

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO OKSİT-KARBON NANOTÜP KOMPOZİTİNİN
ÖZELLİKLERİNE YARI İLETKEN OKSİT TAKVİYESİNİN ETKİSİ

ÖYKÜM BAŞGÖZ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ MALZEME ANA
BİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. ERTAN EVİN

ELAZIĞ-2017

ÖNSÖZ

Yapmış olduğum bu çalışmada, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkür ederim. Çalışmam boyunca destek olan danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Ertan EVİN' e, gerek tez yazım aşamasında gerek laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ömer GÜLER' e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında öneri ve desteklerini esirgemeyen arkadaşım Bayram BOSTANCI' ya ve değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI ve Arş. Gör. Elif ARANCI ÖZTÜRK hocama teşekkür ederim.

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSİ

ÖYKÜM BAŞGÖZ

ELAZIĞ - 2017

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. TOZ METALURJİSİ	1
2.1. Toz Metalurjisinde Parça Üretim Aşamaları	1
2.1.1. Toz Üretimi	2
2.1.1.1. Mekanik Yöntemler	2
2.1.1.2. Kimyasal yöntemler	5
2.1.1.3. Elektrolitik Yöntemler	6
2.1.1.4. Atomizasyon Yöntemi	7
2.1.2. Karıştırma	9
2.1.3. Presleme	9
2.1.4. Sinterleme	10
3. KARBON NANOTÜP (KNT)	13
3.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (SWCNT)	15
3.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT)	17

4. YARIİLETKEN VE YARIİLETKEN OKSİT BİLEŞİKLER	19
4.1. ZnO ve Özellikleri	21
4.2. TiO ₂ ve Özellikleri	23
4.3. CdO ve Özellikleri	24
4.4. Fe ₂ O ₃ ve Özellikleri	25
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	27
5.1. Numunelerin Hazırlanması	27
5.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemiyle KNT Üretimi	30
5.3. Aktivasyon Enerji Hesaplanması	33
5.4. Optik Özelliklerin İncelenmesi	34
5.5. 4' lü Kontak Yöntemi	35
6. SONUÇLAR	37
6.1. CdO Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Mikroyapı İncelemesi, Elektriksel ve Optik Deney Sonuçları	37
6.1.1. CdO Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Mikroyapı İncelemesi Sonuçları	37
6.1.2. CdO Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Elektriksel Deney Sonuçları	38
6.1.3. CdO Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Optik Deney Sonuçları	42
6.2. TiO ₂ Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Mikroyapı İncelemesi, Elektriksel ve Optik Deney Sonuçları	48
6.2.1. TiO ₂ Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Mikroyapı İncelemesi Sonuçları	48
6.2.2. TiO ₂ Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Elektriksel Deney Sonuçları	49
6.2.3. TiO ₂ Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Optik Deney Sonuçları	53
6.3. Fe ₂ O ₃ Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Mikroyapı İncelemesi, Elektriksel ve Optik Deney Sonuçları	59

6.3.1. Fe ₂ O ₃ Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Mikroyapı Sonuçları	59
6.3.2. Fe ₂ O ₃ Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Elektriksel Deney Sonuçları	60
6.3.3. Fe ₂ O ₃ Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Optik Deney Sonuçları	64
6.4. ZnO-KNT Kompozitine Oksit Türünün Etkisinin Karşılaştırılması	70
7. GENEL SONUÇLAR	82
8. KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	86



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Toz metal parçaların üretim aşamaları	2
Şekil 2.2. Bilyalı öğütme	3
Şekil 2.3. Mekanik alaşımlama.....	4
Şekil 2.4. Kimyasal yöntemle demir tozu üretimi	5
Şekil 2.5. Elektroliz yöntemi ile toz üretimi.....	6
Şekil 2.6. Presleme işlem basamakları	10
Şekil 2.7. Kalıp ve diğer elemanlar	10
Şekil 2.8. Çift-küre sinterleme modeli.....	11
Şekil 2.9. Boyun bölgesinde gerçekleşen sinterleme mekanizmaları: 1) Yüzey difüzyonu, 2) Buharlaşıma ve yoğunlaşma, 3) Kütle Difüzyonu, 4) Tane sınır difüzyonu.....	12
Şekil 3.1. Grafit yapısının şematik görüntüsü	13
Şekil 3.2. Tek ve çok duvarlı KNT.....	15
Şekil 3.3. Tek duvarlı karbon nanotüp. (A) Çeşitli yan ürünlerle beraber SWCNT'lerin TEM görüntüsü, (B) SWCNT'nin şematik yapısı, (C) SWCNT demetleri.....	17
Şekil 3.4. MWCNT'nin TEM görüntüsü ve MWCNT modeli	18
Şekil 4.1. $T=0$ °K' de bir yarıiletkenin basit bant yapısı	20
Şekil 4.2. Yarıiletkenlerin mutlak ve oda sıcaklıklarındaki valans ve iletkenlik bandı şematik gösterimi.....	21
Şekil 4.3. ZnO'in kristal yapıları a) kübik rocksaltb) kübik zinc blende c) hekzagonal wurtzite. Gri küreler O atomlarını siyah küreler ise Zn atomlarını göstermektedir	22
Şekil 4.4. Sıkı paketli wurtzite ZnO kristal	22
Şekil 4.5. TiO_2 formlarının kristal yapıları. a) Rutil formu, b) Brookite Formu ve c) Anataz formu için kristal yapıları	24

Şekil 4.6. (a) Hekzagonal hücre ve (b) rombohedral (Primitive,primitif) hücre. Fe=gri küreler, O=kırmızı küreler	26
Şekil 5.1. Ticari olarak temin edilen Karbon Nanotüplerin TEM görüntüsü	27
Şekil 5.2. Jeol Jsm 7001 F marka elektron mikroskobu.	29
Şekil 5.3. HIOKI IM 3523 LCR marka elektriksel ölçüm cihazı.	29
Şekil 5.4. Shimadzu UV-3600 PC marka Uv-Vis spektrometre.	29
Şekil 5.5. CVD yönteminin şematik gösterimi.....	31
Şekil 5.6. Karbon kaynağının metal üzerindeki dekompozisyonu ve MWCNT oluşumu .	32
Şekil 5.7. Arrhenius eğrisi	33
Şekil 5.8. Dörtlü Kontak Yöntemi için şematik gösterimi	35
Şekil 6.1. ZnO-KNT kompozitine a) % 1, b) % 2.5, c) % 5 CdO takviyeli numunelerin SEM görüntüleri.	37
Şekil 6.2. A ₀ numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	38
Şekil 6.3. A ₁ numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	38
Şekil 6.4. A ₂ numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	39
Şekil 6.5. A ₃ numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	40
Şekil 6.6. Farklı oranlarda CdO katkısı yapılan ZnO-KNT numunelerine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	41
Şekil 6.7. A ₀ numunesinin yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	42
Şekil 6.8. A ₀ numunesinin $(ahv)^2 \sim hv$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	42
Şekil 6.9. A ₁ numunesinin yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	43
Şekil 6.10. A ₁ numunesinin $(ahv)^2 \sim hv$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	43
Şekil 6.11. A ₂ numunesinin yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	44
Şekil 6.12. A ₂ numunesinin $(ahv)^2 \sim hv$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	44

Şekil 6.13. A ₃ numunesinin yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	45
Şekil 6.14. A ₃ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	45
Şekil 6.15. Farklı oranlarda katkılandırma yapılan numunelere ait yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	46
Şekil 6.16. Farklı oranlarda katkılandırma yapılan numunelere ait $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	47
Şekil 6.17. ZnO-KNT kompozitine a) % 1, b) % 2.5, c) % 5 TiO ₂ takviyeli numunelerin SEM görüntüleri.	48
Şekil 6.18. B ₀ numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	49
Şekil 6.19. B ₁ numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	50
Şekil 6.20. B ₂ numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	50
Şekil 6.21. B ₃ numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	51
Şekil 6.22. Farklı oranlarda TiO ₂ katkılandırma yapılan ZnO-KNT numunelerine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	52
Şekil 6.23. B ₀ numunesinin yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	53
Şekil 6.24. B ₁ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	53
Şekil 6.25. B ₁ numunesinin yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	54
Şekil 6.26. B ₁ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	54
Şekil 6.27. B ₂ numunesinin yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	55
Şekil 6.28. B ₂ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	55
Şekil 6.29. B ₃ numunesinin yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	56
Şekil 6.30. B ₃ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	56
Şekil 6.31. Farklı oranlarda TiO ₂ katkısı yapılan numunelere ait yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	57

Şekil 6.32. Farklı oranlarda TiO_2 katkısı yapılan numunelere ait $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	58
Şekil 6.33. ZnO-KNT kompozitine a) % 1, b) % 2.5, c) % 5 Fe_2O_3 takviyeli numunelerin SEM görüntüleri.	59
Şekil 6.34. C_0 numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	60
Şekil 6.35. C_1 numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	61
Şekil 6.36. C_2 numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	61
Şekil 6.37. C_3 numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	62
Şekil 6.38. Farklı oranlarda Fe_2O_3 katkılandırma yapılan ZnO-KNT numunelerine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	63
Şekil 6.39. C_0 numunesinin yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	64
Şekil 6.40. C_0 numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	64
Şekil 6.41. C_1 numunesinin yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	65
Şekil 6.42. C_1 numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	65
Şekil 6.43. C_2 numunesinin yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	66
Şekil 6.44. C_2 numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	66
Şekil 6.45. C_3 numunesinin yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	67
Şekil 6.46. C_3 numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	67
Şekil 6.47. Farklı oranlarda Fe_2O_3 katkısı yapılan numunelere ait yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	68
Şekil 6.48. Farklı oranlarda katkılandırma yapılan numunelere ait $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	69
Şekil 6.49. %1 oranında $\text{CdO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	70
Şekil 6.50. %2.5 oranında $\text{CdO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.	71

Şekil 6.51. %5 oranında $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CdO}$ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $\ln\sigma\text{-}1000/T$ grafiği.	72
Şekil 6.52. KNT katkısız % 2.5 oranında $\text{CdO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ katkısı yapılan ZnO kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $\ln\sigma\text{-}1000/T$ grafiği.	73
Şekil 6.53. %1 oranında $\text{CdO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $(\alpha h\nu)^2\sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	74
Şekil 6.54. %2.5 oranında $\text{CdO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $(\alpha h\nu)^2\sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	75
Şekil 6.55. %5 oranında $\text{CdO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $(\alpha h\nu)^2\sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	76
Şekil 6.56. KNT katkısız %2.5 oranında $\text{CdO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ katkısı yapılan ZnO kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $(\alpha h\nu)^2\sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.	77
Şekil 6.57. %1 oranında $\text{CdO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	78
Şekil 6.58. %2.5 oranında $\text{CdO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	79
Şekil 6.59. %5 oranında $\text{CdO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	80
Şekil 6.60. KNT katkısız %2.5 oranında $\text{CdO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ katkısı yapılan ZnO kompozite ve katkısız ZnO' ya ait yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.	81

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı materyallerin toz üretim yöntemi.....	8
Tablo 3.1. Tek Katmanlı Nanotüplerin Özellikleri.....	16
Tablo 3.2. Çok Katmanlı Nanotüplerin Özellikleri	18
Tablo 4.1. ZnO' nun fiziksel özellikleri	23
Tablo 5.1. Hazırlanan numunelerin kodları ve ağırlıkça yüzdeleri verilmiştir.	30
Tablo 6.1. Hazırlanan numunelerin kodları ve Aktivasyon Enerji (E_a) değerleri.	41
Tablo 6.2. Farklı oranlarda CdO katkılı numunelerin E_g değerleri.	47
Tablo 6.3. Hazırlanan numunelerin kodları ve Aktivasyon Enerji (E_a) değerleri.	51
Tablo 6.4. Farklı oranlarda TiO_2 katkılı numunelerin E_g değerleri.	58
Tablo 6.5. Hazırlanan numunelerin kodları ve Aktivasyon Enerji (E_a) değerleri.	63
Tablo 6.6. Farklı oranlarda Fe_2O_3 katkılı numunelerin E_g değerleri.	69

ÖZET

Bu çalışmada ZnO matrisli karbon nanotüp takviyeli kompozit malzeme üretilmiş ve elde edilen kompozit malzemeye farklı oranlarda ticari olarak temin edilen yarıiletken Fe_2O_3 , CdO ve TiO_2 tozları takviye edilmiştir. Takviye malzemesi olarak kullanılan karbon nanotüpler kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Üretilen yarıiletken oksit takviyeli kompozitler ise yapısal olarak SEM ile incelenmiştir. Ardından elde edilen kompozitlerin sıcaklık ile elektriksel iletkenliklerindeki değişimler ölçülmüştür. Numunelerin UV-vis spektrometreleri alınarak optik özellikleri tespit edilmiştir.

Bu tezin amacı; ZnO-Karbon nanotüp kompozitine yarıiletken oksit takviyesi yapılarak yeni kompozitte ortaya çıkacak olan elektrisel iletkenlik ve optik özellik değişimlerinin incelenmesidir.

Toz metalürjisi yöntemi ile üretilen kompozitlerin sıcaklığa bağlı elektriksel ölçümleri neticesinde; katkısız ZnO-KNT kompozite göre farklı oranlardaki yarıiletken oksit takviyeli ZnO-KNT kompozitlerin elektriksel iletkenliğinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir.

Yapılan ölçümler sonucunda yarıiletken oksit takviyesi yapılarak elde edilen ZnO-KNT kompozitlerin, elektriksel ve optik özellikler açısından katkısız ZnO-KNT kompozitine göre daha iyi bir performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kadmiyum oksit, Titanyum dioksit, Hematit, Çinko oksit, Karbon nanotüp, Elektriksel ve optik özellikler, Yarıiletken

SUMMARY

THE EFFECT OF SEMICONDUCTOR OXIDE SUPPLEMENT ON THE CHARACTERISTICS OF ZINC OXIDE-CARBON NANOTUBE COMPOSITE

In this study, Zinc oxide matrix with carbon nanotube reinforced composite were produced and the composite material Fe_2O_3 , CdO and TiO_2 powders doped to ZnO-CNT composite material. CNTs which were used as reinforcement materials were synthesized CVD method. These synthesized CNTs were subjected to TEM's investigation. On the other hand the products which were obtained semiconductor oxide reinforcement material investigated with SEM as structural. After that obtained composites were measured according to changed both electrical conductivity and temperature. By taking samples Uv-Vis spectrometers were identified optical properties.

The purpose of this thesis is; Investigation of the changes in the electrical conductivity and optical properties of the ZnO-Carbon nanotube composite, which will be formed by the semiconducting oxide reinforcement

As a result of the produced composites' electrical measurement based on temperature; according to different rates doped to ZnO-CNT composites which are produced by powder metallurgy have better electrical properties than undoped ZnO-CNT composites.

It was clear at the end of the measurements it was identified doped semiconductor powders reinforcement ZnO-CNT composites material have better electrical and optical properties than undoped ZnO-CNT composite materials.

Keywords: Cadmium oxide, Titanium dioxide, Hematite, Zinc oxide, Carbon nanotube, Electrical and optical properties, Semiconductor

KISALTMALAR

TM	Toz Metalurjisi
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
GPa	Giga Pascal
KNT	Karbon Nanotüp
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
lnS	ln(Siemens)

1. GİRİŞ

Yarıiletken materyallerin sahip olduğu özellikler, teknolojinin birçok alanını etkilemektedir. Yarıiletken teknolojisinin ortaya çıkmasıyla beraber çeşitli elektronik ve optoelektronik cihazlar da hızla gelişim göstermişlerdir.

Günümüzde teknolojinin ilerlemesi ile birlikte malzemelerden istenen özellikler de bu duruma paralel artmaktadır. Malzemede istenen birçok özelliğin bir arada ve tek bir malzemede bulunması, günümüz teknolojisinde o malzemenin kullanılabilirliği için büyük bir avantajdır. Teknolojik uygulamalarda yarıiletkenlerin önemi oldukça büyüktür. Yarıiletkenlerin elektronikte kullanılması, katıhal fiziğinin 20. yüzyıl teknolojisine getirdiği belki de en büyük katkıdır. Son yıllarda çeşitli yöntemlerle elde edilen yarıiletken filmler, katıların yapısı ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkinin araştırılmasına büyük katkı sağlamıştır [1].

Günümüzde yarıiletkenlere olan ilgi gibi nanoyapılara olan ilgi de giderek artış göstermektedir. Çünkü külçe halden nanoboyutlara inildikçe malzemenin özelliklerinde birçok önemli değişiklik meydana gelmektedir. Bunun temel nedenleri arasında nanoboyutlara inildikçe yüzey-hacim oranındaki değişim ve kuantum etkileri sayılabilmektedir. Dolayısıyla malzemenin fiziksel, kimyasal, yapısal olmak üzere pek çok özelliği geliştirilebilmekte ve bu da sağlık uygulamalarından mühendislik uygulamalarına kadar pek çok alanda tercih edilmesine neden olmaktadır. Polimer matris içine gömülü yarıiletken nanoparçacıkla elde edilen nanokompozitler, malzemeye yapısal esneklik sağlamak ve aynı zamanda bant aralığını değiştirme, ısısal ve mekaniksel kararlılık gibi üstünlük sağlayacak işlemleri kolayca gerçekleştirilebilmektedir. Bu tip üstün özelliklere sahip malzemeler doğrusal ve doğrusal olmayan optiksel aygıtlarda, optiksel anahtarlama, dalga kılavuzlarında, algılayıcılarda ve buna benzer pek çok optik uygulamada kullanılmaktadır [2].

Değişen zamanla birlikte ihtiyaçlar da farklılaşmakta ve teknolojiye olan gereksinim günden güne artmaktadır. Bu bağlamda bu gereksinimlere cevap verebilmek amacıyla hergün yeni çalışmalar ortaya çıkmaktadır. Bu tezin amacı ise ZnO matrisli Karbon nanotüp takviyeli kompozitin optik ve elektriksel özelliklerini yarıiletken toz takviyesi yaparak değiştirmek ve de geliştirmektir.

2. TOZ METALURJİSİ

Toz metalürjisi (T/M), metallerin ve metal oksitlerin toz halinde üretimi ve bu tozların pekiştirilerek sinterleme adı verilen bir pişirme işlemiyle üretim sürecini kapsar. Prosesin temelinde, karıştırılmış veya ön alaşımlanmış tozlar bir kalıba doldurulur, istenilen şekilde sıkıştırılır ve daha sonra preslenen bu tozlar atmosfer kontrollü bir fırında, toz partiküllerini bağlayan mekanik bağların metalurjik bağlara dönüşmesi amacıyla sinterlenir [3].

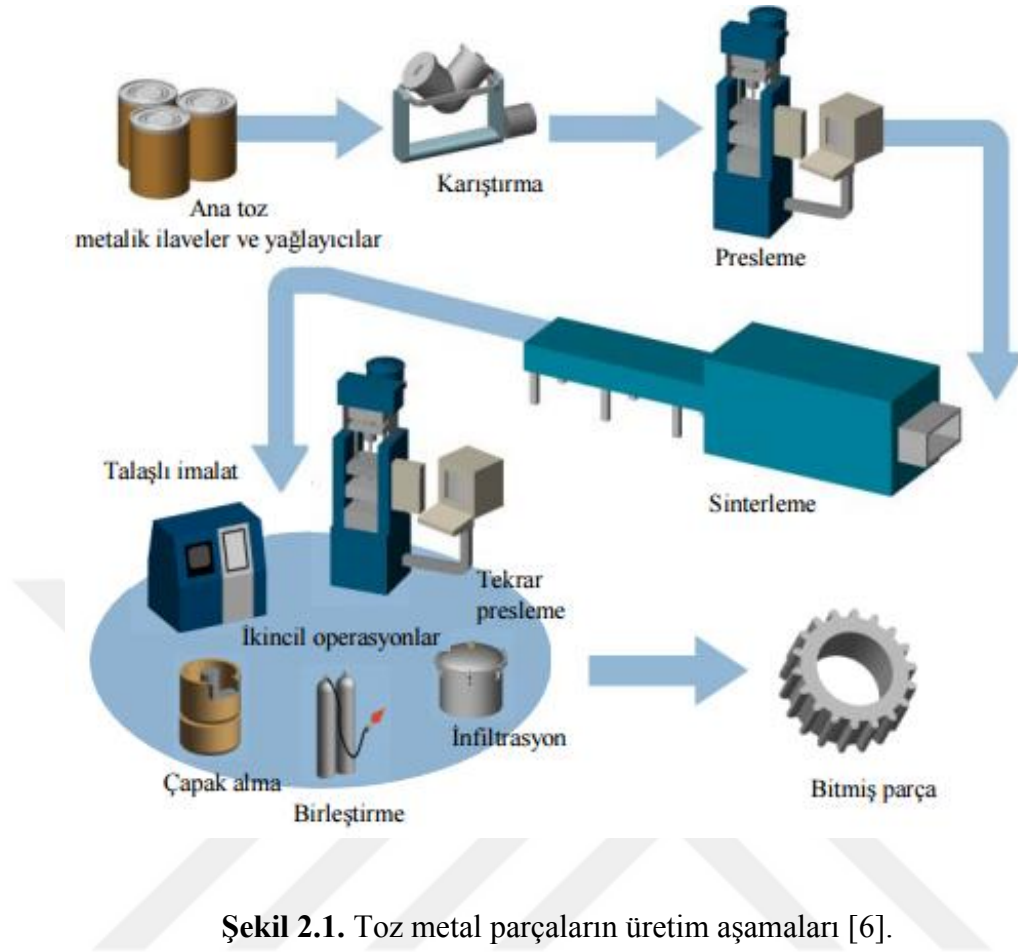
Düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilmesi, matris/takviye arasındaki istenmeyen fazların oluşumunun aza inmesi, takviye tozlarının üniform şekilde dağılım göstermesi ve porozite gibi katılaşma kusurlarının oluşmaması, son ölçülerde parça üretimini mümkün kılması gibi özellikler T/M yönteminin avantajları olarak ön plana çıkmaktadır [4].

Döküm gibi alışlagelmiş üretim tekniklerinde yaşanan oksidasyon, segregasyon, gaz absorpsiyonu ve yüksek yoğunluk farkından dolayı alaşım oluşturmama gibi birçok sorun T/M yöntemi ile kolaylıkla ortadan kaldırılabilir. Parça üretim yöntemi olmasının yanı sıra T/M aynı zamanda önemli bir malzeme ve yarı mamul üretim yöntemi olarak da görülmektedir. Periyodik cetvelde metal olarak kabul edilebilen 86 kadar elementten yaklaşık 8000 kadar alaşım üretilebilmiştir. Oysa bu 86 elementten ikili, üçlü, dörtlü gibi farklı kombinasyonlarla 1025 mertebelerinde alaşım üretebilmek mümkün olabilmekte ve bunu mümkün kılabilen tek yöntem olarak T/M ön plana çıkmaktadır [5].

2.1. Toz Metalurjisinde Parça Üretim Aşamaları

Toz metalurjisinde temel basamaklar, toza şekil verilmesi veya sıkıştırma işlemi ve sinterleme yolu ile tozların ısı birleştirilmesidir. T/M parçalarının üretiminde Şekil 2.1’ de de görüldüğü gibi, genel olarak beş aşama mevcuttur [6].

