionalized Boron Nitride Nanotubes With a Stannic Oxide Coating: A Novel Chemical Route To Full Coverage, J. Am. Chem. Soc. ,Vol. 125, pp.2062-2063.

[82] Zhi C., Bando Y., Tang C.C., Honda S., Sato K., Kuwahara H., Golberg D., 2006, "Purification of Boron Nitride Nanotubes Through Polymer Wrapping, Journal of Physical Chemistry, Vol. 110, pp. 1525-1528

[83] Chen Y., Li C.D., Chen H., Chen Y., 2006, "One-Dimensional Nano Materials Synthesized Using High Energy Ball-Milling And Annealing Process, Advanced Materials, Vol 7, pp. 839-846

[84] Chen Y., Chadderton L.T., Williams J.S., Gerald F., 2000, Solid State Formation of Carbon And Boron Nitride Nanotubes, J Metas. And Nanocris. Mate., Vol. 8, pp 63-67

[85] Golberg D., Dorozhkin P., Bando Y., Dong Z.C., 2004,, MRS Bull., Vol 29, p 38

[86] Singhal S.K., Srivastava A.K., Dilawer N.D., Gupta A.K., 2009, "Growth And Characterization Of Boron Nitride Nanotubes Having Novel Morphologies Using Mechanochemical Process", J. Nanopart Res.

[87] Tang D.M., Liu C., Cheng H.M., 2007, Controlled Synthesis Of Quasi-One Dimensional Boron Nitride Nanostructures", J. Mater. Res., Vol 22, pp 2809-2816

[88] Tang C.C., Fan S.S., Li P., Liu Y.M., Dang H.Y., 2001, Synthesis Of Boron Nitride in Tubular Form , Vol 51, pp 315-319

[89] Huang J.Y., Yusuda H., Mori H., 1999, Highly Curved Carbon Nanostructures Produced By Ball-Milling , Chem. Phys. Lett. Vol. 303, pp. 130

[90] Güler Ö., 2011, Mekanotermal Yöntem İle Karbon Nanotüp Üretimi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Türkiye

[91] Chen X.H., Yang H.S., Wu G.T., Wang M., Deng F.M., Zhang X.B., Peng J.C., Li W.Z., 2000, Generation of Curved or Closed-Shell Carbon Nanostructures By Ball-Milling of Graphite , Journal Of Crystal Growth Vol. 218, Pp. 58

- [92] Pakdel A., Zhi C., Bando Y., Golberg D., 2012, A Comprehensive Analysis of CVD Growth of Boron Nitride Nanotubes, *Nanotechnology*, Vol. 23, pp. 215601-11
- [93] Suryanarayana C., 2001, Mechanical Alloying And Milling, *Progress In Materials Science*, Vol 46, pp. 1-184
- [94] Haque K., Roos Y.H., 2005, Crystallization and X-ray Diffraction of Spray-Dried and Freeze-Dried Amorphous Lactose, *Carbohydrate Research*, 340, pp. 293-30,
- [95] Chadderton L.T, Chen Y., 2002, A Model For The Growth of Bamboo and Skeletal Nanotubes: Catalytic Capillarity, *Journal Of Crystal Growth*, Vol. 240, Pp 164-169
- [96] Tang C.C, Lamy M.C, Li P., Liu Y.M, Dang H.Y, Fan S.S, 2001, Catalytic Growth of Nanotube and Nanobamboo Structure of Boron Nitride, *Chem. Phy. Let.*, Vol 342, pp 492-496
- [97] Singhal S. K., Srivastava A. K., Gupta A. K., Chen Z. G., 2009, Synthesis of Boron Nitride Nanotubes by An Oxide-Assisted Chemical Method", *J Nanopart Res.*, DOI 10.1007/S11051-009-9799-3
- [98] Narita I., Oku T., 2003, Effect Of Catalytic Metals For Synthesis of BN Fullerene Nanomaterials, *Diamond And Related Materials*, Vol. 12, pp 1146-1150
- [99] Öncel Ç., Yürüm Y., 2006, Carbon Nanotube Synthesis Via The Catalytic CVD Method: A Review On The Effect of Reaction Parameters ", *Fullerenes, Nanotubes And Carbon Nanostructures*, Vol.14, pp.17-37
- [100] Chen H., Chen Y., Li B.C.P, Williams J.S., Ringer S., 2006, High Yield Boron Nitride Nanotubes, *30th Annual Con.*, Australia
- [101] Huo K.F., Hu Z., Fu Z.Z., Xu H., Wang X.Z., Chen Y., 2003, Microstructure and Growth Model of Periodic-Spindle Unit BN Nanotubes By Nitriding Fe-B Nanoparticles With Nitrogen/Ammonia Mixture, *J. Phy. Chem.*, Vol. 107, pp. 11316-11320
- [102] Yu Y., Chen H., Liu Y., White T., Chen Y., 2012, Preparation And Potential Application of Boron Nitride Nanocups, *Mate. Let.*, Vol. 80, pp. 148-151
- [103] Su C.Y, Chu W.Y., Juang Z.Y., 2009, Large Scale Synthesis of Boron Nitride Nanobes With Iron Supported Catalysts, *J. Phy. Chem. C.*, Vol. 113, pp 14732-1473