- Toz üretimi
- Presleme
- Sinterleme
- Yağ emdirme ve kalibrasyon (gerekirse)
- Tam yoğunluk işlemleri



2.1.1. Toz Üretimi

Metal tozlarının üretiminde kullanılan teknikler, tozların birçok özelliklerini tayin eder. Tozun geometrik şekli üretim yöntemine bağlı olarak küreselden, karmaşık şekle kadar birçok farklı şekilde olabilmektedir. Tozun yüzey özellikleri de üretim yöntemine göre değişiklik göstermektedir. Malzemelerin çoğu, özelliklerine uygun bir teknik kullanılarak toz haline getirilebilir. Birçok toz üretim tekniği arasından, ticari olarak şu teknikler kullanılmaktadır [7].

- Mekanik yöntemler
- Kimyasal yöntemler
- Elektroliz yöntemi
- Atomizasyon yöntemleri

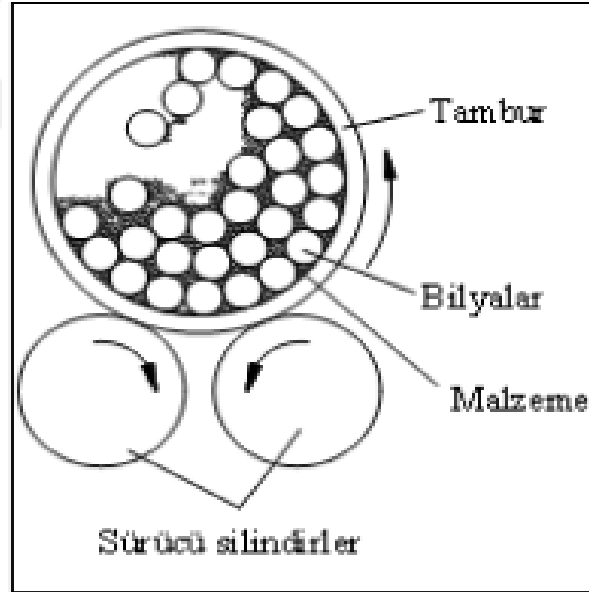
2.1.1.1. Mekanik Yöntemler

Mekanik yöntemler talaşlı üretim, öğütme ve mekanik alaşımlama olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilir.

Talaşlı İmalat: Bu yöntemle tornalama, frezeleme ve taşlama gibi talaş kaldırma teknikleri kullanılarak çok iri ve karmaşık tozlar üretilir. Üretilen tozlar, öğütülerek ince tozlar haline getirilebilir. Toz özelliklerinin kontrolündeki zorluk, oksitlenme, yağlanma, kir tutma ve diğer malzeme hurdaları ile karışarak kirlenme problemleri meydana gelebilir. Yüksek karbonlu çelik tozları bu yöntemle üretilir [8].

Öğütme: Bir metal tozu üretim tekniği olmakla birlikte, diğer tekniklerle üretilmiş tozların boyutlarının küçültülmesi için de kullanılan öğütme, en çok bilyalı değirmenlerde yapılmaktadır. Kırılgan malzeme tozlarının üretiminin yapıldığı bu yöntemde, temel prensip parçalanacak malzeme ile sert bir cisim arasında bir darbe oluşumu sağlamaktır.

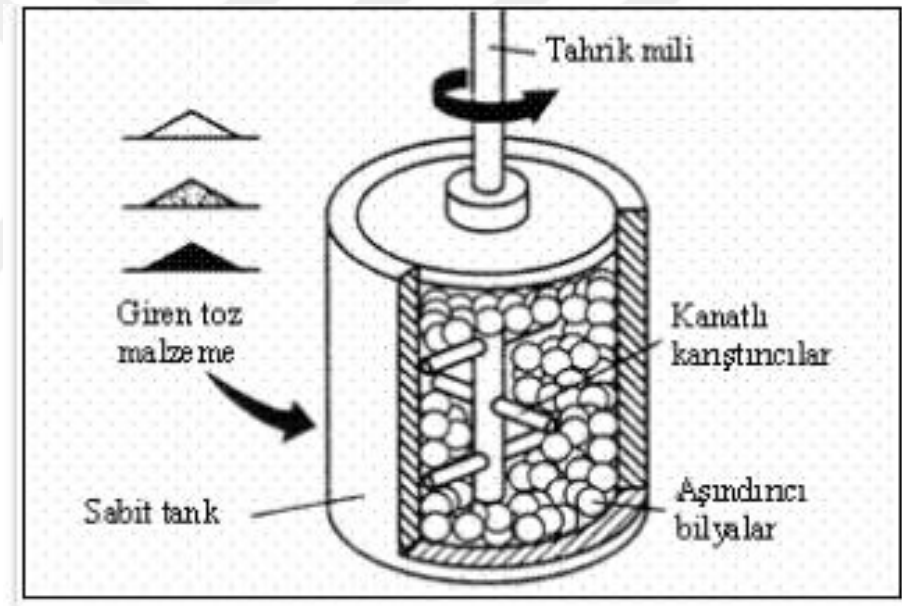
Öğütülecek metal, içinde büyük çaplı sert ve aşınmaya karşı dayanıklı bilyaların olduğu bir hazneye, daha önceden iri taneli parçaların çeneli kırıcıdan geçirilerek daha küçük taneler haline getirilmesinden sonra hazneye yerleştirilir. İri taneli öğütülecek malzeme öğütücü hazne içinde büyük çaplı, sert ve aşınmaya karşı dayanıklı bilyalar ile birlikte döndürülerek veya titreştirilerek meydana gelen darbe etkisiyle çok küçük tozlara bölünür (Şekil 2.2) [8].



Şekil 2.2. Bilyalı öğütme [8].

Eğer öğütülen malzeme gevrek yapıda ise, bilyalarla çarpışmanın etkisiyle çok küçük tozlara bölünür. Ancak öğütülen malzeme sünek yapıdaki parçacıklardan oluşuyor ise, çarpışma sonucunda şekil değiştirerek yassılaşırlar [8]. Homojen bir karışım için hazneye yerleştirilecek bilyaların hacmi ve öğütülecek malzeme miktarı çok önemlidir. Bilyaların hacmi hazne hacminin yaklaşık yarısı ve öğütülecek malzeme miktarı hazne hacminin yaklaşık % 25'i oranında olmalıdır. Demir alaşımları, demir-krom, demir-silisyum gibi kırılğan malzemeler mekanik olarak bilyalı değirmenlerde öğütülürler.

Mekanik alaşımlama: Mekanik alaşımlama tekniği, kuru ve katı haldeki tozların birbirlerine periyodik olarak kaynaklanmasını ve tekrar bu kaynakların kırılmasını sağlayarak daha ince ve homojen bir mikroyapıya ait yüksek dayanımlı kompozit malzemelerin üretilmesinde kullanılır. Mekanik alaşımlama yönteminde tozlar kapalı bir kap içerisine konulur ve şaft döndürülür (Şekil 2.3). Tozlar, şaft kolları ve bilyalar yardımı ile deforme edilir ve bu tozlarda kırılma ve soğuk kaynaklaşmalar oluşur.

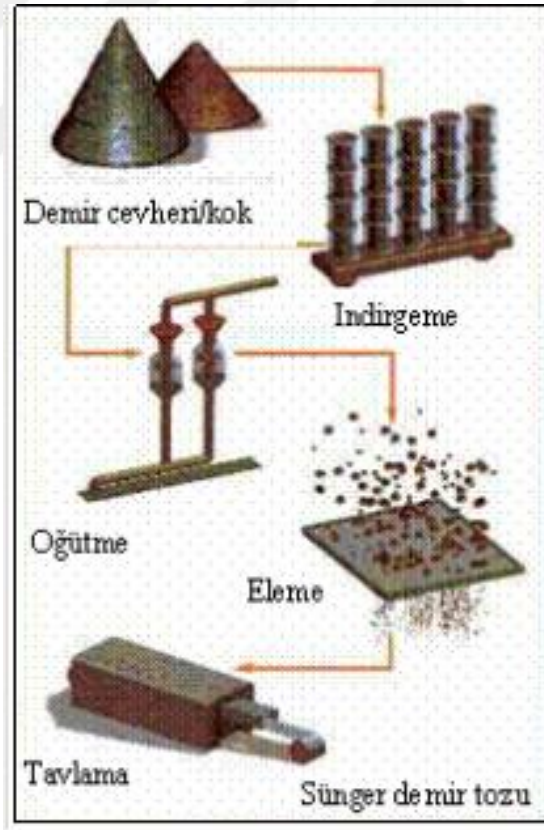


Şekil 2.3. Mekanik alaşımlama [7].

2.1.1.2. Kimyasal yöntemler

Metal tozlarının kimyasal yöntemle üretimi, metal oksitlerin (demir, bakır, tungsten, molibden, nikel ve kobalt) CO veya hidrojen gibi indirgeyici özelliğe sahip gazlarla oksitlerinden kimyasal olarak indirgenmesi işlemidir.

Kimyasal yöntemle üretilen sünger-demir tozu bu yöntemin önemli bir uygulama örneğidir. Sünger demir, demir oksit cevherinin uygun özellikteki indirgeyici elemanlara indirgenerek süngerimsi bir kütleye dönüştürülmesiyle elde edilir. Manyetit (Fe_3O_4), kok ve kireç taşı ile karıştırılır ve seramik potalar doldurulur. Karışım seramik potalar içerisinde $1260\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki fırınlarda 68 saat bekletilir. İndirgenmenin tamamlanması ile sünger demir elde edilir. Şekil 2.4’ de kimyasal yöntemle demir tozu imalatına ait görsel verilmektedir. Elde edilen sünger demir külçeleri yüksek sıcaklıkta ($1260\text{ }^\circ\text{C}$) birbirine kaynak olmuş tozlardan oluştuğundan öğütülerek istenilen tane büyüklüğüne getirilir. Hidrojen gazı altında $870\text{ }^\circ\text{C}$ ’ de tavlanaarak oksijen ve karbondan mümkün olduğu kadar arıtılır ve son olarak elekten geçirilir [7].

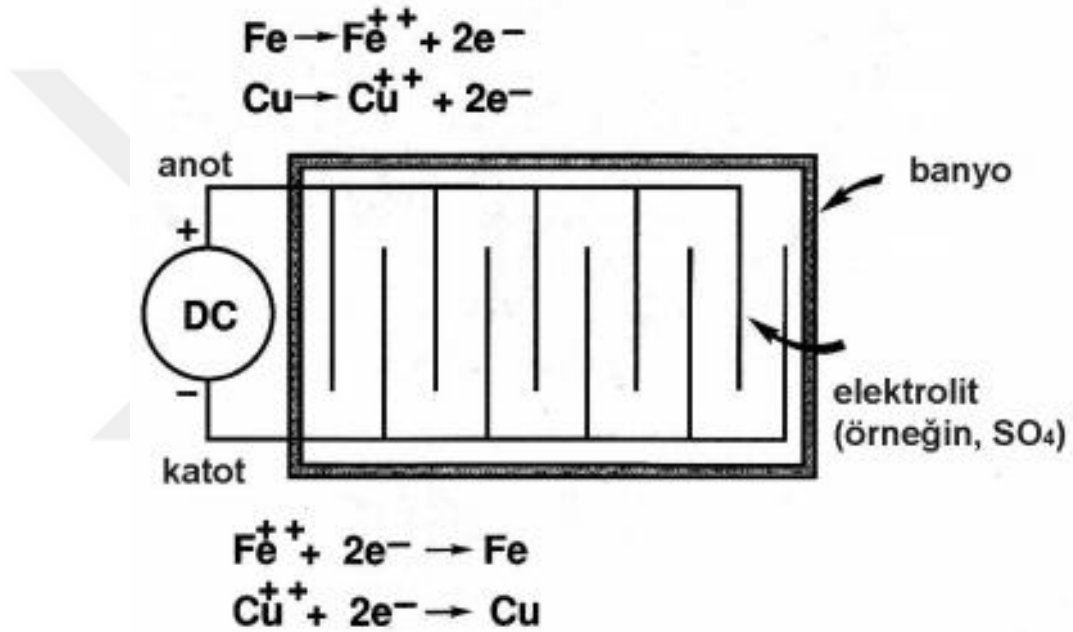


Şekil 2.4. Kimyasal yöntemle demir tozu üretimi [7].

2.1.1.3. Elektrolitik Yöntemler

Elektroliz kapalı devre çalışan bir üretim yöntemidir. Kurulum ve uygulama maliyeti düşük ve aynı zamanda yüksek saflıkta metal üretimi gerçekleştirilebilen bir tekniktir. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında yüksek mukavemetle ve daha az oksijen içeren toz üretimi açısından daha avantajlıdır.

Bu tür bir sistemin çalışma prensibi şekilde şematik olarak verilmiştir. İşlem, elektrolitik bir hücre içerisinde uygulanan belirli bir gerilim altında anodun çözünmesi ile başlar.



Şekil 2.5. Elektroliz yöntemi ile toz üretimi [8].

Şekil 2.5’ de anot ve katot reaksiyonları bakır ve demir reaksiyonları olarak verilmiştir. Sülfat esaslı elektrolit üzerinden gerçekleşen madde taşınımı ile katot üzerinde saf halde bir çökeltme meydana gelir. Katot üzerinde oluşan bu poroz çökelti daha sonrasında hazneden alınarak sırası ile yıkama, kurutma, tavlama ve öğütme işlemlerinin uygulanması ile istenilen boyutta toz haline getirilir.

Elektrolitik yöntemi ile üretilen tozlar genel olarak dendritik veya süngerimsi bir yapıda oluşum meydana getirirler. Tozun spesifik nitelikleri, çöktürme işlemi esnasında sağlanan banyo koşullarına ve sonra gelen proses kademelerine bağlıdır. Yüksek akım yoğunluğu, asidik hücre kimyasalları katotta gözenekli ve toz özelliği taşıyan birikinti oluşumunu daha kolay bir hale getirir. Yapılacak olan hafif karıştırma katotta gevşek birikme sağlar.

Yüksek saflıkta toz üretimi için avantajlı bir teknik olan elektrolitik toz üretim tekniği aynı zamanda bazı dezavantajlara da sahiptir. Bu tür bir teknik ile yalnızca elementel toz (saf metalik toz) üretimi gerçekleştirilebilir. Sonuç olarak bu yolla üretimi gerçekleştirilen ürün önce temizlenip ardından öğütülmelidir. Bunun gibi ekstra işlemler ise ekstra masraflar gerektirmektedir. Bu tür dezavantaj/avantajlar ve çevresel problemler göz önüne alınacak olursa elektrolitik toz üretim teknikleri diğer tekniklere daha sınırlı bir kullanım imkânı sağlamaktadır [8].

2.1.1.4. Atomizasyon Yöntemi

Atomizasyon bir sıvı metalin 100-150 μm ' den daha küçük boyutlarda sıvı damlacıklar oluşturacak şekilde parçalanması ve bu parçacıkların ani ve aşırı soğumasıyla toz haline gelmesi ile meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak ergitilebilen malzemeler atomize edilebilir niteliktedir. Günümüzde metal tozların çoğunluğunun üretimi atomizasyon ile meydana gelmektedir. Atomizasyon yöntemi önemli bir fiziksel yöntemdir. Tablo 2.1' de verildiği gibi bazı materyallerin toz üretim yöntemleri ortak ya da farklı olabilmektedir. Atomizasyon ile metal tozlarının üretiminde kullanılan metotlardan ilki düşük erime sıcaklığına sahip metallerde uygulanmıştır. Bir tankın içinde sıvı halde tutulan erimiş metal bir boru yardımıyla tanktan emilerek sıcak hava ortamına, nozul denilen deliklerden püskürtülür. Nozuldan püskürtülen ergiyik metal damlacıklara parçalandıktan sonra ısı enerjisini kaybederek soğur ve atomizasyon tankının alt tarafında birikir. Nozullar, metal akımının şeklini ve boyutunu kontrol eder. Atomizasyonun temel prensibi, atomizasyon ortamında ergiyik metalin kararsız ve dağılmış hale gelene kadar parçalanmasıdır. Sıvı metal püskürtüldüğünde parçacıklar kararsız enerjiye sahip oldukları için taneciklerde yeni yüzey oluşumu meydana gelmektedir [9].

Tablo 2.1. Bazı materyallerin toz üretim yöntemi [9].

Materyal	Yöntem
Takım çelikleri	Su atomizasyonu, Gaz atomizasyonu, Santrifüj yöntemi.
Alüminyum	Vakum atomizasyonu, Mekanik öğütme
Berilyum	Mekanik öğütme, Gaz atomizasyonu
Sementit karbid (WC-Co)	Mekanik öğütme
Kobalt	Kimyasal yöntemler
Kompozitler	Mekanik alaşımlama, Plazma atomizasyon
Bakır	Elektrolitik, Su atomizasyonu, Gaz atomizasyonu, Kimyasal yöntemler
Bakır alaşımları (Pirinç)	Su atomizasyonu, Gaz atomizasyonu
Altın	Elektrolitik, Su atomizasyonu, Kimyasal yöntemler
Demir	Su atomizasyonu, elektrolitik, Gaz atomizasyonu, Santrifüj yöntem
Nikel alaşımlar	İnert gaz atomizasyonu, su atomizasyonu
Değerli metaller (Ag)	Su atomizasyonu, elektrolitik, Kimyasal yöntemler
Reaktif metaller (Ti)	Kimyasal yöntemler, santrifüj yöntemi
Refraktör metaller (W)	Kimyasal yöntemler, santrifüj yöntemi, Plazma atomizasyonu
Süperalaşımlar	Mekanik alaşımlama, Gaz atomizasyonu, Santrifüj yöntemi

Atomizasyon yöntemiyle toz üretimi işleminin tercih edilmesinin gerekçeleri şu şekilde sıralanabilir;

- Atomizasyon yöntemlerinin çeşitliliği sayesinde, istenilen değerde toz boyutu, şekli ve yüzey yapısı elde edilebilir.
- Ergitilebilen malzemelerin hemen hemen tamamı bu yöntemle toz haline getirilebilir.
- Demir tozlarının dışında, alüminyum, bakır, paslanmaz çelik gibi yüksek kalitede tozlar ve demir ve demir dışı alaşımların toz üretimi bu yöntemle gerçekleştirilmektedir [9].

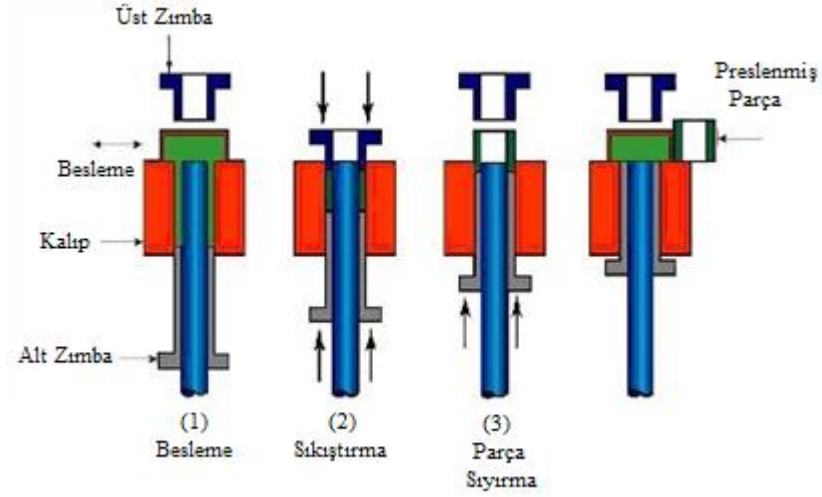
2.1.2. Karıştırma

Metalik toz bileşimlerinin birbiri içerisinde homojen bir dağılım gösterecek şekilde karıştırılması evresi, toz metalurjisiyle parça üretiminde başlangıç kademesini oluşturmaktadır [5].

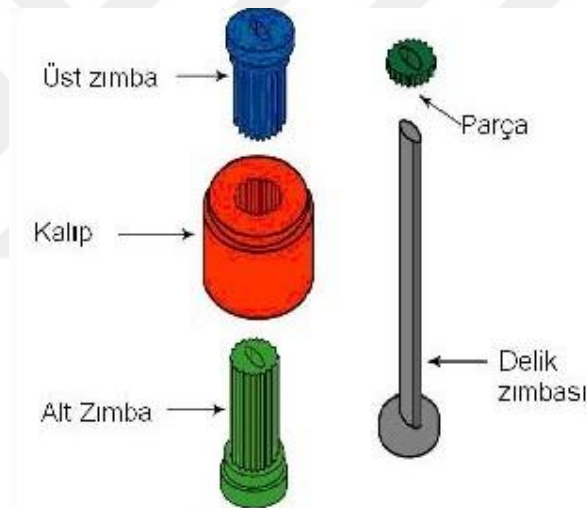
Uygun malzeme seçimi gerçekleştirildikten sonraki aşama malzemeleri karıştırmaktır. Bu basamak büyük bir öneme sahiptir. Çünkü TM nihai ürünlerinin mekanik özelliklerini önemli biçimde etkiler, takviye partiküllerinin nihai dağılımını ve sıkıştırılmış toz numunelerin gözenekliliğini kontrol eder. Fakat segregasyon ve kümelenme gibi günümüzün karıştırma veya harmanlama metotlarıyla ilgili bazı sıkıntıları vardır. Bu sıkıntıların nedenleri metal tozu ve takviye partikülleri arasındaki farklı akış karakteristiklerini ve partiküllerin yüzey enerjilerini düşürmek için aglomere olma eğilimi içerir. Değişik boyuttaki partiküllerin segregasyon davranışları incelendiğinde büyük partiküllerin yukarı çıktıkları görülmektedir, çünkü küçük partiküller aralarındaki boşlukları doldururken büyük partiküller yukarı doğru hareket etme eğilimi gösterirler. Ayrıca aynı boyuttaki partiküller ve metal tozları arasındaki farklı yoğunlukların etkisi de oldukça önem arz etmektedir. Daha yoğun partiküller dibe çökerken düşük yoğunluğa sahip olanlar yukarı doğru hareket ederler. ‘Mekanik Alaşımlama (MA)’ tekniğiyle ise bu ayrılma ve kümelenme sorunlarının üstesinden gelmek mümkün hale gelmektedir [3].

2.1.3. Presleme

Karıştırma işleminin ardından gelen aşama, toz karışımından sıkıştırılmış numuneler oluşturmak üzere, preslenmesi aşamasıdır. Bu aşama, TM prosesinde en önemli adımlarından birisidir. Bunun sebebi, tozun yoğunluğunun tüm numunede homojen bir dağılım oluşmasını sağlar. Şekil 2.6’ da preslemeye ait işlem basamakları ve Şekil 2.7’ de kalıp ve presleme işlemine ait diğer elemanlar verilmektedir [3].



Şekil 2.6. Presleme işlem basamakları [9].



Şekil 2.7. Kalıp ve diğer elemanlar [9].

2.1.4. Sinterleme

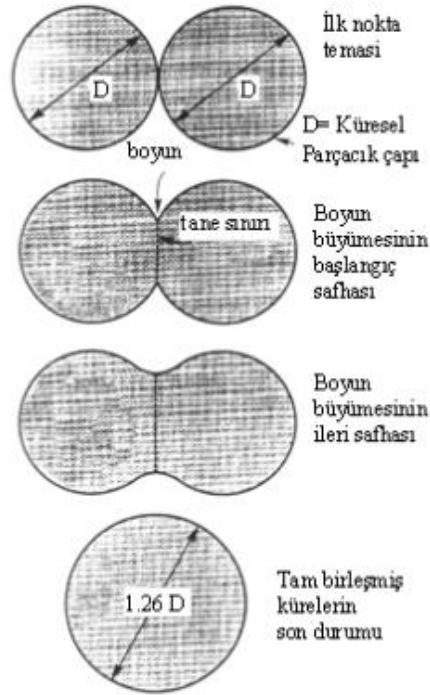
Sıkıştırılmış numuneler hazırlandıktan sonra sinterlenirler. Sinterleme, termal enerji uygulanarak metal ve seramik tozlarından yoğunluk-kontrollü malzemeler ve bileşenler elde edilmesinde kullanılan bir prosestir. Bu proseste kılcal kuvvetlerin etkisindeki atomik difüzyon sayesinde, taneli malzemedeki partiküller arası gözenekler ortadan kalkarlar.

Sinterlemenin hedefi basınç ve ısınn etkisiyle, difüzyon mekanizması ile ön şekillendirilmiş parçadaki gözeneklerin ortadan kaldırılmasıdır. Gözeneklerin ortadan kalkması ile sinterlenen parçada başta mukavemet olmak üzere birçok özellikte önemli

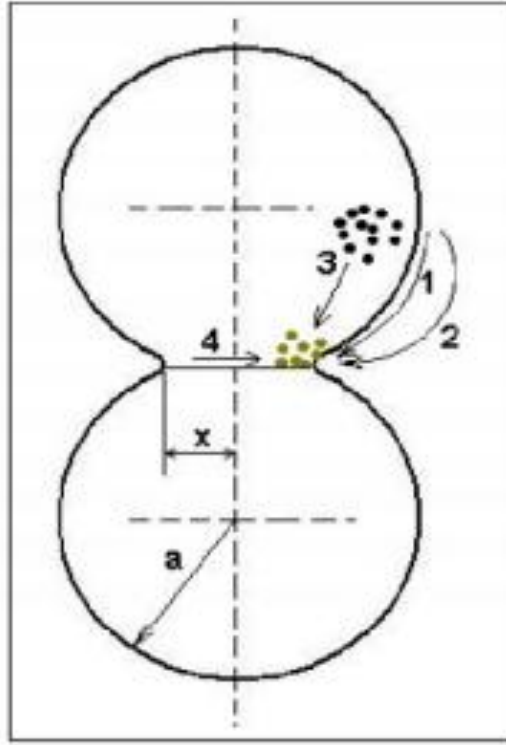
derecede iyileşmeler görülebilmektedir. Isı ve kütle taşınımı sinterleme mekanizmasının temel basamağıdır ve ne kadar yüksek sıcaklıklarda çalışılabilirse o kadar fazla kütle taşınımı gerçekleşecektir [3].

Sinterleme işlemi esnasında, nokta teması ile oluşmaya başlayan, ara parçacık bağının gelişmesi ile oluşumu devam eden mekanizmaya çift-küre sinterleme modeli denilmektedir (Şekil 2.8). Bu modelde, parçacık temasının sonucunda meydana gelen boyun büyümesiyle yeni bir tane sınırı oluşur ve iki parçacık tek bir parçacık oluşturacak şekilde birleşir [7].

Sinterleme prosesi temel olarak yüksek sıcaklıkla harekete geçirilmiş atomik hareketin neticesinde gerçekleşir. Şekil 2.8’ de farklı atomik hareket safhaları verilmektedir. Şekil 2.9’ da boyun bölgesinde gerçekleşen sinterleme mekanizmaları verilmektedir [3].



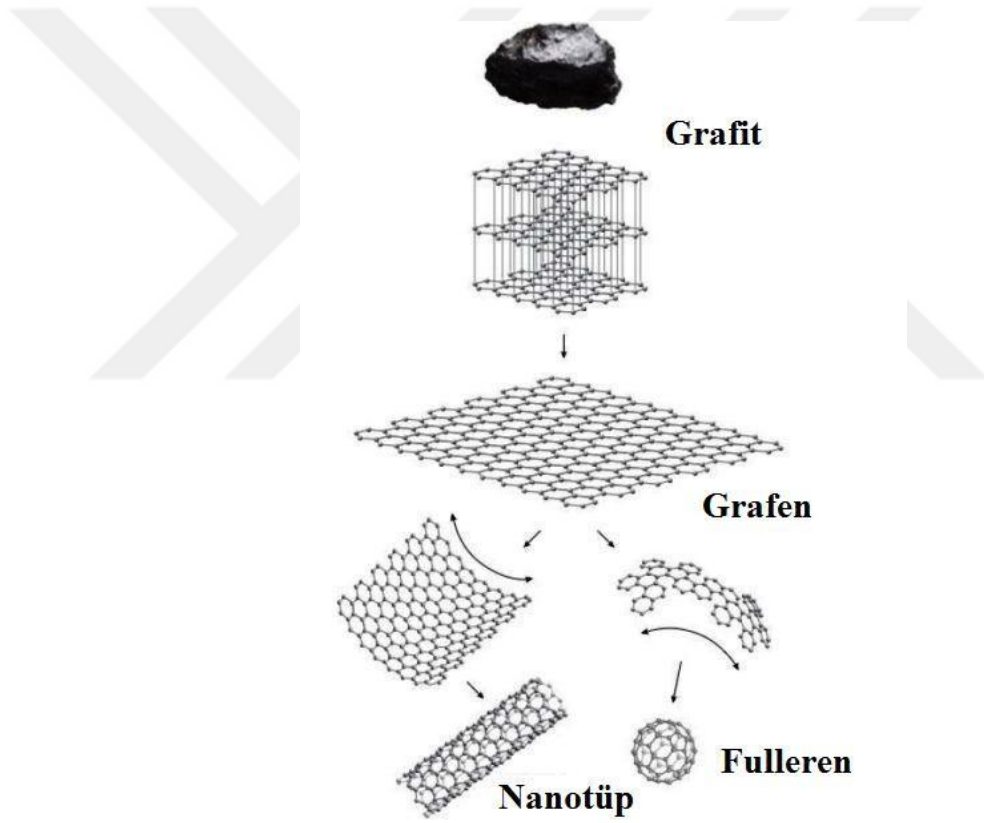
Şekil 2.8. Çift-küre sinterleme modeli [3].



Şekil 2.9. Boyun bölgesinde gerçekleşen sinterleme mekanizmaları: 1) Yüzey difüzyonu, 2) Buharlaşma ve yoğunlaşma, 3) Kütle Difüzyonu, 4) Tane sınır difüzyonu [3].

3. KARBON NANOTÜP (KNT)

Karbondan oluşan malzemeler (karbon atomlarının kendi aralarındaki bağlanma geometrisine göre), birbirinde farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip oldukları gibi birçok sayıda farklı yapılanmalar da göstermektedirler. Elmas, karbon fiberler, karbin, karbolitler ve grafit, karbon esaslı malzemelere örnek olarak verilebilir. Grafitin tek katmanlı yapısı olarak adlandırılan grafen, karbon atomlarının oluşturduğu altıgen yapıların bir bal peteği görünümünde sıralanması durumudur. Karbon nanotüpler ise grafenin bal peteğine benzeyen atom düzleminin, nanometrik çapa ve mikrometrik yüksekliğe sahip, silindirik görünümünde sarılmış bir hali olarak tanımlanabilir. Şekil 3.1’de grafit, grafen, nanotüp ve fulleren görüntüleri, şematik olarak verilmektedir [10].



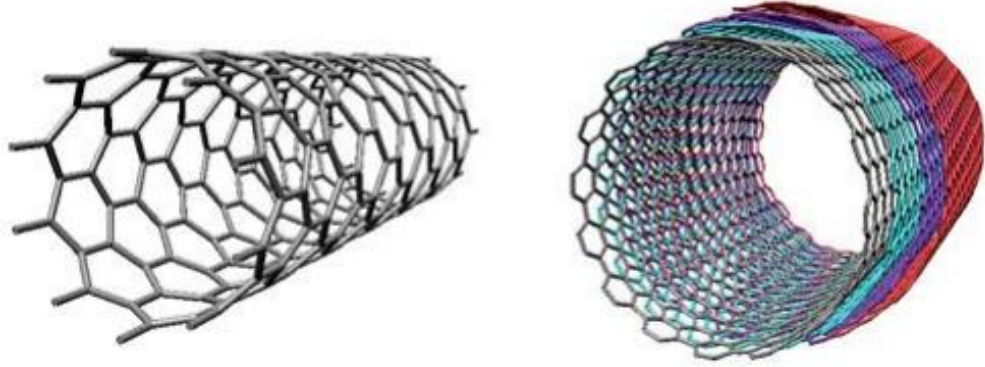
Şekil 3.1. Grafit yapısının şematik görüntüsü [11].

KNT'ler duvar sayılarına ve kristal yapılarına göre iki farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Duvar sayılarına göre, Tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT) olarak ikiye ayrılmaktadırlar [11].

Karbon nanotüpler sırasıyla çekme dayanımı ve elastik modülü bakımından keşfedilen önemli özelliklere sahip malzemelerdir. Bu yüksek mukavemetin nedeni bireysel karbon atomları arasındaki kovalent bağ oluşumundan kaynaklanır. 2000 yılında, çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) 63 gigapascals (GPa)' a sahip bir gerilme gücü ile tespit edilmiştir. 2008 yılında yapılan ek çalışmalar, bireysel CNT kabukları kuantum / atomistik modelleri ile iyi bir uyum içinde ~ 100 GPa, kadar artabildiğini göstermiştir. Karbon nanotüpler $1,3 \text{ g/cm}^3$ katı için düşük yoğunluklu olduğundan, kendine özgü gücü $48,000 \text{ kN}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$ olarak bilinen en iyi malzemedir.

Grafenin eşsiz elektron yapısından kaynaklanan, nanotüplerin yapısı kuvvetli elektriksel özellikleri etkilemektedir. Verilen bir nanotüp için (n,m), eğer $n=m$ ise metal, eğer n, m değerinin 3 katıysa, nanotüp düşük bant aralıklı bir yarıiletken özellik göstermektedir. Fakat bu kuralın harici durumları vardır. Örneğin çok küçük çaplı KNT' ler de eğrilikler elektriksel özelliklerin değişmesine neden olmaktadır. Bu sayede TDNT yarıiletken özellik göstermesi gerekirken metalik özellik gösterir. Teoride metalik karbon nanotüpler, normal metallere 1000 kat daha ($4 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$) fazla elektrik akımı taşıyabilmektedir.

Son zamanlarda araştırma alanlarından bir diğeri karbon nanotüp yapılarının dalga emilimi olup özellikle mikrodalga alanında çalışanların dikkatini çekmektedir. Özellikle askeri alanda hayalet uçaklardaki dalga emilimi için önemli çalışmalar yapılmaktadır. MWNT' lerin Fe, Ni, Co gibi metallerle doldurularak mikrodalga emilimini artırmak amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda şimdiye kadar hem emilim hem de bant genişliği açısından önemli artışlar gözlemlenmiştir. Radar Cross Section (RCS) çalışmaların da gittikçe önem kazanan nano partikül boyalarda altın partikül ve karbon nanotüpler kullanılarak stealth (gizlilik) teknolojisinde etkili gelişmeler meydana gelmiştir [12]. Şekil 3.2' de tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Tek ve çok duvarlı KNT [12].

3.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (SWCNT)

Bir karbon allotropu olan fulleren ailesinin yeni üyesi olarak kabul gören karbon nanotüp yapısı, hekzagonal kafes dizilimindedir. KNT, grafitin bal peteğini andıran sp^2 dizilimindeki atom düzleminin bir silindir üzerine hiçbir kusur oluşturmada kesiksiz olarak sarılmış bir şekli olarak düşünülebilir. Bu sarılım tek bir grafen levhanın kendi etrafında döndürülmesiyle oluşan tek bir silindirik yapıdan oluşuyorsa tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT) olarak tanımlanır [13]. Tablo 3.1’ de tek duvarlı karbon nanotüplerin özellikleri verilirken, Şekil 3.3’ te SWCNT’ ye ait çeşitli TEM görüntüleri verilmektedir [16,17].

Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) genelde 1 nm çapına sahiptir. Ancak uzunlukları milyon kat daha fazla olabilir. “n ve m” tamsayıları grafen arasında petek kristal kafes iki yönleri boyunca birimi vektörlerin miktarını belirtmektedir. Eğer $m=0$ olursa nano tüpler zigzag olarak tanımlanır, eğer $n=m$ olursa koltuk karbon nanotüp olarak tanımlanır. İdeal bir karbon nanotüp çapı aşağıda verilen formülle hesaplanır;

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad a=0.246 \text{ nm} \quad (3.1)$$

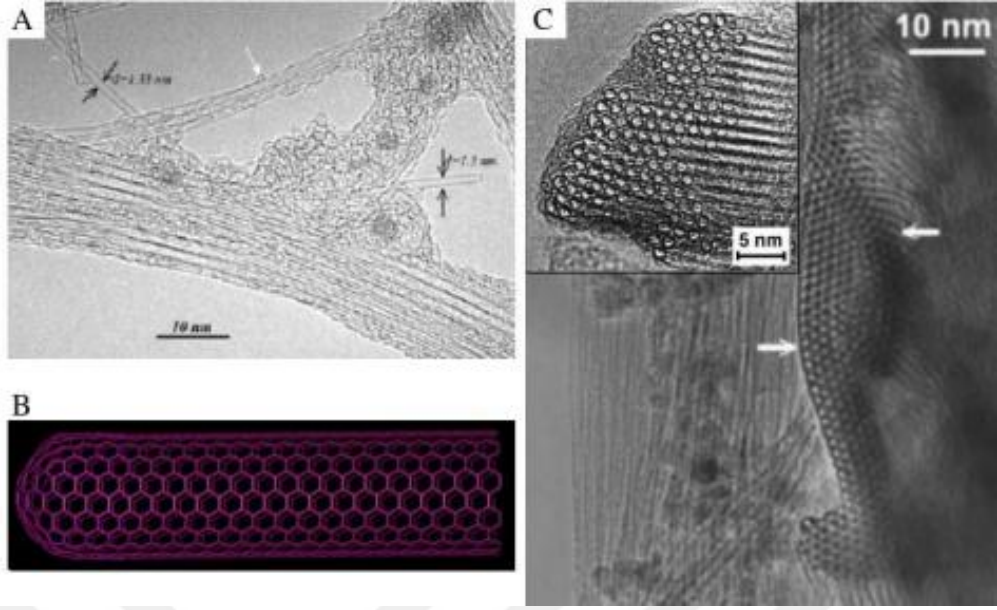
SWCNT’ ler karbon nanotüplerin en önemli olanıdır. Nedeni n ve m değerlerinin değişmesiyle önemli ölçüde özelliklerinin değişmesidir. Özellikle, kendi bant aralığı sıfırdan yaklaşık 2 eV’ a değişebilir ve elektriksel iletkenliği metal veya yarı iletken davranışı gösterebilir [12].

Buna göre, nanotüpün elektronik davranışı herhangi bir (n,m) SWCNT için şu şekilde belirlenir:

- $n=m$ ise nanotüp metaliktir. Yani tüm koltuk nanotüpler metalik olacaktır.
- $n-m = 3k$; $k \in \mathbb{Z}, k \neq 0$, $k=0$ ise "dar-aralıklı" yarı iletkenidir. Bununla birlikte, verilen geometrideki nanotüpler pratik açıdan oda sıcaklığında metaliktirler.
- $n - m = 3k \pm 1$; $k \in \mathbb{Z}, k \neq 0$ ise "geniş-aralıklı", dolayısıyla, gerçek bir yarı iletkenidir [15].

Tablo 3.1. Tek Katmanlı Nanotüplerin Özellikleri [12].

SWCNT Dış çapı	1-2 nm
SWCNT İç çapı	0.8-1.6 nm
SWCNT Ash	<1.5 wt%
SWCNT saflığı	>90 wt%
Ek MWCNT içeriği	>5 wt%
Amorf Karbon İçeriği	<3 wt%
SWCNT uzunluğu	5-30 μm
SWCNT Spesifik yüzey Alanı	407 m^2/g
SWNT Elektriksel İletkenliği	$>10^{-2} \text{ S/cm}$



Şekil 3.3. Tek duvarlı karbon nanotüp. (A) Çeşitli yan ürünlerle beraber SWCNT'lerin TEM görüntüsü, (B) SWCNT'nin şematik yapısı, (C) SWCNT demetleri [14].

SWCNT'lerin direnci 27 °C' de 10^4 ohm.cm olarak ölçülmüştür. Bunun anlamı, SWCNT'ler bilinen en iyi iletken özelliğe sahip karbon allotropudur. SWCNT'ler transistör olarak kullanılabilir. Ayrıca, KNT'ler transistör gibi elektronik devre bileşeni olarak kullanılabilirler. Metalik ve yarıiletken iki KNT molekülünün uç uca eklenmesiyle oluşan birleşme noktası, alternatif akımı doğru akıma çevirmekte kullanılan diyot gibi davranmaktadır [16].

3.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT)

Birden çok grafen levhanın eş merkezli olacak şekilde iç içe geçmesiyle oluşan yapı ise çok duvarlı karbon nanotüp olarak bilinmektedir (MWCNT) [13].

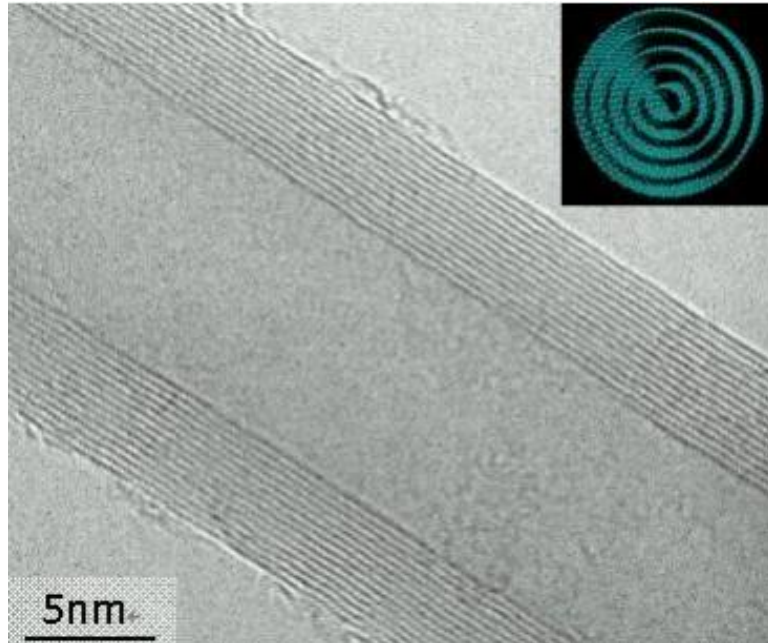
Çok duvarlı karbon nanotüplerin karbon duvarları arasındaki mesafe TEM analizinde ise grafen duvarların birbirine olan uzaklıkları 0.34-0.39 nm aralığında ölçülmüştür. Şekil 3.4' te MWCNT'ye ait TEM görüntüsü ve MWCNT modeli verilmektedir.

Bu değerler sınır değer olarak kabul edilen 0.334 nm ve grafitteki levhalar arası mesafenin (0.335 nm) üzerinde bulunduğundan, çok duvarlı karbon nanotüplerde komşu grafen duvarların, birbirleri ile kristalografik bakımdan bağlantılı olmadığı bilinmektedir. Bununla birlikte yapılan hesaplamalar MWNT'lerde komşu duvarlar arası etkileşimlerin az olduğuna ve bu nedenden dolayı duvarların birbirlerinden bağımsız dönme ile öteleme

hareketleri yapabileceğini belirtmektedir [15]. Tablo 3.2’ de çok katmanlı karbon nanotüpün özellikleri görülmektedir.

Tablo 3.2. Çok Katmanlı Nanotüplerin Özellikleri [15].

MWCNT Dış Çapı	<8 nm
MWCNT İç çapı	2-5 nm
MWCNT Ash	<1.5 wt %
MWCNT Saflığı	>95 wt%
MWCNT Uzunluğu	10-30 μm
MWCNTs Spesifik Yüzey Alanı	500 m^2/g
MWCNTs Elektriksel İletkenliği	$>10^{-2} \text{ S/cm}$



Şekil 3.4. MWCNT’nin TEM görüntüsü ve MWCNT modeli [15].

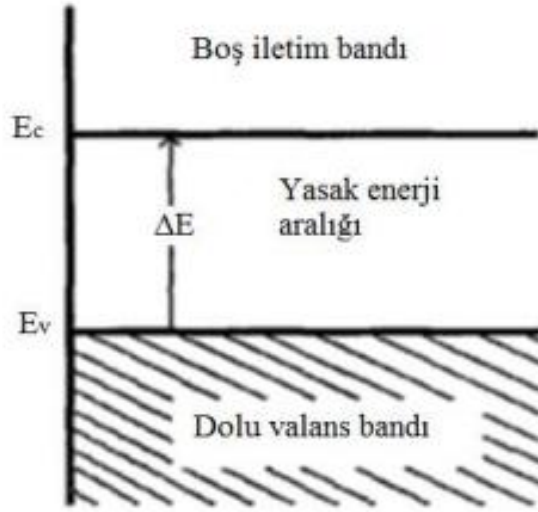
4. YARIİLETKEN VE YARIİLETKEN OKSİT BİLEŞİKLER

İlk olarak Thomas Seebeck'in 1821'de PbS'nin yarıiletken özelliklerini keşfetmesi ile yarıiletkenler üzerinde daha fazla çalışılmaya başlandı. İlerleyen yıllarda Michael Faraday yarıiletkenlerin iletkenliklerinin sıcaklık ile değiştiğini buldu. Daha sonra bu malzemelerin ışığa duyarlı oldukları keşfedildi. 1947'de ilk Bipolar Eklem Transistörün (BJT) ortaya çıkması ile teknolojiye modern çağ başlamış oldu. 1930'da Lilienfield'in Metal Oksit Yarıiletken Alan Etkili Transistör (MOSFET) fikrini ortaya atmasına rağmen, ilk MOSFET 1960 yılında Kahn ve Attala tarafından üretildi [17].

Yarıiletken materyaller periyodik cetvelin IV. sütun ve komşu sütunlarında bulunurlar. IV. sütun yarıiletkenleri silisyum ve germanyum olup, onlar tek tür atomlardan meydana geldiklerinden dolayı temel yarıiletkenler olarak adlandırılırlar. Bu yarıiletkenlere ek olarak, hem II ve VI' nın bilinen kombinasyonları hem de III. ve V. sütun atomlarının birleştirilmesi ile ara metalik veya bileşik yarıiletkenler meydana getirilir [18].

Yarıiletkenlerde elektriksel iletim, yarıiletkenin iletim bandındaki serbest elektronlar ve valans bandındaki holler aracılığıyla sağlanır. Bant yapıları, tamamen dolu değerlik bandı ve boş olan iletkenlik bandından meydana gelir. Bu bant yapısı yalıtkanların bant yapısıyla benzerlik göstermesine rağmen değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasında kalan yasak enerji aralığı yalıtkanlardan daha küçüktür. Yarıiletkenin ısı yolla uyarılması elektriksel iletkenliğinin artmasını neden olur. Bununla birlikte, katkı atomlarıyla malzemenin öz direncinin azaltılması yarıiletkenleri metallerden ayıran en önemli özelliktir. Bu özellikleri nedeniyle, yarıiletkenler elektronik cihaz üretimi bakımından uygun malzemeler olarak tercih edilir.