- [104] Louchev O.A.,Lauda T.,Sato Y.,Kenda H.,2003, Diffusion-Controlled Kinetics of Carbon Nanotube Forest Growth by Chemical Vapour Deposition,Journal of Chem.Phy.,Vol.118, pp.7622-7633
- [105] <http://faculty.kfupm.edu.sa/CHE/motazali/files/pdf> -A Review Of Current Carbon Materials And Other Nanoparticle Technology, Nanotechnology,Synthesis,Structure And Properties
- [106] Nasbulin G.A.,Pikhitsa P.V., Jiang H., Kauppinen E.I,2005, Correlation Between Catalyst Particle And Single-Walled Carbon Nanotube Diameter, Vol. 43,Pp 2251-2257
- [107] Rummeli M.H,Kramberger C.,Lolffler M., Jost O., Bystrzejewski M., 2007,Catalyst Volume To Surface Area Constraints For Nucleating Carbon Nanotubes, J. Phys. Chem. B, Vol. 111, pp 8234-8241
- [108] Bulyarskii S.V, Pyatilova O. V., Tsygantsov A. V., Basaev A. S., Galperin V. A., Pavlov A. A., Shaman Yu. P.,2010, Thermodynamics of Formation Catalyst Clusters for Carbon Nanotubes , Semiconductors, Vol. 44, Pp. 1718-1722
- [109]Cheung C.L.,Kurtz A., Park H.,2002, Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes”,J. Phy. Chem B.,Vol. 106, Pp. 2429-2433
- [110] Oku T.,Koi N.,Suganuma K.,2007., Formation Of Atomic Structure of Boron Nitride Nanotube with A Cup-Stacked Structure,Solid State Com.,Vol.143,pp.331-336
- [111] Yu J.,Chen Y.,Wuhrer R.,Liu Z., Ringer S.P.,2005,”In Situ Formation On Boron Nitride Nanotubes During Nitriding Reactions,Chem.Mater.,Vol 17.,Pp.5172-5176
- [112] Lauda T.,2001, Boron Nitride Nanotubes Grown Bynon-Ablative Laser Heating: Synthesis,Characterization,Growth Processes,Phd Thesis, University of Tsukuba, Japan
- [113] Singhal S.K.,Srivastava A.K.,Mathur R.B.,2011, Growth of boron nitride nanotubes having large surface area using mechanothermal process”,Journal of nanoscienceand engineering,Vol.1, pp 119-128
- [114] Chardderton L.T.,Chen Y.,1999, Nanotube Growth By Surface Diffusion ,Phy. Let.A.,Vol.263, pp 401-405

- [115] Chen H.,Chen Y.,Liu Y.,Fu L.,Huang C.,2008, Over 1,0-Long Boron Nitride Nanotubes ,Chem Phy. Let.,Vol.463, pp. 130-133
- [116] Chen Y., Conway M., And Williams J.S.,2002, Large-Quantity Production Of High-Yield Boron Nitride Nanotubes, Journal of Materials Research,Vol 17,pp.1896-99
- [117] German R.M.,1996, Sintering Theory And Practice , Joyn Wiley & Sons. Inc., USA
- [118] Pakdel A.,Zhi C.,bando Y.,Golberg D.,2012, Low-Dimensional Boron Nitride Nanomaterials,Materials Today,Vol.15,Sayı 6
- [119] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., 1998, Phisical Properties of Carbon Nanotubes, ICP, Tokyo
- [120] Bhushan B., 2004, Springer Handbook of Nanotechnology, Spiringer, USA
- [121] www.slideshare.net/yashika54/zaninibnctppt
- [122] http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride

ÖZGEÇMİŞ

Seval Hale GÜLER, 1981 yılında Çorum’ da doğmuş olup, ilk, orta ve lise eğitimini tamamladıktan sonra 1999 yılında başladığı lisans eğitimini 2003 yılında Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden mezun olarak tamamlamıştır. 2004 yılında Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Müh. bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaya başlamıştır. 2006 yılında Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim dalında yüksek lisansını tamamladıktan sonra Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim dalında doktora programı olmaması sebebiyle 2007 yılında Fırat Üniv. Teknik Eğitim Fak. Metalurji Eğitimi anabilim dalında doktora eğitime başlamıştır. 2009 yılında Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim dalında doktora programı açılmasıyla beraber bu anabilim dalında yeniden doktora eğitime başlamıştır. Seval Hale GÜLER, evli ve bir çocuk annesidir.

Adres Bilgileri:

Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Metalurji ve Malzeme Müh. Böl.

ELAZIĞ

Tel: 0(424) 237 00 00 – 6380

e-posta: smahmutoglu@firat.edu.tr