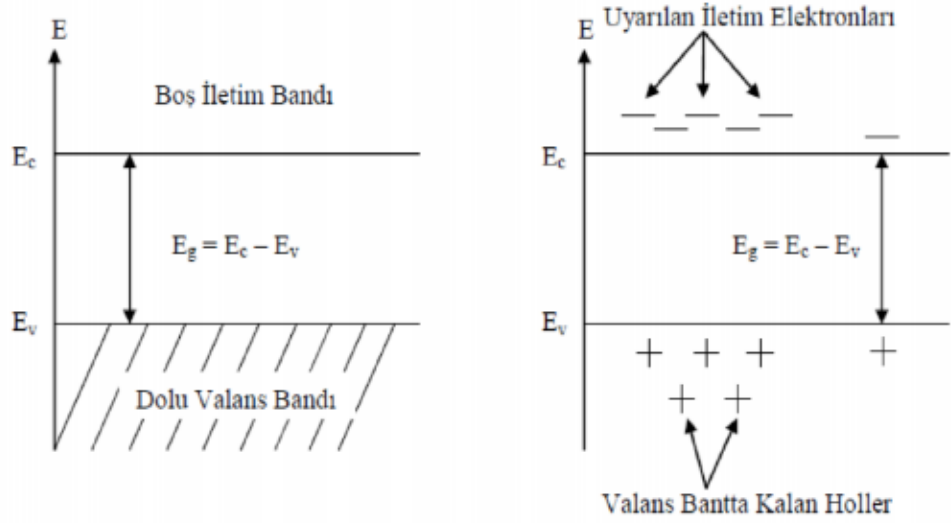
Günümüzde çok sayıda yarıiletken materyal olduğunu bilmekteyiz. Bu yarıiletkenlerin çok çeşitlilikteki elektronik ve optik özellikleri, mühendislikte elektronik ve optoelektronik işlevlerde farklı alanlarda kullanım imkanları sağlamaktadır [19].



Şekil 4.1. $T=0\text{ }^{\circ}\text{K}$ ’ de bir yarıiletkenin basit bant yapısı [19].

Şekil 4.1’ deki E_v bağlı elektronların bulunduğu valans bandının sahip olabileceği en yüksek, E_c ise iletme katkıda bulunan serbest elektronların sahip olabileceği en düşük enerji seviyesini gösterir. E_c ve E_v enerjileri arasında bulunan $\Delta E = E_c - E_v$ bandı yasak enerji bandını ifade eder. Yasak enerji aralığı olarak da belirtilen bu bölgede elektron bulunmamaktadır. $T=0\text{ }^{\circ}\text{K}$ ’ de yarıiletkenin tüm elektronları valans bandında bulunurlar. Dolayısıyla elektriksel iletim göstermez, malzeme çok iyi bir yalıtkan özelliği gösterir. Başka bir deyişle, valans bandında bulunan elektronlar iletim bandına geçemezler.

Yarıiletken, yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük bir enerji ile ısı veya ışık yoluyla uyarılırsa, valans bandında bulunan elektronlar iletim bandına geçerler. İletim bandına geçen elektronlar, valans bantlarında hol adı verilen boşluklar bırakır. Bir hol valans bandında bulunan başka bir elektron tarafından doldurulabilir. Holü dolduran elektronun yerinde başka bir hol oluşur. Böylece, pozitif yüklü kabul edilen holün valans bandı içerisinde yer değiştirmesi sağlanır. Böylece elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler yoluyla meydana gelmiş olur. Sıcaklığın artmasıyla elektronlar ve hollerin sayısı artar. Bu özellik, yarıiletkenlerin iletkenliğinin sıcaklıkla artmasını sağlar. Isıl yolla uyarılmış bir yarıiletkenin elektron ve hollerinin görünümü Şekil 4.2’ de verilmiştir [19].



Şekil 4.2. Yarıiletkenlerin mutlak ve oda sıcaklıklarındaki valans ve iletkenlik bandı şematik gösterimi [20].

Yarıiletkenlerden diyotlar, transistörler, fotovoltaik hücreler, dedektörler, termistörler ve daha birçok elektronik cihazlar yapılır. Bu cihazlar tek başlarına kullanılabildiği gibi entegre devre elemanları olarak da kullanılabilirler. Bu devrelerin uygun şekilde bir araya getirilmesi ile radyo, televizyon, bilgisayar, tıp cihazları gibi birçok elektronik alet üretilebilir. Bu nedenle yarıiletkenler teknolojinin geliştirilmesinde vazgeçilmez maddelerdir [21].

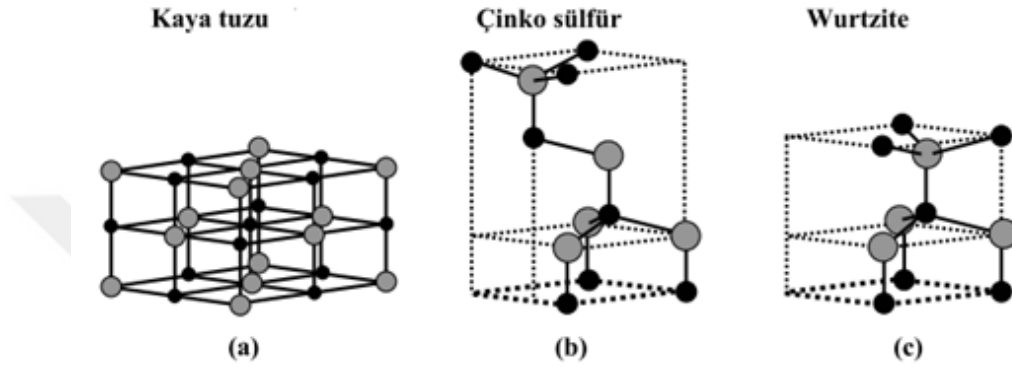
4.1. ZnO ve Özellikleri

ZnO periyodik tablonun IIB-VI A grubundan bir bileşik yarı iletkenidir. II-VI bileşikleri genellikle Rocksalt, Zinc blende ve Hekzagonal Wurtzite yapılarda kristallenmektedir. ZnO' nun oda koşullarında termodinamik olarak kararlı yapısı Wurtzide yapıdır. Zinc blende yapı yalnızca kübik alt tabakalar üzerinde büyütülebilir. Rocksalt ZnO yapısı ise yüksek dış basınç altında elde edilebilir. ZnO'nun örgü sabitleri deneysel ve teorik olarak birçok araştırmacı tarafından belirlenmiş ve Wurtzite yapı için $a=3.2475\text{--}3.2501 \text{ \AA}$; $c=5.2042\text{--}5.2075 \text{ \AA}$, Zinc blende yapı için $a=4.37\text{--}4.463 \text{ \AA}$, Rocksalt yapı için $a=4.058 - 4.300 \text{ \AA}$ aralığında bulunmuştur [22].

Son zamanlarda ZnO üzerine yapılan araştırma projelerindeki artışa ve ilgili yayın sayılarına bakıldığında bu alanda yoğun bir ilginin var olduğu görülmektedir. Bilim adamlarını ve araştırmacıları ZnO ve ilgili alanlarda çalışmalara iten en önemli etken ZnO'nun 300 K' de $E_g \approx 3.37 \text{ eV}$ gibi geniş bir direkt bant aralığına sahip olması ve

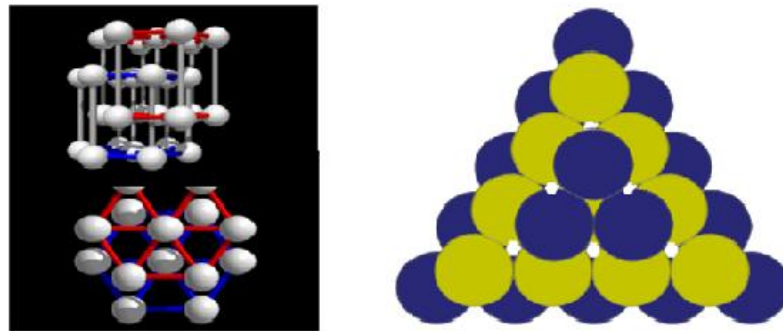
dolayısıyla da optoelektronik uygulamalarda potansiyel bir yarıiletken malzeme olarak görülmesidir [23].

ZnO kristaller wurtzite, çinko sülfür (ZnS) ve kayatuzu yapısında bulunabilirler. Çevre şartlarında termodinamik olarak sabit fazda wurtzite yapıdadır. ZnS veya GaAs gibi kübik yapılar üzerinde büyütüldüğünde kararlı olur. Wurtzite ZnO dış hidrostatik basınç altında kaya tuzu fazına dönüşebilir [24]. ZnO tarafından paylaşılan kristal yapılar 4.3’ de verilmektedir [22].



Şekil 4.3. ZnO'nun kristal yapıları a) kübik rocksalt b) kübik zinc blende c) hekzagonal wurtzite. Gri küreler O atomlarını siyah küreler ise Zn atomlarını göstermektedir [22].

Periyodik cetvelde IIB - VIA grubunda bulunan yarıiletkenlerin çoğu hekzagonal wurtzite kristal yapısına sahiptirler. Wurtzite kristal yapısının birim hücresi dört atom içerir ve bunların ikisi anyon, diğer ikisi ise katyondur. Bu yarıiletkenler genellikle geniş bant aralığına sahip olan ZnO, CdO, ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, ZnTe ve CdTe vb yarıiletkenlerdir [25].



Şekil 4.4. Sıkı paketli wurtzite ZnO kristal [23].

Çinko oksit filmler piezoelektrik, optiksel, elektriksel ve manyetik özellik gösteren oksit yarıiletkenlerden biridir. Bu özellikleri ZnO' i gaz sensörleri, ultrasonik osilatörler, geçirgen elektrot olarak güneş pilleri, morötesi nano-optoelektronik aygıtlar ve oda sıcaklığında işleyen lazerler, porselen/seramik, kauçuk, boya, kozmetik, boya, gübre, mürekkep, alev geciktiriciler gibi birçok teknolojik uygulama alanında kullanılabilir olmasını sağlamış ve bu malzeme üzerindeki ilginin artmasına neden olmuştur [26,30].

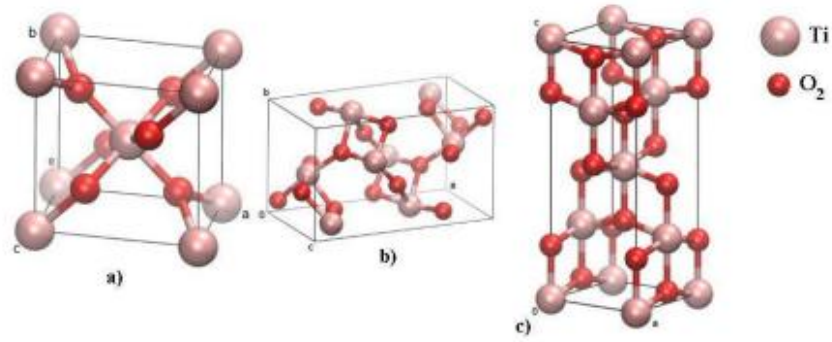
Tablo 4.1. ZnO' nun fiziksel özellikleri [23].

Örgü Yapısı	Hegzagonal Wurtzit
Örgü Sabiti	$a=3.24\text{\AA}$, $c=5.13\text{\AA}$, $c/a=1.6$
Molekül Ağırlığı	Zn=65.38, O=16, ZnO=81.38
Yoğunluğu	5.66 gr/cm^3
Erime Noktası	$1975\text{ }^{\circ}\text{C}$
Yasak Enerji Aralığı	3.436 eV (0 K), 3.20 eV (300 K)
Eksiton Bağlanma Enerjisi	60 meV
Elektron Mobilitesi	$200\text{ cm}^2/\text{Vs}$ (300 K)
Elektron Etkin Kütlesi	0.24 m
Boşluk Mobilitesi	$5\text{-}50\text{ cm}^2/\text{Vs}$ (300 K)
Boşluk Etkin Kütlesi	0.59 m
Örgü Enerjisi	965 Kcal/mol

4.2. TiO₂ ve Özellikleri

TiO₂ (Titanyum Dioksit) maddesi ilk olarak 1821 yılında bulunmuştur. Fakat ticari olarak üretimi 1920'li yıllarda başlamıştır. Günümüze kadar geldiğinde birçok bilimsel çalışmaya konu olmuş ve çok sayıda kullanım alanı bulmuştur. TiO₂ doğada yaygın olarak “İlmenite” cevheri olarak bulunur. Kimyasal işlemler ile cevher içerisindeki demir oksit grupları ayrıştırılır ve elde edilen Titanyum tuzundan TiO₂ elde edilir.

TiO₂ çok farklı kristal yapılarına sahiptir. Ancak yaygın olarak Anataz, Rutil ve Brookite formlarında bulunur. Anataz ve rutil formları tetragonal kristal yapısına, Brookite formu ortorombik yapıya sahiptir. Bu formların kristal yapıları Şekil 4.5' de verilmiştir [26].



Şekil 4.5. TiO₂ formlarının kristal yapıları. a) Rutil formu, b) Brookite Formu ve c) Anataz formu için kristal yapıları [26].

TiO₂' in Rutil ve Brookite formları sırasıyla 3.39 ve 3.30 eV enerji ile direk bant aralıklı yarıiletken özellik gösterirken, Anataz formu 3.60 eV enerji ile indirekt bant aralıklı davranmaktadır.

Azot iyonları veya Tungsten Trioksit ile katkılандığında UV ve hatta görünür ışık ile fotokatalitik etki göstererek, yüzeyindeki maddeleri oksitler ve bu özelliği ile boyalara katılarak veya ince film olarak yüzeylere kaplanarak kendini temizleyen yüzeyler elde edilir. TiO₂ nano parçacıklarının veri depolama uygulamalarında kullanımı üzerine de çalışmalar yapılmaktadır. Bir Japon araştırma grubu 5 nm çaplı TiO₂ nano parçacıklarının durumlarını ışık kullanarak iki durum arasında değiştirmeyi başarmış ve bu sayede 25 TB depolama yapabilecek disklerin geliştirilebileceğini göstermişlerdir. Bunun gibi toz veya nano parçacık formundaki uygulamalarının yanı sıra ince film formunda TiO₂ malzemesi için pek çok uygulama geliştirilmiştir. Öncelikle yüksek kırma indisi, görünür ve yakın kızılötesi dalga boylarında yüksek geçirgenliği sayesinde optik kaplamalar (yansıtıcı veya yansıtmayan kaplamalar) için ideal bir malzemedir. Bunun yanı sıra gaz algılama ve hatta spintronik uygulamalarında da araştırmalar yapılmaktadır [26].

Titanyum dioksit nano parçacık değerli metaller için altlık üretiminde yaygın kullanım alanına sahiptir [27].

4.3. CdO ve Özellikleri

CdO, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip, n-tipi bir yarıiletken oksit malzemedir. CdO kaya tuzu kristal yapısına sahiptir. Ayrıca direkt band aralığına sahip bir materyaldir. CdO yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Bu da ara yer Cd atomları ve O boşluklarına donör gibi davranmasından kaynaklanır [28].

CdO filmleri, 2.2 eV ve 2.7 eV arasında direk bant aralığı ile görünür spektral bölgelerde geçirgendir. Bu nedenle, güneş pilleri, akıllı pencereler, foto transistörler, ışık

yayıcı diyotlar, gaz sensörleri, ince film transistörleri gibi optoelektronik uygulamalar için saf ve katkılı CdO materyali büyük öneme sahiptir. Sentezleme prosedürü ve katkı tipi, elektrik ve optik özelliklerini değiştirebilir. CdO filmlerinin optik özelliklerinin yanı sıra iletkenliği de, farklı iyonlarla katkılanarak kontrol edilebilir. CdO, In, Sn, Sc ve Y gibi Cd^{2+} den daha küçük iyonik yarıçapa sahip iyonlarla katkıldığında zaman, elektriksel iletkenliği ve yasak enerji aralığı artar.

Genel olarak katkısız CdO filmleri, donör olarak hareket eden oksijen boşlukları veya fazla Cd atomlarının varlığından dolayı n-tipi iletkenlik sergiler. Bununla birlikte F (flor) katkılanarak suretiyle, iletkenliği daha fazla artırmak mümkündür. Oksijen, düşük elektronegatifliğinden dolayı flor ile yer değiştirir ve böylece ek iletim elektronları oluşur ve elektriksel öz direnç azalır. CdO, 4.695Å latis parametresi ile kübik sodyum klorür(NaCl) yapıda kristalize olur.Yüksek elektriksel iletkenliği ve elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde yüksek geçirgenliğe sahip olmasından dolayı, CdO/CdTe heteroeklem güneş pilleri, CdO/Cu₂O güneş pilleri ve diğer optoelektronik cihazlarda kullanım alanına sahiptir. CdO, 60 m eV eksiton bağlanma enerjisi ve yaklaşık 3.3 eV yasak enerji aralığına 18 sahip ZnO ile heteroyapı oluşturulması vasıtasıyla, optoelektronik cihazlarda yeni kullanım alanına sahip olan bir malzemedir [29].

Çoğu araştırmacıya göre; katkılanmalarla elektriksel ve optiksel özelliklerinin kontrol edilebileceğini umut etmektedir. Şimdiye kadar yapılan bir kaç çalışmada CdO filmlerinin optik geçirgenliğinin %85' den büyük ve elektriksel iletkenliğinin ise $5 \times 10^{-4} (\Omega.cm)^{-1}$ kadar yüksek olduğu görülmüştür [28].

4.4. Fe₂O₃ ve Özellikleri

Hematit (Fe₂O₃) zayıf ferromanyetik özellik gösteren antiferromanyetik bir mineraldir. Kristal yapısı rombohedral olup demir ve oksijen atomları bu yapıda O-Fe-O-Fe-O sırasında trigonal eksene (111) dik tabakalar halinde dizilmişlerdir [30].

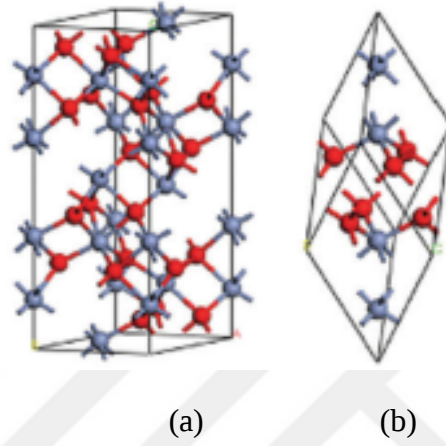
Hematit (Fe₂O₃), düşük fiyatlı oluşu, toksik özellik içermeme, çevreye zararlı etki göstermeme, yüksek korozyon direnci ve yüksek kararlılık gösterme gibi özelliklerinden dolayı oldukça dikkat çekmektedir. Ayrıca manyetik cihazlar, sensörler, elektrot malzemeleri, katalizörler, biyolojik ve medikal alanlar gibi birçok alanda kullanılmaktadır. [31].

Ayrıca Fe₂O₃ yüksek korozyon direncine sahiptir ve bu özelliği ona suyun foto elektrolizinde anot olarak kullanılma imkânı sağlar. Fe₂O₃, termit reaksiyonlarda yükseltgen olarak kullanılmasında ve de lityum iyon bataryalarda aktif bir bileşendir [32].

Fe₂O₃ 2.2 eV bant aralığına sahiptir [33]. Fe₂O₃ n-tipi yarı iletkenidir. N-tipi bir yarı iletken olmasının sebebi yapıda oksijen atomu eksik olup bileşiğin stokiometrik olmamasıdır. Oksijen orbitalleri çok dar bir donör band yaparlar. Termal uyarılma donör banttı boş iletkenlik bandına doğrudur. Katı oksijen atmosferinde ısıtıldığında iletkenlik

azalır. Çünkü oksijen atomu eksikliği tamamlanır. Oksijen atomları tamamlanırken elektronlar da iletkenlik bandından geri çekilir [34].

Şekil 4.6’ da hematitin kristal kafes yapısı verilmektedir. Hematit yapısı, trigonal-hekzagonal ve basit (primitif, primitive) rombohedral birim hücreleri olmak üzere iki yapıya sahiptir [35].



Şekil 4.6. (a) Hekzagonal hücre ve (b) rombohedral (Primitive,primitif) hücre. Fe=gri küreler, O=kırmızı küreler [35].

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

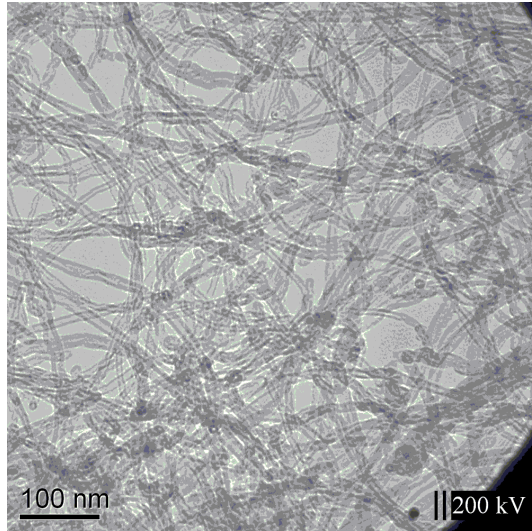
Yapılan çalışmada ZnO matrisli Karbon Nanotüp takviyeli kompozit malzeme üretilmiş ve bu kompozit malzemeye Fe₂O₃, TiO₂, CdO gibi yarıiletken metal oksit toz katkısı yapılmıştır.

Numune hazırlamada yüksek saflıkta ZnO tozu, Kimyasal Buhar Çöktürme metoduyla üretilmiş karbon nanotüp, alkol ve yüksek saflıkta hazır Fe₂O₃, CdO, TiO₂ tozları kullanılmıştır [41,42].

5.1. Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan karbon nanotüpler “Nanotoz Teknoloji LTD.ŞTİ” firmasından alınmıştır. Bu firma karbon nanotüplerin üretiminde akışkan bir yatak olarak tasarlanmış bir reaktör kullanarak kimyasal buhar çöktürme (CVD) metoduyla üretim yapmaktadır.

Alınan KNT’lerin Geçirmeli Elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü Nanotoz Teknoloji LTD.ŞTİ” firmasının izniyle, firmanın kataloğunda yer alan görüntüden alınmıştır. Bu çalışmada takviye malzemesi olarak üretilen karbon nanotüplerin TEM görüntüleri Şekil 5.1’de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi sentezlenmiş olan tüpler 20-30 nm çapında ve birkaç µm boyundadırlar.



Şekil 5.1. Ticari olarak temin edilen Karbon Nanotüplerin TEM görüntüsü.

Deneyisel çalışmalara öncelikle ZnO matrisli Karbon Nanotüp takviyeli kompozit malzeme üretilerek başlanmıştır. Kompozitin üretimi için uygun ağırlıktaki karbon nanotüp hassas terazide tartılıp bir beher içerisine konulmuş ve 50 ml alkol eklenmiştir. Alkol içerisine ağırlıkça % 0.1 karbon nanotüp konulmuştur ve homojen dağılımının sağlanması için ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır. Homojen karışım elde edildikten sonra uygun miktarda ticari olarak temin edilen ZnO (% 99,5 saflık, 10 µm partikül boyutu) tozu alkol-karbon nanotüp karışımına eklenmiştir. ZnO tozunun alkol-karbon nanotüp karışımının içerisinde homojen dağılımı elde edilene kadar manyetik balıklı karıştırıcıda karıştırma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra ayrı ayrı hazırlanan alkol-KNT-ZnO karışımına her bir numune için sırası % 1, 2.5, 5 oranlarında hazır Alfa Aesar marka Fe₂O₃ (% 99 saflık, -325 mesh), % 1, 2.5, 5 oranlarında anataz fazında hazır Aldrich marka TiO₂ (% 99 saflık, -325 mesh) ve % 1, 2.5, 5 oranlarında hazır Acros marka CdO (% 99 saflık) tozu eklenmiştir. Hazırlanan her numune için manyetik balıklı karıştırıcıda karıştırma işlemi alkol buharlaşmaya kadar devam etmiştir. Alkol buharlaştırma işlemi neticesinde 2 saat 105 °C' ye ayarlanmış etüv içerisinde kurutma işlemi yapılmıştır. Etüv çıkışında hazırlanan toz numuneler preslenmek üzere çinko stearat yağlayıcı ile yağlanmış pres kalıbına yerleştirilmiştir. Uygulanan basma kuvveti 500 MPa' dır.

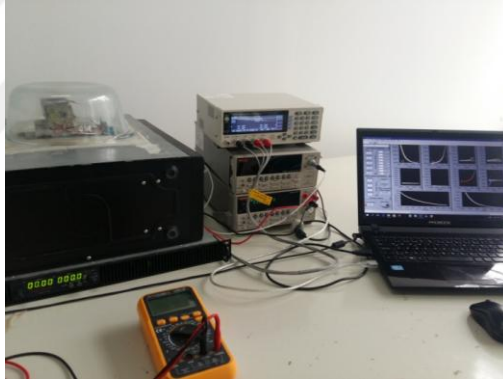
Presleme sonrası hazırlanan numuneler sinter için yatay tüp fırına konulmuştur. Hazırlanan tüm numuneler 700°C' de, Argon (Ar) ortamında 0,5 lt/dk altında 2 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

Elde edilen kompozitlerin içyapıları Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) kullanılarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada Jeol Jsm 7001-F marka elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Çalışmada içyapı karakterizasyonunun tespit edilmesinin ardından 4-kontak metodu kullanılarak sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümü HIOKI IM 3523 LCR marka elektriksel ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Ölçüm sırasında her bir numune kademeli olarak 300 °C' ye kadar ısıtılmış, her kademede ölçüm alınmıştır. Ölçülen değerler (akım ve voltaj) bilgisayar ortamında geliştirilmiş olan OriginPro 8.5.1 yardımı ile elektriksel direnç değerine çevrilmiştir. Bu değer S/cm cinsinden hesaplanmış ve lnS olarak grafiklerde gösterilmiştir. Elektriksel iletkenlik testlerinden sonra numunelerin optik özelliklerini belirlemek üzere Shimadzu UV-3600 PC marka Uv-Vis spektrometre kullanılmıştır.



Şekil 5.2. Jeol Jsm 7001 F marka elektron mikroskobu.



Şekil 5.3. HIOKI IM 3523 LCR marka elektriksel ölçüm cihazı.



Şekil 5.4. Shimadzu UV-3600 PC marka Uv-Vis spektrometre.

Tablo 5.1. Hazırlanan numunelerin kodları ve ağırlıkça yüzdeleri verilmiştir.

Numune Kodu	KNT (%Ağ)	ZnO (%Ağ)	CdO (%Ağ)
A ₀	0,1	99,9	-
A ₁	0,1	98,9	1
A ₂	0,1	97,4	2,5
A ₃	0,1	94,9	5

Numune Kodu	KNT (%Ağ)	ZnO (%Ağ)	TiO₂ (%Ağ)
B ₀	0,1	99,9	-
B ₁	0,1	98,9	1
B ₂	0,1	97,4	2,5
B ₃	0,1	94,9	5

Numune Kodu	KNT (%Ağ)	ZnO (%Ağ)	Fe₂O₃ (%Ağ)
C ₀	0,1	99,9	-
C ₁	0,1	98,9	1
C ₂	0,1	97,4	2,5
C ₃	0,1	94,9	5

5.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemiyle KNT Üretimi

Genel olarak karbon bileşiklerinin sıcak bir fırın içerisinde termal parçalanmasına dayanan kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi uzun yıllardır bilinen ve uygulanan bir yöntemdir.

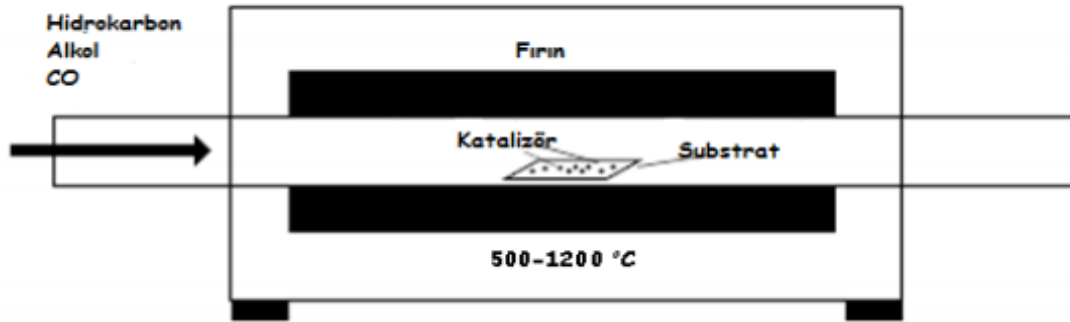
Bu yöntem hem ark boşalım yöntemine hem de lazer buharlaştırma yöntemine göre daha ılıman koşullarda gerçekleşmektedir. Ayrıca bu yöntemde karbon kaynağı diğer

yöntemlerden farklı olarak(ark boşalım ve lazer buharlaştırma yöntemi) katı olarak değil gaz olarak sisteme beslenmektedir. Yöntemin bir diğer önemli farkı ise karbon kaynağı olarak hidrokarbonlar (C_xH_y), alkoller (C_xH_yOH) veya karbon monoksit (CO) kullanılabilmesidir [37].

CVD yöntemine ek olarak literatürde gaz halde karbondan nanotüp sentezinde kullanılan diğer yöntemler aşağıda sıralanmıştır:

- Isıl Kimyasal Buhar Çökeltme
- Plazmayla Güçlendirilmiş Kimyasal Buhar Çökeltme
- Mikrodalga Plazmayla Kimyasal Buhar Çökeltme
- Buhar Fazında Büyütme [38].

Ancak, karbon kaynağının ve katalizörün oldukça çeşitli oluşu, sıcaklığın diğer üretim yöntemlerine göre daha düşük olması ve dolayısıyla üretim maliyeti düşürdüğünden CVD metodu ile yapılan KNT üretimi diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlıdır. Bu yöntemin dezavantajları ise katalizörün belirli bir süre sonra de aktive olmasından dolayı, her üretimden önce substrat-katalizör karışımının değiştirilmesi nedeni ile bu yöntemin de diğer iki yöntem gibi kesikli proses olmasıdır. Şekil 5.5’ te geleneksel bir CVD sistemi gösterilmiştir. CVD yönteminde, karbonca zengin hidrokarbonların inert taşıyıcı gaz eşliğinde yüksek sıcaklıktaki reaktörde parçalanması ve reaktörün içerisindeki katalizör ile etkileşime girerek KNT oluşması amaçlanmaktadır.



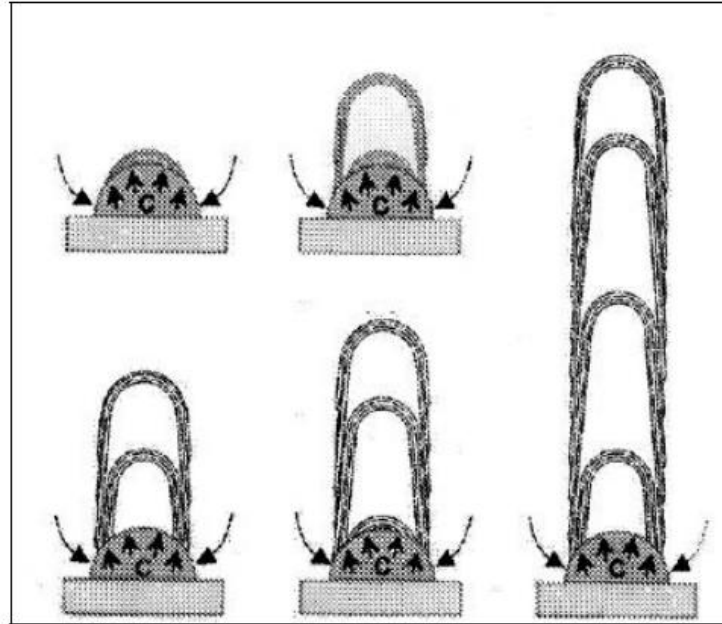
Şekil 5.5. CVD yönteminin şematik gösterimi [37].

CVD ile karbon nanotüp üretimi 300-700 Torr basınç ve 700 – 1200 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle KNT sentezinde temel olarak iki ana olgu önem arz etmektedir. Bunlar;

- Katalizör hazırlama işlemleri
- KNT sentezi olarak sıralanabilir [37].

CVD yöntemi hidrokarbon içeren gazın metalik katalizör üzerinde dekompozisyonu olarak da bilinir. En çok kullanılan hidrokarbon türleri etilen ve asetilendir. Bu gazlar 550–750 °C arasında tüp reaktörde dekompoze olurlar. Hidrokarbon gazı inert bir gazla yüksek sıcaklıkta reaktöre enjekte edilir. İnert gaz olarak genelde helyum kullanılır. Hidrokarbon dekompozisyon sırasında katalizör üzerinde KNT büyür. Katalizör genelde alümina tipi bir malzeme üzerine tutunur.

CVD yönteminde en çok kullanılan katalizörler Fe, Ni, Mg, Mn, Al, Zn, Cu veya Co tır. Karbon yüksek sıcaklıklarda bu metaller içinde çözünmez ve nanotüp oluşturmak üzere çökme meydana gelir. Karbon nanotüplerin sentez mekanizması Şekil 5.6’ daki şemada gösterilmektedir. Altlık üzerindeki metal üzerinde karbon taşıyan gaz dekompoze olmakta ve karbon grafit halinde birikmektedir. Metal katalizörler arasında Fe katalizörü nanotüplere en iyi kristal yapıyı verdiği için tercih edilir [39].



Şekil 5.6. Karbon kaynağının metal üzerindeki dekompozisyonu ve MWCNT oluşumu [39].

5.3. Aktivasyon Enerji Hesaplanması

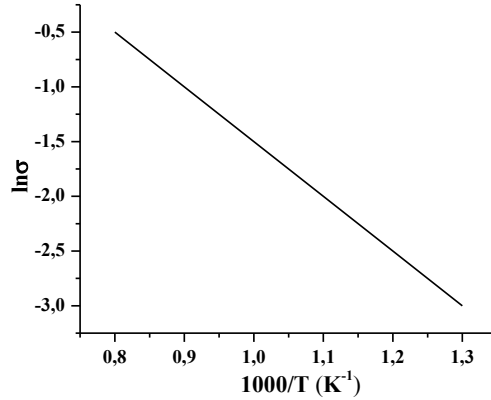
Aktivasyon enerjisi; n-tipi bir yarı iletkenle elektronları verici (donör) seviyesinden iletkenlik bandına uyararak ya da p-tipi bir yarı iletkenle deşikleri alıcı (acceptor) seviyesinden değerlik bandına uyararak için gerekli enerjidir. Elektriksel iletkenlik sıcaklığın fonksiyonu olarak;

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada E_a ; aktivasyon enerjisi, k ; Boltzmann sabiti, T ; mutlak sıcaklığı ifade eder. Denklem ln alınır;

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \quad (5.2)$$

ln σ -1000/T grafiğinin eğimi ise E_a/k 'yi verir.



Şekil 5.7. Arrhenius eğrisi [38].

Arrhenius denklemi, örneğin n-tipi bir yarı iletkenle verici seviyesinden, iletkenlik bandına uyarılan elektronların elektriksel iletkenliğe katkısını verir. Taşıyıcı konsantrasyonu sıcaklıkla bu durumda üstel olarak arttığı için, iletkenlikle benzer bir davranış sergiler [22].

5.4. Optik Özelliklerin İncelenmesi

Yarıiletkenlerin band yapısının ve yasak enerji aralığının belirlenmesinde malzemenin soğurma ölçümlerinden yararlanılır. Yarıiletken malzemeye düşen ışığın bir kısmı malzeme tarafından soğurulur, bir kısmı malzemedan geçer bir kısmı da yansımaya uğrar [40].

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma (absorpsiyon), geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir. Işık bir madde ile karşılaştığında maddeyi geçebilir, madde üzerine dik gelmiyorsa kırılabilir, yansıyabilir, saçılabilir veya absorplanabilir. Bir kristal düzlemine gelen elektromanyetik dalganın kristalde bulunan elektriksel yüklerle etkileşmesi sonucu enerji kaybına uğraması “absorpsiyon” olarak isimlendirilir. Yarıiletkenlerin bant yapılarını bulmak amacıyla kullanılan en yaygın ve basit yöntem optik absorpsiyon yöntemidir. Yarıiletkende absorpsiyon olayı dört şekilde meydana gelmektedir. Birincisi, valans bandında bulunan bir elektronun bir fotonu absorplayarak iletim bandına geçmesi ile oluşan absorpsiyon olayıdır. Buna temel absorpsiyon denir. İkincisi, yasak enerji aralığında bulunan eksitonların fotonlar tarafından uyarılarak iletim bandına geçmesi olayı, üçüncüsü valans bandındaki holler ile iletkenlik bandındaki serbest elektronların fotonlar tarafından uyarılarak daha yüksek enerjili durumlara yükselmesi ve dördüncüsü de katkı atomlarının fotonlar tarafından uyarılması olayıdır [1].

Bir yarıiletkenin geçirgenliği, absorbansı, absorpsiyon katsayısı, yansıma katsayısı, kırılma indisi ve dielektrik sabiti gibi bazı optik parametreleri hakkında absorpsiyon spektrumuna bakılarak bilgi edinilebilir. Kalınlığı x olan bir materyal üzerine elektromagnetik dalga etki ettiğinde, absorpsiyon;

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5.3)$$

Bağıntısı ile verilmektedir. Burada;

I_0 , materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddeti

I , x kalınlıklı materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddeti

α , lineer absorpsiyon katsayısı olarak tanımlanır [1].

Bu çalışmada yasak enerji aralığı hesabı için önce $(\alpha^2 h\nu)$ grafiği çizildi ve bu grafiğin eğiminin $h\nu$ eksenini kestiği yer yasak enerji aralığını olarak hesaplandı.

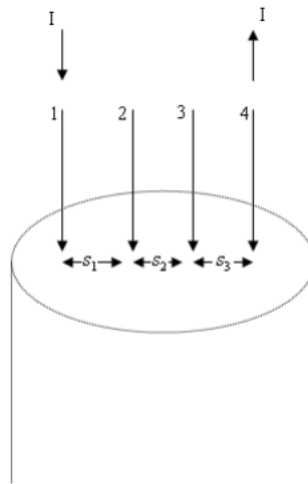
5.5. 4' lü Kontak Yöntemi

2'li prop yöntemlerinin yorumlanması zor olduğundan yarıiletkenlerin öz direnç ölçümlerinde 4'lü prop yöntemi en yaygın kullanılan yöntemdir. Dörtlü prop kullanımı ikiliye göre daha fazla avantaja sahiptir. 4'lü prop yönteminde proplardan ikisi akım kaynağı olarak, diğer ikisi ise gerilimi ölçmede kullanılır. Gerilim farkını ölçmek için kullanılan tellerden akım geçmeyeceği için bu teller üzerinde ve bağlantı ara yüzeyleri üzerinde gerilim düşmesi olmayacaktır. Bu uçlardan elde edilecek gerilim farkı yalnızca numuneden akım geçmesi sebebiyle meydana gelecek gerilim farkıdır. Burada dikkat edilmesi gereken husus gerilimin ölçüldüğü bu 2 ve 3 numaralı uçlar arasındaki numune direncinin gerilim değerini ölçen cihazın iç direncine göre çok küçük olması gerektiğidir. Bu durumun tersinde ölçüm cihazından da akım geçeceği için cihaz ve numune paralel bağlı iki direnç gibi çalışacaktır ve bu durum ölçümün hatalı olmasına sebep olur ki yalıtkan olan numunelerde direnç çok büyük olduğu için daha dikkatli olunması gerekmektedir [41].

ρ öz dirençli bir materyalde I akımı taşıyan bir elektrottan r kadar mesafedeki gerilim düşmesi V ,

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \quad (5.4)$$

bağıntısıyla verilir.



Şekil 5.8. Dörtlü Kontak Yöntemi için şematik gösterimi [41].

Birçok 4'lü prop yönteminde proplar arasındaki uzaklıklar $s=s_1=s_2=s_3$ olarak ayarlanır ve denklem;

$$\rho = 2s\pi(V/I) \quad (5.5)$$

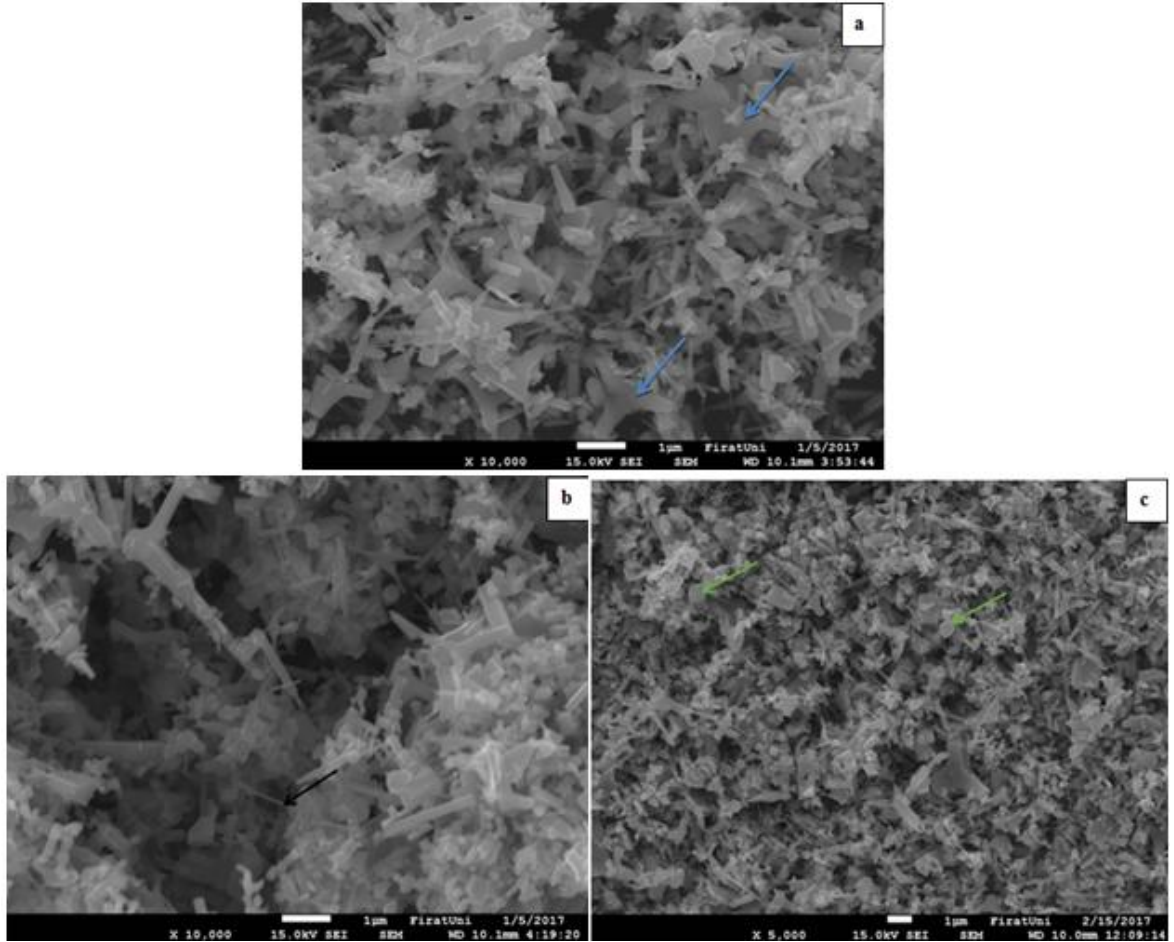
şekline dönüşür. En iyi ölçümler için proplar arası uzaklıklar 0.5–1.5 mm civarında olmalıdır ancak bu uzaklıklar örnek çapına ve kalınlığına bağlı olarak değişebilir [42].



6. SONUÇLAR

6.1. CdO Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Mikroyapı İncelemesi, Elektriksel ve Optik Deney Sonuçları

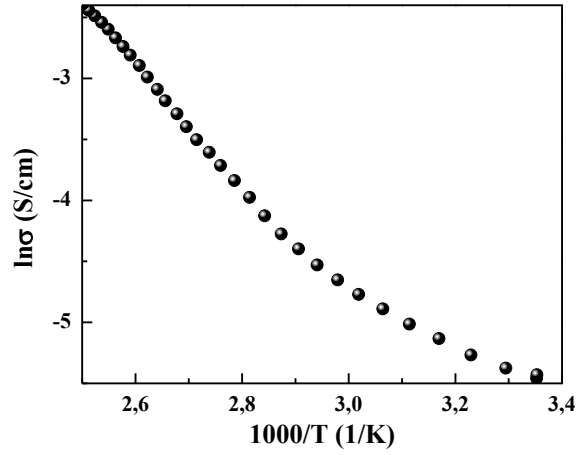
6.1.1. CdO Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Mikroyapı İncelemesi Sonuçları



Şekil 6.1. ZnO-KNT kompozitine a) % 1, b) % 2.5, c) % 5 CdO takviyeli numunelerin SEM görüntüleri.

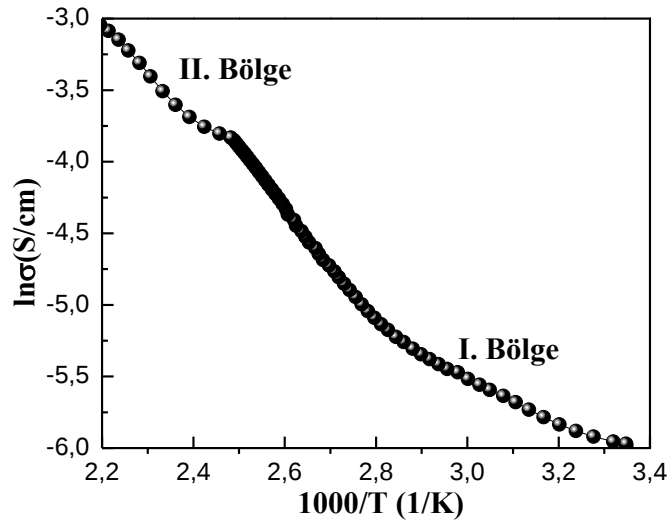
Şekil 6.1’ de ZnO-KNT kompozitine farklı oranlarda ilave edilen CdO içeren numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi ZnO matris içerisine KNT’ ler ve CdO’ lar homojen bir şekilde dağılmıştır. SEM resimlerinde görüleceği üzere, yapıya hakim olan ve levhasal şekilli partiküller ZnO partikülleridir (Şekil 6.1.a’ da mavi renkli okla gösterilen). Yapı içerisinde çubuksal bir şekle sahip olan yapılar ise KNT’ lerdir (Şekil 6.1b’ de siyah renkli okla gösterilen). Resimlerde küresel şekile sahip olan partiküller ise CdO partikülleridir (Şekil 6.1c’ de yeşil okla gösterilen).

6.1.2. CdO Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Elektriksel Deney Sonuçları



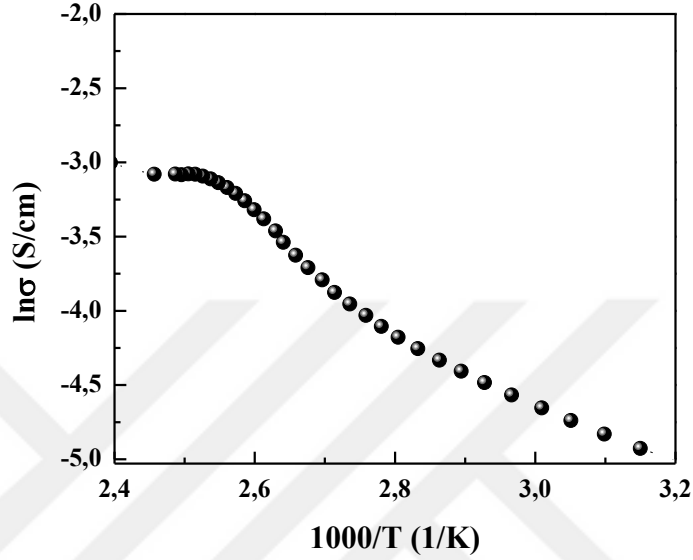
Şekil 6.2. A₀ numunesine ait lnσ-1000/T grafiği.

A₀ numunesine ait lnσ-1000/T grafiği Şekil 6.2’ de verilmiştir. A₀ numunesi KNT katkısı içermemektedir. %2.5 CdO katkısı yapılan A₀ numunesinde sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenlikte artış meydana gelmektedir. Şekil 6.2’ de verilen lnσ-1000/T grafiğinin eğiminin hesaplanması ile A₀ numunesinin aktivasyon enerji değeri (E_a) 0.31 eV olarak hesaplanmıştır.



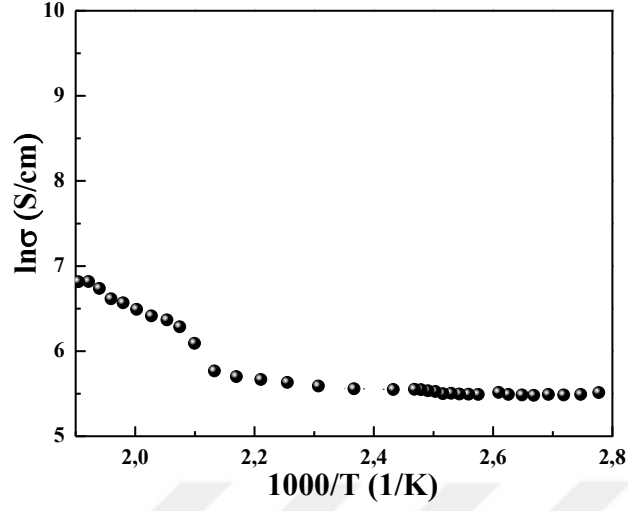
Şekil 6.3. A₁ numunesine ait lnσ-1000/T grafiği.

A_1 numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği Şekil 6.3’ de verilmiştir. %1 CdO katkısı yapılan A_1 numunesinde sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenlikte artış meydana gelmektedir. Şekil 6.3’ de verilen $\ln\sigma-1000/T$ grafiğinin eğiminin hesaplanması ile A_1 numunesinin aktivasyon enerji değeri (E_a) hesaplanmıştır. I. Bölge E_a değeri 0,13 eV, II. Bölge E_a değeri ise 0,29 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 6.4. A_2 numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği.

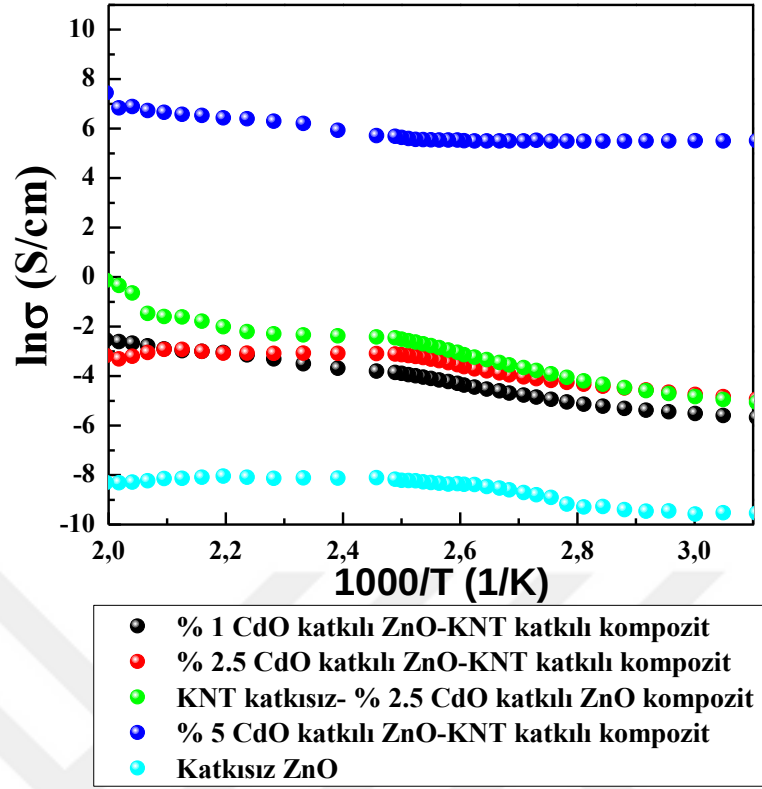
A_2 numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği Şekil 6.4’ de verilmiştir. %2,5 CdO katkısı yapılan A_2 numunesinde sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenlikte artış meydana gelmektedir. Şekil 6.4’ de verilen $\ln\sigma-1000/T$ grafiğinin eğiminin hesaplanması ile A_2 numunesinin aktivasyon enerji değeri (E_a) 0,31 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.5. A₃ numunesine ait lnσ-1000/T grafiği.

% 5 CdO katkısı yapılan A₃ numunesine ait lnσ-1000/T grafiği Şekil 6.5’ te verilmiştir. Şekil 6.5’ te verilen lnσ-1000/T grafiğinin eğiminin hesaplanması ile A₃ numunesinin aktivasyon enerji değeri (E_a) 0,35 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.6’ da ise farklı oranlarda CdO katkısı yapılan ZnO-KNT numunelerine ait lnσ-1000/T grafiği verilmektedir. Tablo 6.1’ de hazırlanan numunelerin kodları ve Aktivasyon Enerji değerleri (E_a) değerleri verilmiştir.

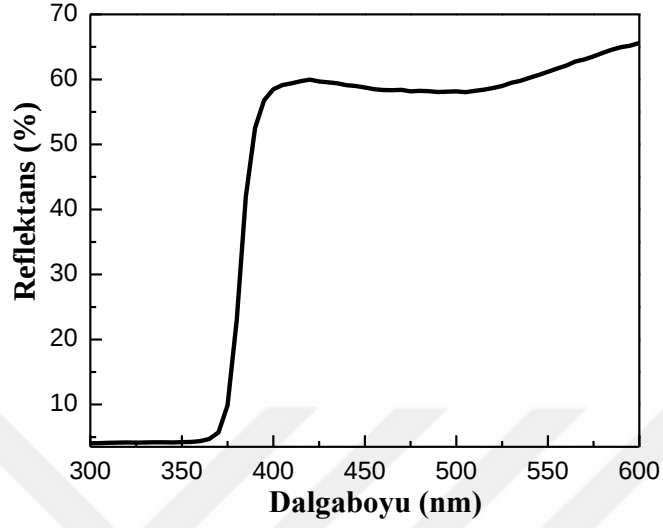


Şekil 6.6. Farklı oranlarda CdO katkısı yapılan ZnO-KNT numunelerine ait $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafiği.

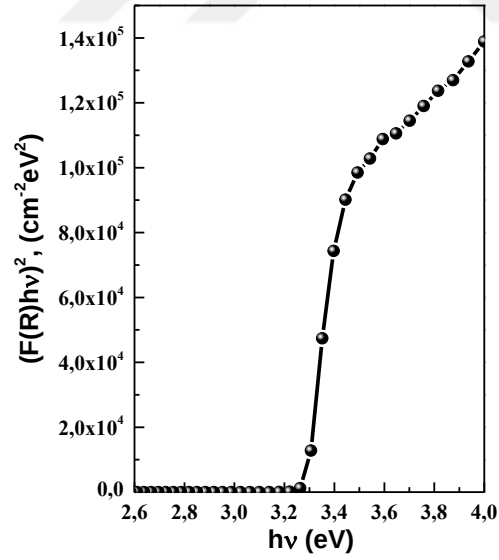
Tablo 6.1. Hazırlanan numunelerin kodları ve Aktivasyon Enerji (E_a) değerleri.

Numune Kodu	KNT (%Ağ)	CdO Miktarı (%Ağ)	E_{a1} (eV)	E_{a2} (eV)
A ₀	-	2,5	0,29	-
A ₁	0,1	1	0,13	0,29
A ₂	0,1	2,5	0,31	-
A ₃	0,1	5	0.35	-

6.1.3. CdO Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Optik Deney Sonuçları

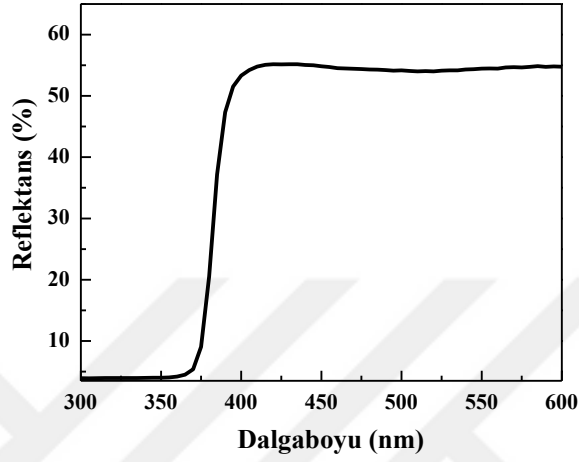


Şekil 6.7. A₀ numunesinin yansımada-dalgaboyu spektrum grafiği.

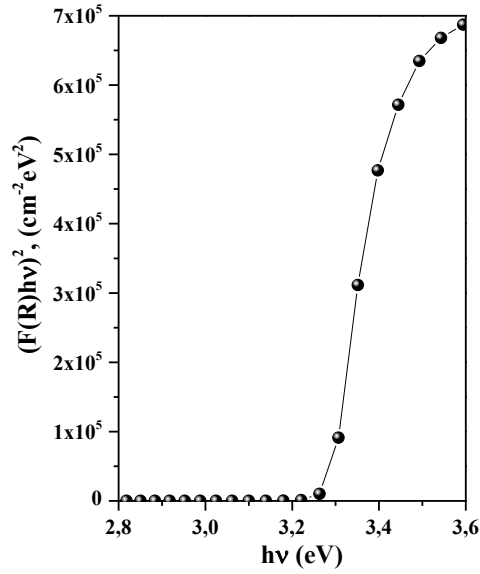


Şekil 6.8. A₀ numunesinin $(ah\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.

Şekil 6.7’ de de A_0 numunesine ait yansımadağaboyu spektrum grağığı verilmiştir. Şekil 6.8’ de ise A_0 numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ ’in $h\nu$ (foton enerjisi)’ e göre değişim grağığı verilmiştir. Bu grağığın lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yapılan eğim hesabı ile yasak enerji bandı (E_g) hesaplanmış ve 3,29 eV değeri yapılan eğim hesabı sonucunda bulunmuştur.

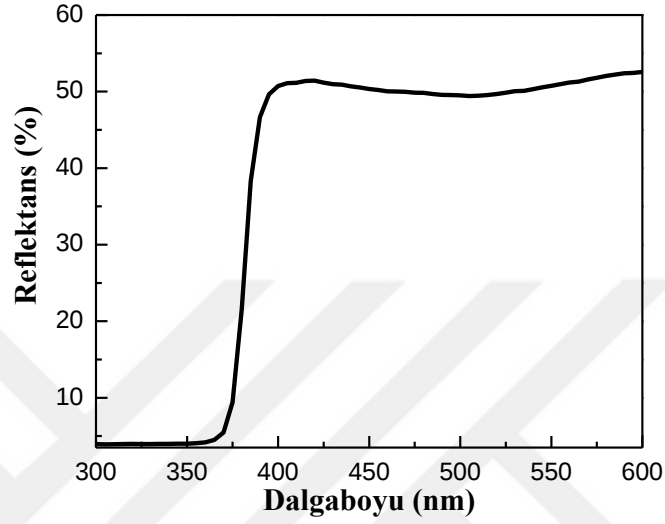


Şekil 6.9. A_1 numunesinin yansımadağaboyu spektrum grağığı.

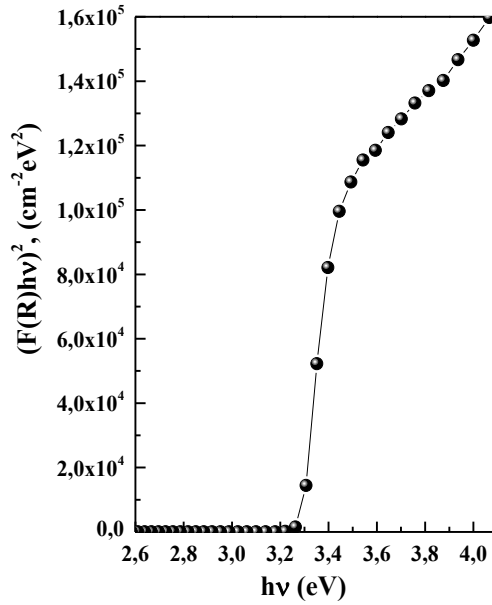


Şekil 6.10. A_1 numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grağığı.

Şekil 6.9’ da A₁ numunesine ait yansımadağaboyu spektrum grafiğı verilmiştir. Şekil 6.10’ da ise A₁ numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ in $h\nu$ (foton enerjisi)’ e göre değışim grafiğı verilmiştir. Bu grafiğın lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiğı noktadan yapılan eğım hesabı ile yasak enerji bandı (E_g) hesaplanmış ve 0,32 eV değıeri yapılan eğım hesabı sonucunda bulunmuştur.

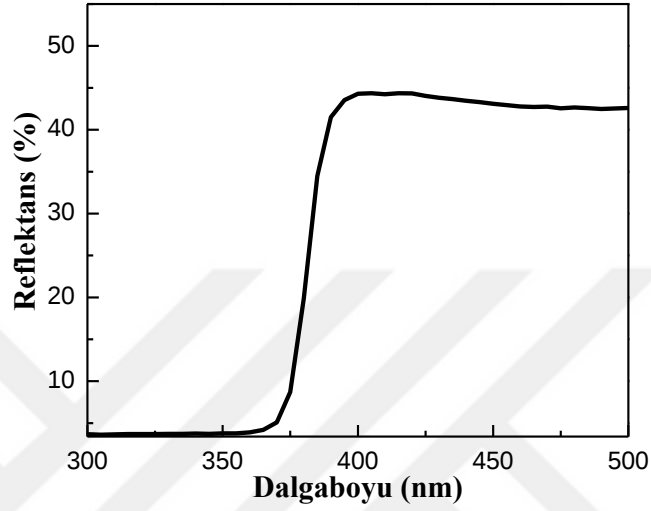


Şekil 6.11. A₂ numunesinin yansımadağaboyu spektrum grafiğı.

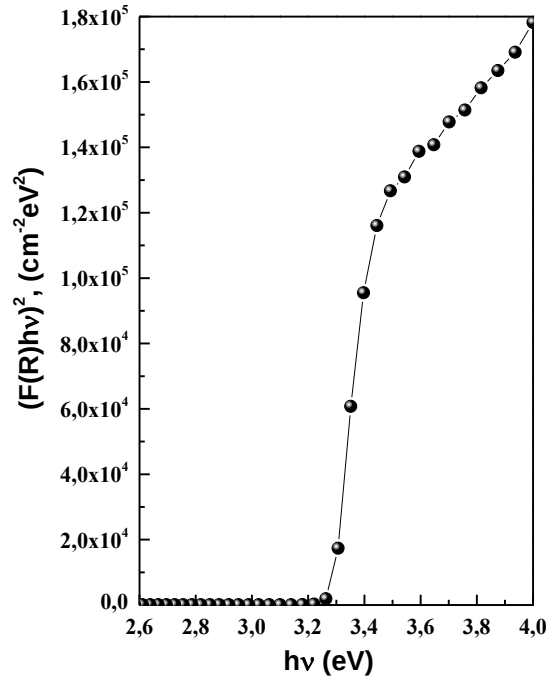


Şekil 6.12. A₂ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değışim grafiğı.

Şekil 6.11’ de A₂ numunesine ait yansımadağaboyu spektrum grafiğı verilmiştir. Şekil 6.12’ de ise A₂ numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ in $h\nu$ (foton enerjisi)’ e göre değışim grafiğı verilmiştir. Bu grafiğın lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiğı noktadan yapılan eğim hesabı ile yasak enerji bandı (E_g) hesaplanmış ve 3,285 eV değeri yapılan eğim hesabı sonucunda bulunmuştur.

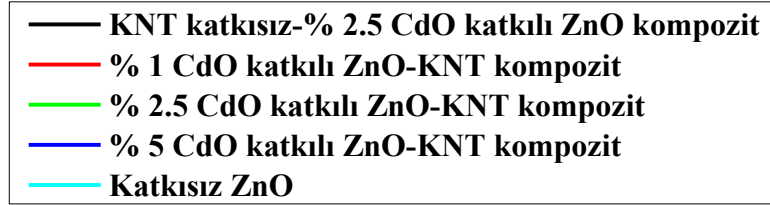
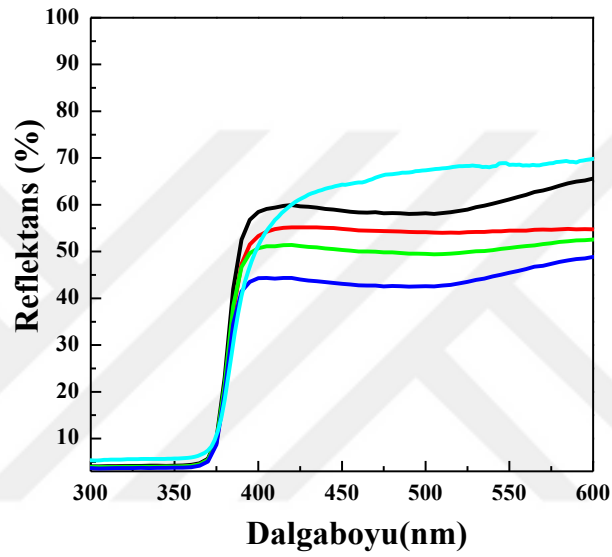


Şekil 6.13. A₃ numunesinin yansımadağaboyu spektrum grafiğı.

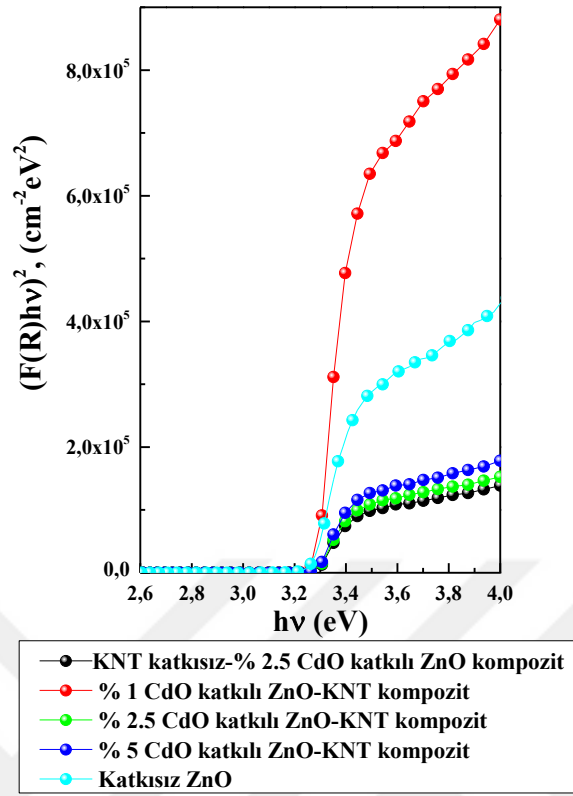


Şekil 6.14. A₃ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değışim grafiğı.

Şekil 6.13' de A₃ numunesine ait yansımadağaboyu spektrum grafiğı verilmiştir. Şekil 6.14' de ise A₃ numunesinin $(ah\nu)^2$ 'in $h\nu$ (foton enerjisi)'e göre değışim grafiğı verilmiştir. Bu grafiğın lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiğı noktadan yapılan eğim hesabı ile yasak enerji bandı (E_g) hesaplanmış ve 3,284 eV değıeri yapılan eğim hesabı sonucunda bulunmuştur.



Şekil 6.15. Farklı oranlarda katkılandırma yapılan numunelere ait yansımadağaboyu spektrum grafiğı.



Şekil 6.16. Farklı oranlarda katkılandırma yapılan numunelere ait $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.

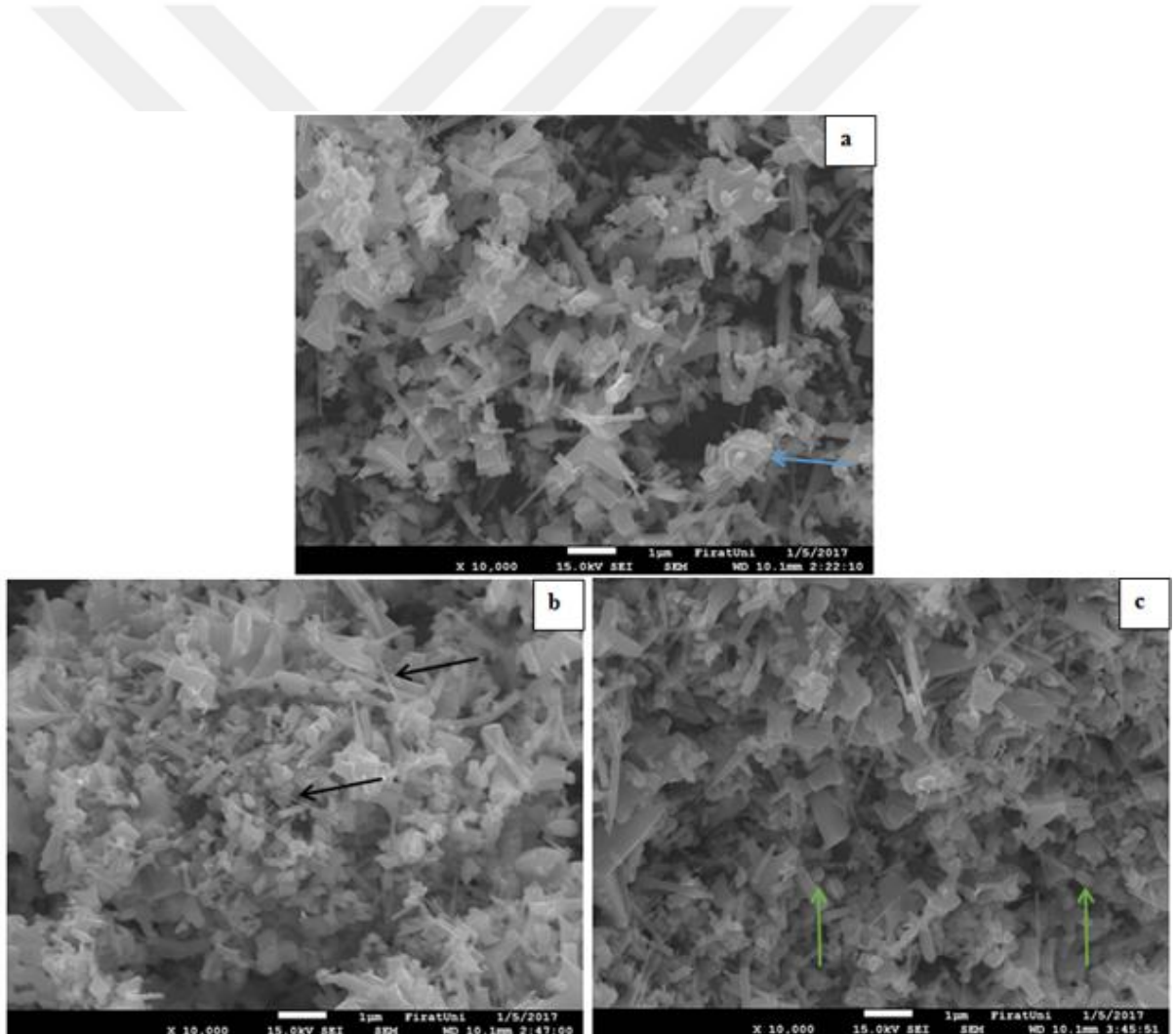
Tablo 6.2. Farklı oranlarda CdO katkılı numunelerin E_g değerleri.

Numune Kodu	KNT (%Ağ)	CdO Miktarı (%Ağ)	E_g (eV)
A ₀	-	2,5	3,29
A ₁	0,1	1	3,25
A ₂	0,1	2,5	3,285
A ₃	0,1	5	3,284

Şekil 6.15’ te farklı oranlarda katkılandırma yapılan numunelere ait yansımadağaboyu spektrum grafiği ve Şekil 6.16’ da $(\alpha h\nu)^2$ in $h\nu$ (foton enerjisi)’ e göre değişim grafiği verilmiştir. Tablo 6.2’ de farklı oranlarda CdO katkılı numunelerin yasak enerji aralıkları tablo halinde verilmiştir. Farklı katkı oranlarındaki E_g değerleri birbirlerine çok yakın bir değerde çıkmıştır. Katkı oranının değişmesiyle ya da KNT katkılı, KNT katkısız numunelerde belirgin bir fark görülmemiştir. Yalnızca A_1 numunesinde beklenmeyen bir değer çıkmıştır.

6.2. TiO_2 Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Mikroyapı İncelemesi, Elektriksel ve Optik Deney Sonuçları

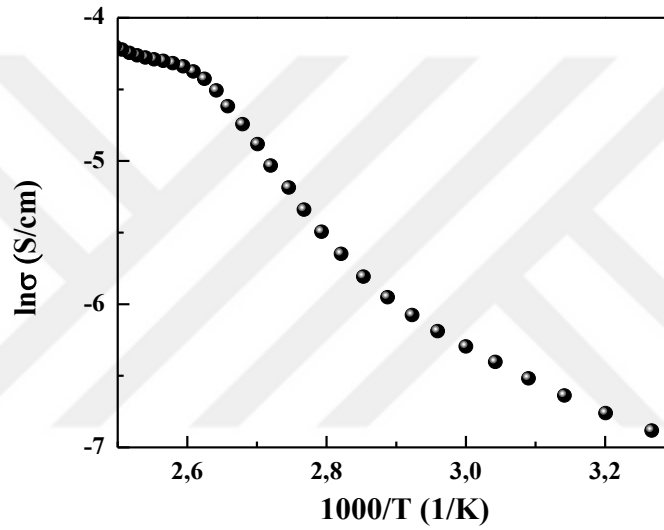
6.2.1. TiO_2 Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Mikroyapı İncelemesi Sonuçları



Şekil 6.17. ZnO-KNT kompozitine a) % 1, b) % 2.5, c) % 5 TiO_2 takviyeli numunelerin SEM görüntüleri.

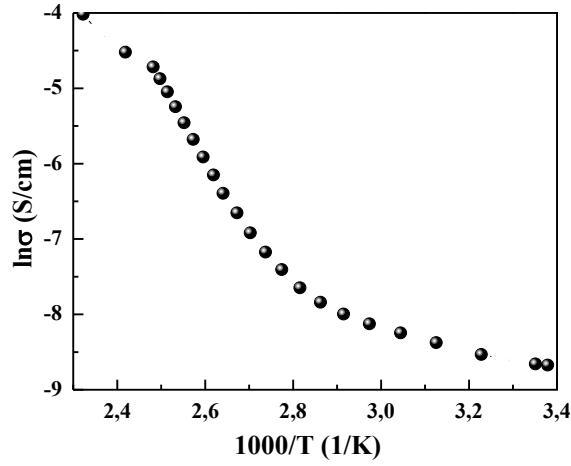
Şekil 6.17' de ZnO-KNT kompozitine farklı oranlarda ilave edilen TiO_2 içeren numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi ZnO matris içerisine KNT' ler ve TiO_2 ' ler homojen bir şekilde dağılmıştır. SEM resimlerinde görüleceği üzere, yapıya hakim olan ve levhasal şekilli partiküller ZnO partikülleridir (Şekil 6.17a' da mavi renkli okla gösterilen). Yapı içerisinde çubuksal bir şekle sahip olan yapılar ise KNT' lerdir (Şekil 6.17b' de siyah renkli okla gösterilen). Resimlerde küresel şekile sahip olan partiküller ise TiO_2 partikülleridir (Şekil 6.17c' de yeşil okla gösterilen).

6.2.2. TiO_2 Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Elektriksel Deney Sonuçları



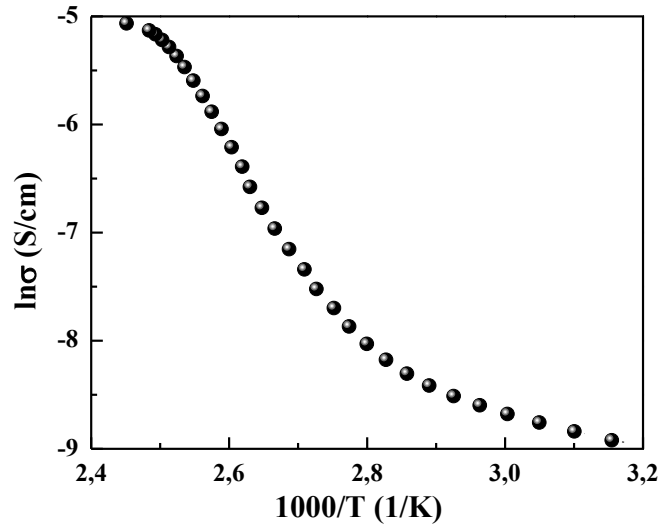
Şekil 6.18. B_0 numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği.

B_0 numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği Şekil 6.18' de verilmiştir. KNT katkısı yapılmayan ve %2.5 TiO_2 katkısı içeren B_0 numunesinde, sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenlikte artış meydana gelmektedir. Şekil 6.18' de verilen $\ln\sigma$ -1000/T grafiğinin eğiminin hesaplanması ile B_0 numunesinin aktivasyon enerji değeri (E_a) hesaplanmıştır. %2.5 TiO_2 katkısı yapılmış B_0 numunesinin E_a değeri 0,2 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.19. B₁ numunesine ait lnσ-1000/T grafiği.

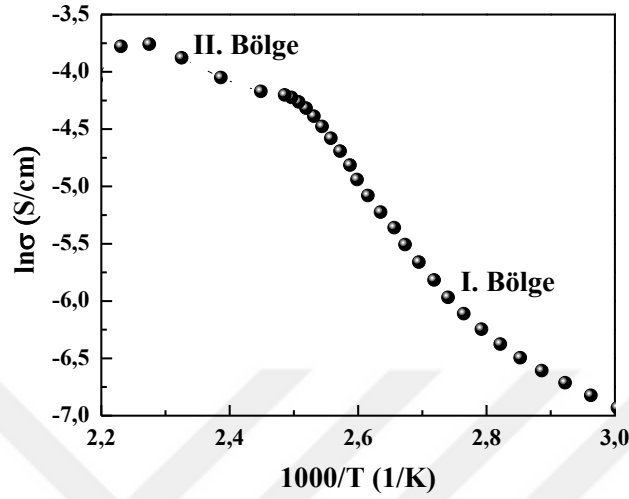
B₁ numunesine ait lnσ-1000/T grafiği Şekil 6.19’ da verilmiştir. %1 TiO₂ katkısı yapılan B₁ numunesinde sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenlikte artış meydana gelmektedir. Şekil 6.19’ da verilen lnσ-1000/T grafiğinin eğiminin hesaplanması ile B₁ numunesinin aktivasyon enerji değeri (E_a) hesaplanmıştır. %1 TiO₂ katkısı yapılmış B₁ numunesinin E_a değeri 0,24 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.20. B₂ numunesine ait lnσ-1000/T grafiği.

B₂ numunesine ait lnσ-1000/T grafiği Şekil 6.20’ de verilmiştir. %2.5 TiO₂ katkısı yapılan B₂ numunesinde sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenlikte artış meydana

gelmektedir. Şekil 6.20’ de verilen $\ln\sigma$ -1000/T grafiğinin eğiminin hesaplanması ile B₂ numunesinin aktivasyon enerji değeri (E_a) hesaplanmıştır. %2.5 TiO₂ katkısı yapılmış B₂ numunesine ait E_a değeri 0,27 eV olarak hesaplanmıştır.

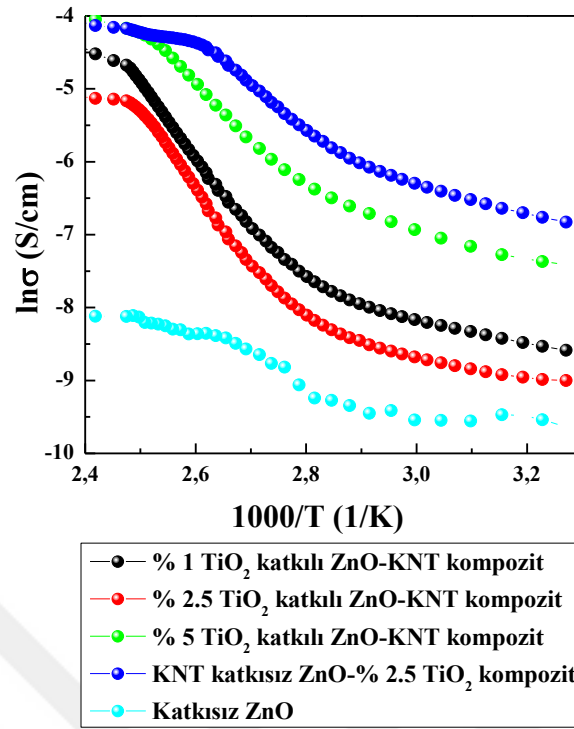


Şekil 6.21. B₃ numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği.

B₃ numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği Şekil 6.21’ de verilmiştir. %5 TiO₂ katkısı yapılan B₃ numunesinde sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenlikte de artış meydana gelmektedir. Şekil 6.21’ de verilen $\ln\sigma$ -1000/T grafiğinin eğiminin hesaplanması ile B₃ numunesinin aktivasyon enerji değerleri (E_a) hesaplanmıştır. %5 TiO₂ katkısı yapılmış B₃ numunesine ait E_{a1} değeri 0,36 eV iken E_{a2} değeri ise 0,23 eV olarak hesaplanmıştır. TiO₂ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozitlerin numunelerin aktivasyon enerji değerleri Tablo 6.3’ de verilmektedir.

Tablo 6.3. Hazırlanan numunelerin kodları ve Aktivasyon Enerji (E_a) değerleri.

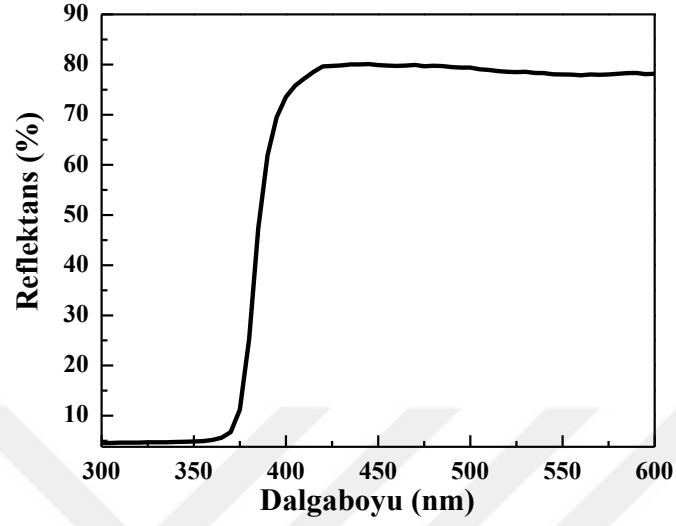
Numune Kodu	KNT (%Ağ)	TiO ₂ Miktarı (%Ağ)	E_{a1} (eV)	E_{a2} (eV)
B ₀	-	2,5	0,20	-
B ₁	0,1	1	0,24	-
B ₂	0,1	2,5	0,27	-
B ₃	0,1	5	0,36	0,23



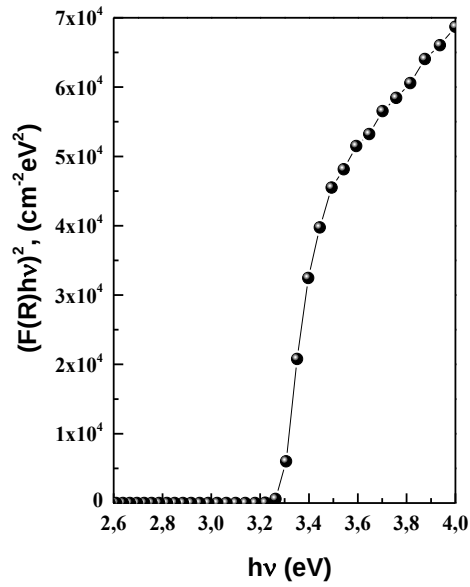
Şekil 6.22. Farklı oranlarda TiO₂ katkılandırma yapılan ZnO-KNT numunelerine ait $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafiği.

Şekil 6.22’ de ZnO-KNT kompozitine %1, 2.5 ve 5 oranlarında TiO₂ takviye edilmiş numunelerin ve KNT ilave edilmemiş numunenin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliği verilmiştir. ZnO-KNT kompozitine %1 ve 2,5 oranlarında TiO₂ ilave edilmiş numunelerde elektriksel iletken değerleri bir birine çok yakındır. Her iki numunede de sıcaklığın artışıyla beraber iletkenlikte artış görülmüştür. 150 °C’ de bu iki numunenin elektriksel iletkenliği neredeyse aynı seviyeye gelmiştir. TiO₂ oranının %5’e çıkmasıyla elektriksel iletkenlik %1 ve 2.5 katkılı numunelere göre daha da artmıştır. Yine bu numunenin de artan sıcaklıkla beraber iletkenliğinde artışlar meydana gelmiştir. Burada umulmadık davranışı KNT katkısız numune sergilemiştir. Bu numunedeki TiO₂ oranı % 2.5’ dir ve KNT’ in olmayışı numunenin elektriksel iletkenliğinde önemli bir artışa sebep olmuştur.

6.2.3. TiO₂ Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Optik Deney Sonuçları

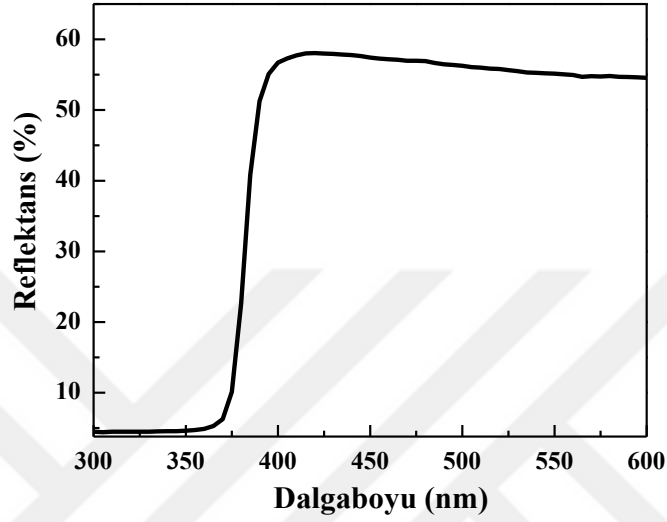


Şekil 6.23. B₀ numunesinin yansima-dalgaboyu spektrum grafiği.

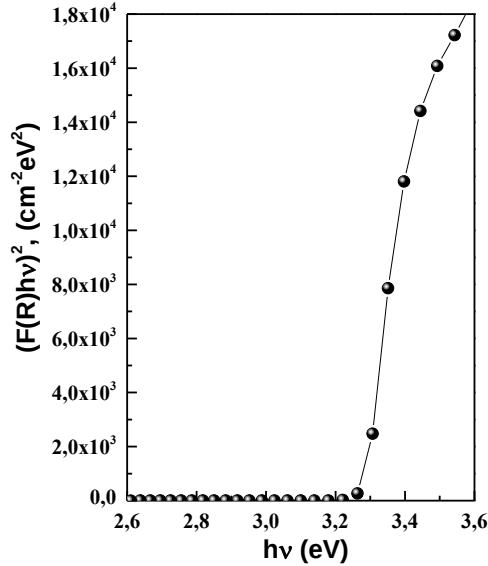


Şekil 6.24. B₁ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.

Şekil 6.23' de B₁ numunesine ait yansımadağaboyu spektrum grafiğı verilmiştir. Şekil 6.24' de ise B₁ numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ 'in $h\nu$ (foton enerjisi)'e göre değışim grafiğı verilmiştir. Bu grafiğın lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiğı noktadan yapılan eğim hesabı ile yasak enerji bandı (E_g) hesaplanmış ve 3,249 eV değıeri yapılan eğim hesabı sonucunda bulunmuştur.

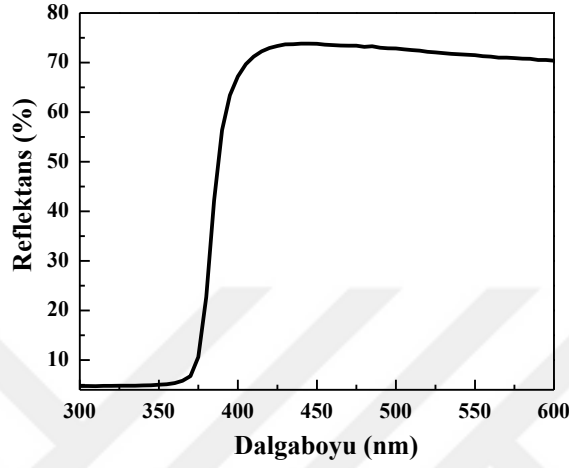


Şekil 6.25. B₁ numunesinin yansımadağaboyu spektrum grafiğı.

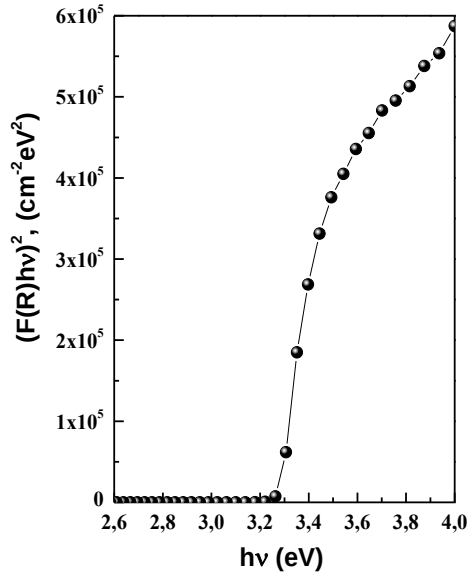


Şekil 6.26. B₁ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değışim grafiğı.

Şekil 6.25' de B₁ numunesine ait yansımadağaboyu spektrum grağı verilmıştır. Şekil 6.26' da ise B₁ numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ in $h\nu$ (foton enerjisi)'e göre değışim grağı verilmıştır. Bu grağıın lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiğı noktadan yapılan eğıim hesabı ile yasak enerji bandı (E_g) hesaplanmış ve 3,28 eV değıeri yapılan eğıim hesabı sonucunda bulunmuştur.

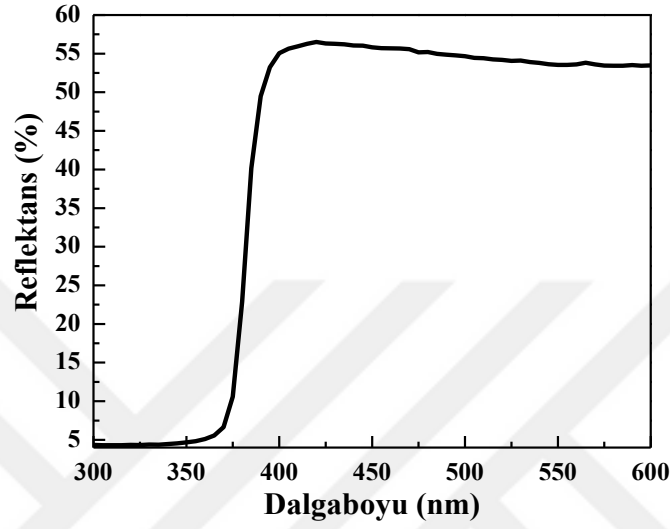


Şekil 6.27. B₂ numunesinin yansımadağaboyu spektrum grağı.

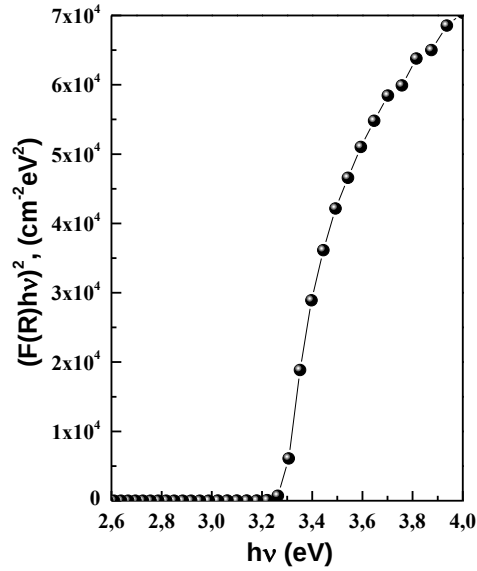


Şekil 6.28. B₂ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değışim grağı.

Şekil 6.27' de B₂ numunesine ait yansima-dalgaboyu spektrum grafiği verilmiştir. Şekil 6.28' de ise B₂ numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ in $h\nu$ (foton enerjisi)'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yapılan eğim hesabı ile yasak enerji bandı (E_g) hesaplanmış ve 3,243 eV değeri yapılan eğim hesabı sonucunda bulunmuştur.

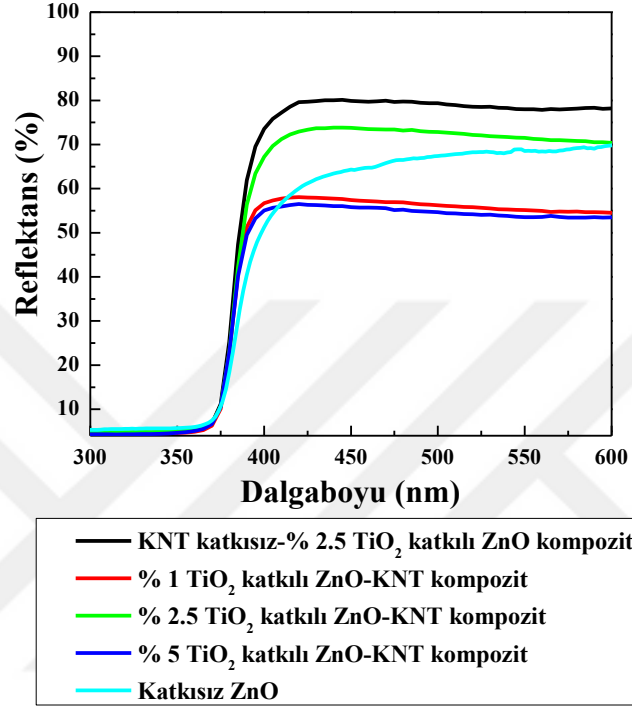


Şekil 6.29. B₃ numunesinin yansima-dalgaboyu spektrum grafiği.

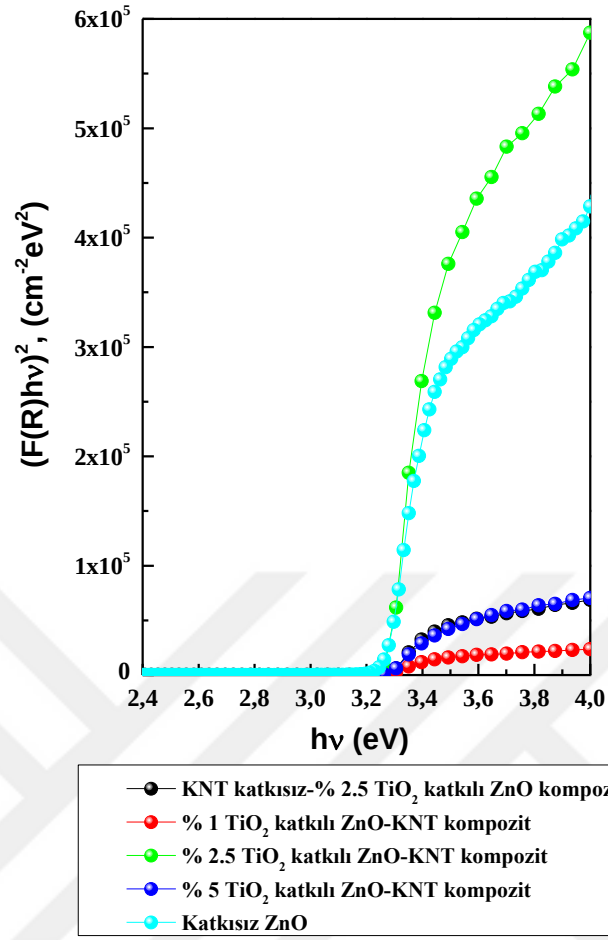


Şekil 6.30. B₃ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.

Şekil 6.29’ da B₃ numunesine ait yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği verilmiştir. Şekil 6.30’ da ise B₃ numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ ’ in $h\nu$ (foton enerjisi)’e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yapılan eğim hesabı ile yasak enerji bandı (E_g) hesaplanmış ve 3,267 eV değeri yapılan eğim hesabı sonucunda bulunmuştur.



Şekil 6.31. Farklı oranlarda TiO₂ katkısı yapılan numunelere ait yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.



Şekil 6.32. Farklı oranlarda TiO₂ katkısı yapılan numunelere ait $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (foton enerjisi) değişim grafiği.

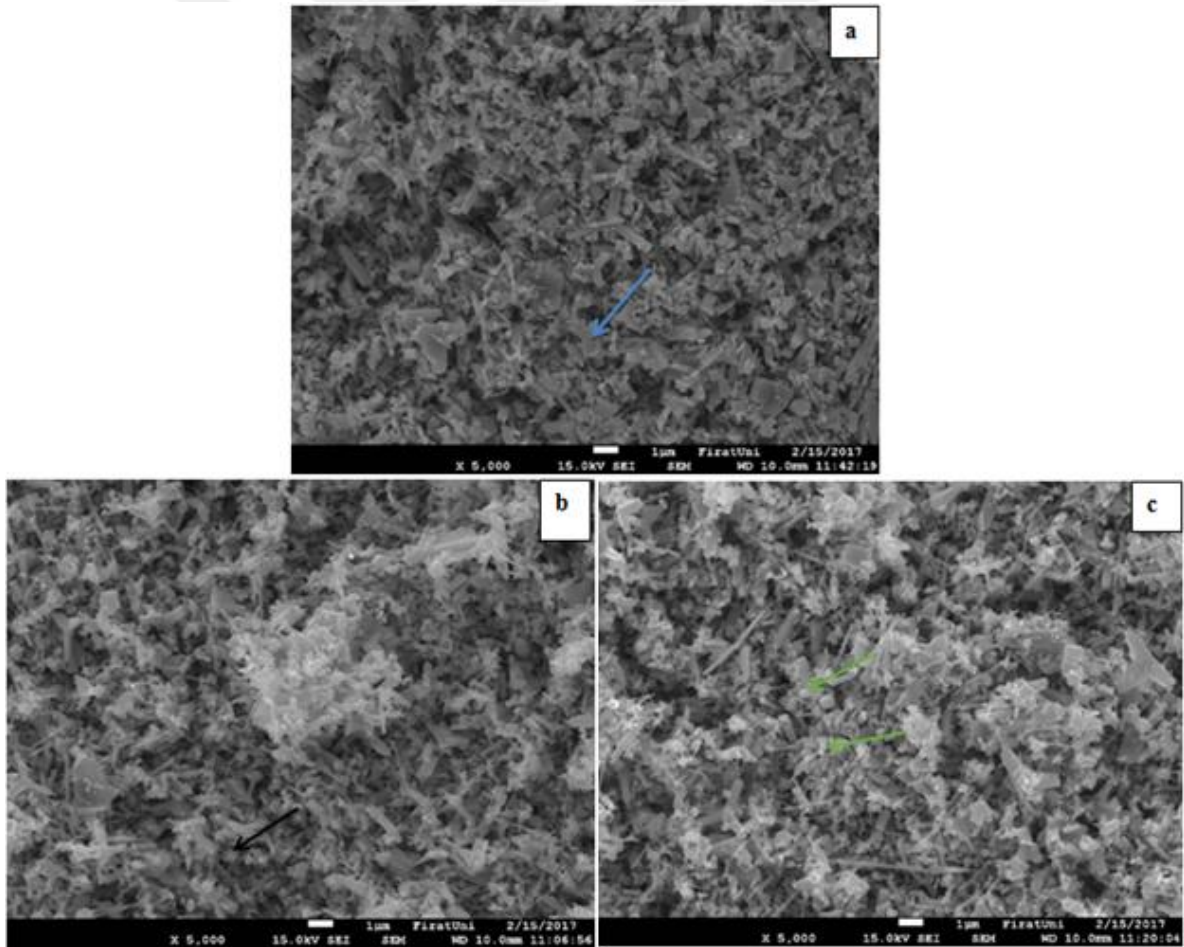
Tablo 6.4. Farklı oranlarda TiO₂ katkılı numunelerin Eg değerleri.

Numune Kodu	KNT (%Ağ)	TiO ₂ Miktarı (%Ağ)	Eg (eV)
B ₀	-	2,5	3,28
B ₁	0,1	1	3,249
B ₂	0,1	2,5	3,243
B ₃	0,1	5	3,267

Şekil 6.31’ de farklı oranlarda TiO_2 katkısı yapılan numunelere ait yansımadağaboyu spektrum grafiği ve Şekil 6.32’ de $(\alpha h\nu)^2$ in $h\nu$ (foton enerjisi)’ e göre değişim grafiği verilmiştir. Tablo 6.4’ de farklı oranlarda TiO_2 katkılı numunelerin yasak enerji aralıkları verilmiştir. %1 ve %2.5 TiO_2 katkılı numunelerin yasak enerji aralığı hemen hemen aynı değere sahipken, %5 TiO_2 katkılı numunede daha fazla bir artış meydana gelmiştir. TiO_2 takviyesinin artmasıyla birlikte yasak enerji seviyesinde de bu artışa paralel bir artış meydana geldiği görülmektedir. Bununla beraber, KNT katkısız numunede ise en yüksek yasak enerji aralığı değeri, 3.28 eV hesaplanmıştır. KNT katkısının içermeyen numunenin optik özelliklerinin daha iyi olduğu ve 3.37 eV yasak enerji aralığına sahip katkısız ZnO ’ nun gerek TiO_2 gerekse KNT katkısı ile bant aralığının daraldığı açık bir şekilde görülmektedir.

6.3. Fe_2O_3 Katkılı ZnO -KNT Kompozitinin Mikroyapı İncelemesi, Elektriksel ve Optik Deney Sonuçları

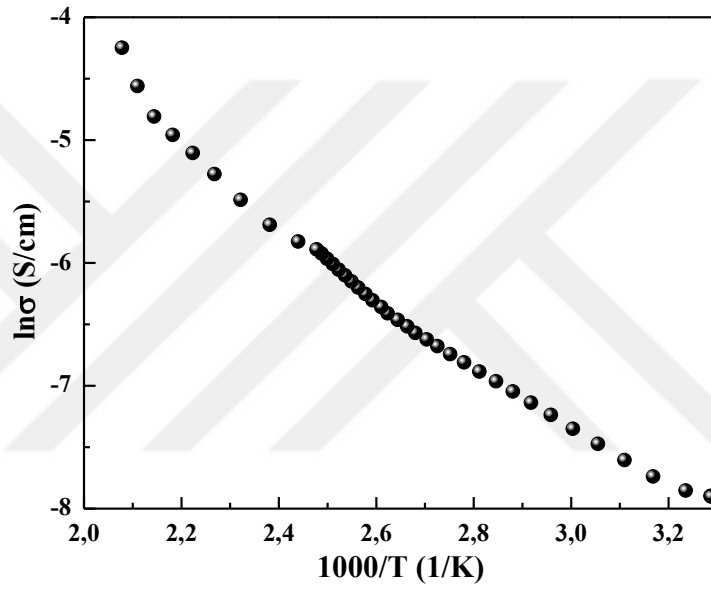
6.3.1. Fe_2O_3 Katkılı ZnO -KNT Kompozitinin Mikroyapı Sonuçları



Şekil 6.33. ZnO -KNT kompozitine a) % 1, b) % 2.5, c) % 5 Fe_2O_3 takviyeli numunelerin SEM görüntüleri.

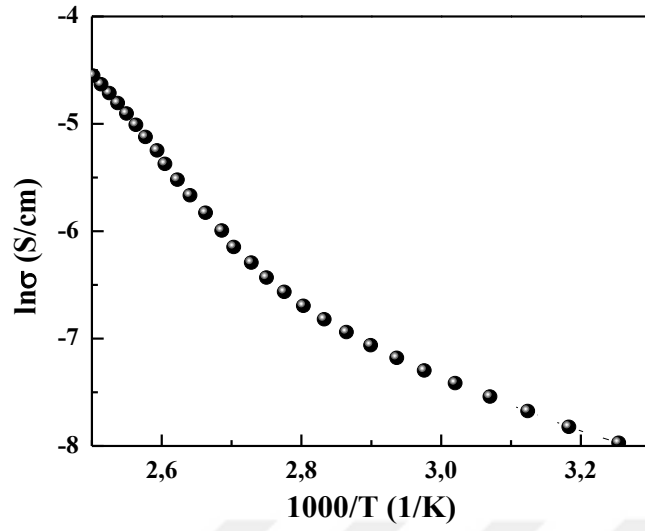
Şekil 6.33' te ZnO-KNT kompozitine farklı oranlarda ilave edilen Fe_2O_3 içeren numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi ZnO matris içerisine KNT' ler ve Fe_2O_3 ' ler homojen bir şekilde dağılmıştır. SEM resimlerinde görüleceği üzere, yapıya hakim olan ve levhasal şekilli partiküller ZnO partikülleridir (Şekil 6.33a' da mavi renkli okla gösterilen). Yapı içerisinde çubuksal bir şekle sahip olan yapılar ise KNT' lerdir (Şekil 6.33b' de siyah renkli okla gösterilen). Resimlerde küresel şekile sahip olan partiküller ise Fe_2O_3 partikülleridir (Şekil 6.33c' de yeşil okla gösterilen).

6.3.2. Fe_2O_3 Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Elektriksel Deney Sonuçları



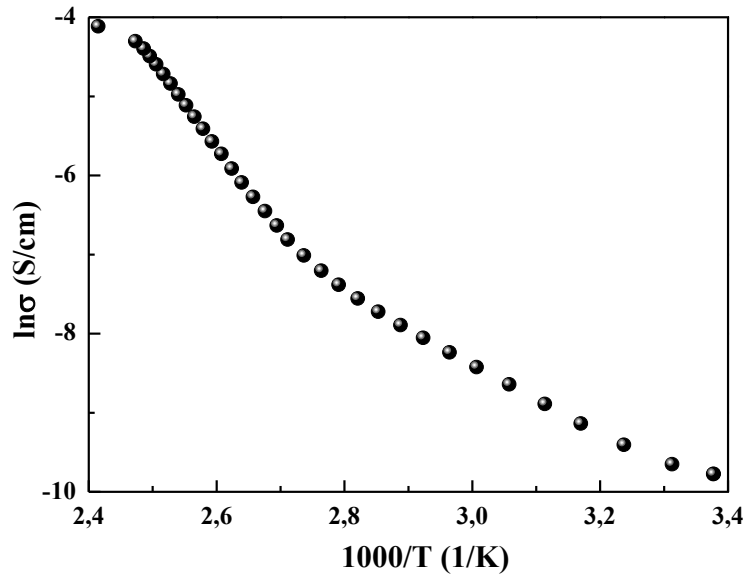
Şekil 6.34. C_0 numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği.

C_0 numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği Şekil 6.34' te verilmiştir. C_0 numunesi KNT katkısız-%2.5 Fe_2O_3 katkısı yapılan C_0 numunesinde sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenlikte de artış meydana gelmektedir. Şekil 6.34' te verilen $\ln\sigma$ -1000/T grafiğinin eğiminin hesaplanması ile C_0 numunesinin aktivasyon enerji değeri (E_a) hesaplanmıştır. C_0 numunesine ait E_a değeri 0,26 eV olarak hesaplanmıştır.



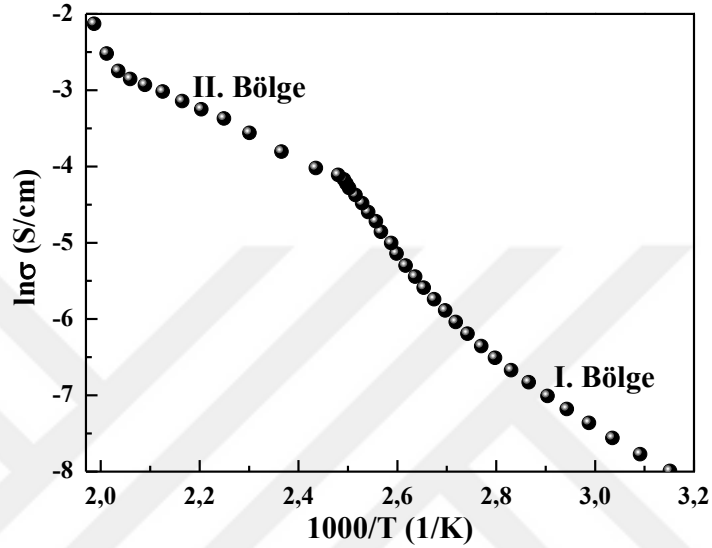
Şekil 6.35. C₁ numunesine ait lnσ-1000/T grafiği.

C₁ numunesine ait lnσ-1000/T grafiği Şekil 6.35’ te verilmiştir. %1 Fe₂O₃ katkısı yapılarak hazırlanan C₁ numunesinde sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenlikte de artış meydana gelmektedir. Şekil 6.35’ te verilen lnσ-1000/T grafiğinin eğiminin hesaplanması ile C₁ numunesinin aktivasyon enerji değeri (E_a) hesaplanmıştır. C₁ numunesine ait E_a değeri 0,39 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.36. C₂ numunesine ait lnσ-1000/T grafiği.

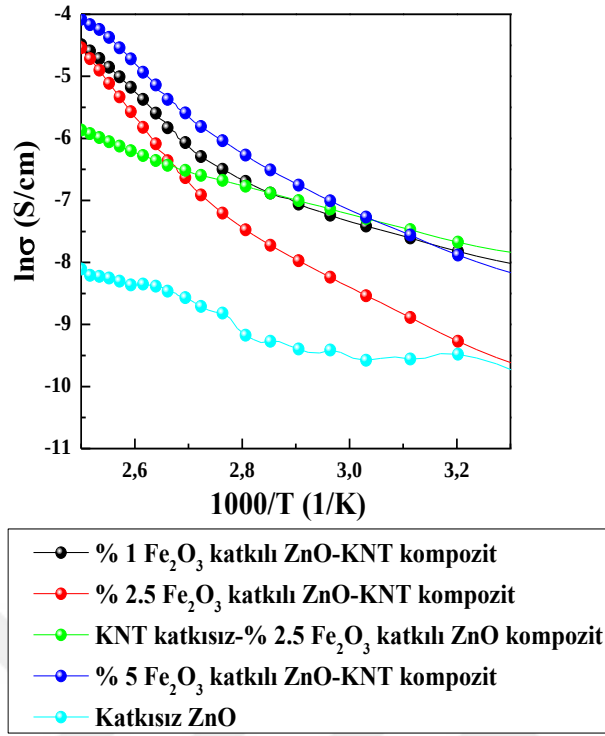
C₂ numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği Şekil 6.36’ da verilmiştir. %2.5 Fe₂O₃ katkısı yapılarak hazırlanan C₂ numunesinde sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenlikte de artış meydana gelmektedir. Şekil 6.36’ da verilen $\ln\sigma$ -1000/T grafiğinin eğiminin hesaplanması ile C₂ numunesinin aktivasyon enerji değeri (E_a) hesaplanmıştır. C₂ numunesine ait E_a değeri 0,61 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.37. C₃ numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği.

C₃ numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği Şekil 6.37’ de verilmiştir. %2.5 Fe₂O₃ katkısı yapılarak hazırlanan C₃ numunesinde sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenlikte de artış meydana gelmektedir. Şekil 6.37’ de verilen $\ln\sigma$ -1000/T grafiğinin eğimlerinin hesaplanması ile C₃ numunesinin aktivasyon enerji değerleri (E_a) hesaplanmıştır. C₃ numunesine ait E_{a1} değeri 0,38 eV ve E_{a2} değeri 0,26 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.38’ de farklı oranlarda Fe₂O₃ katkılandırma yapılan ZnO-KNT numunelerine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği verilmiştir. %1, 2.5 ve 5 Fe₂O₃ katkılı numunelere ait aktivasyon enerji değerleri (E_a) Tablo 6.5’ de verilmiştir.

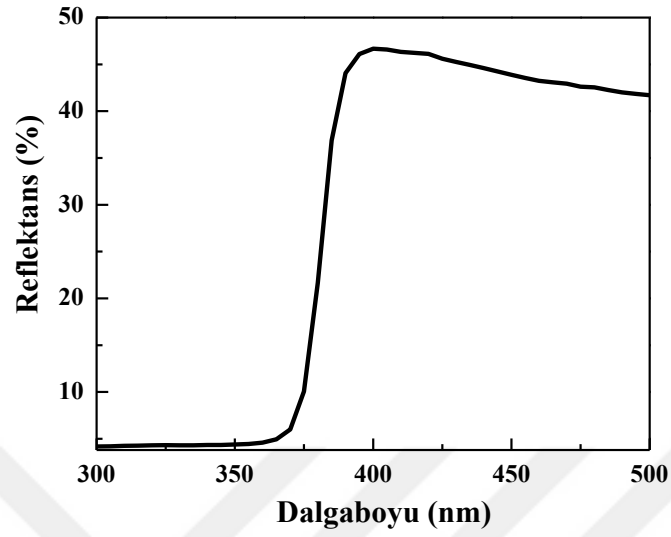


Şekil 6.38. Farklı oranlarda Fe₂O₃ katkılandırma yapılan ZnO-KNT numunelerine ait lnσ-1000/T grafiği.

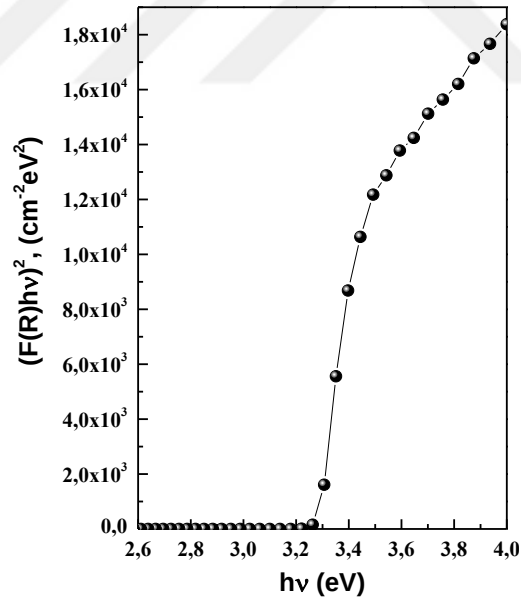
Tablo 6.5. Hazırlanan numunelerin kodları ve Aktivasyon Enerji (E_a) değerleri.

Numune Kodu	KNT (%Ağ)	Fe ₂ O ₃ Miktarı (%Ağ)	E _{a1} (eV)	E _{a2} (eV)
C ₀	-	2,5	0,26	-
C ₁	0,1	1	0,39	-
C ₂	0,1	2,5	0,61	-
C ₃	0,1	5	0,38	0,26

6.3.3. Fe₂O₃ Katkılı ZnO-KNT Kompozitinin Optik Deney Sonuçları



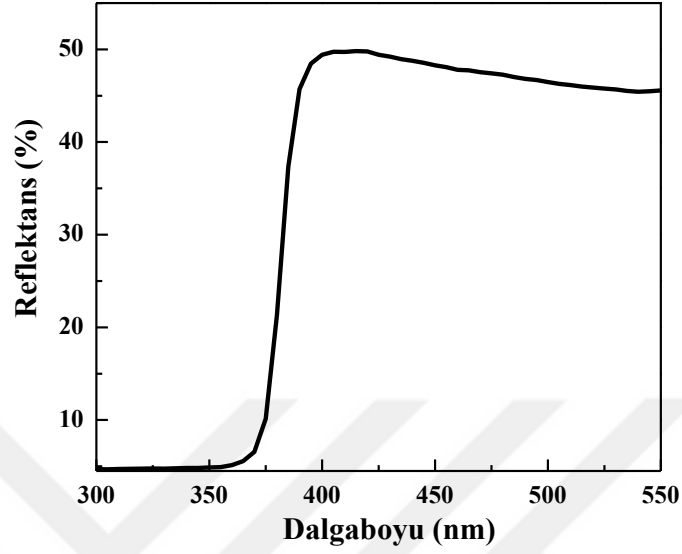
Şekil 6.39. C₀ numunesinin yansımadağaboyu spektrum grafiğı.



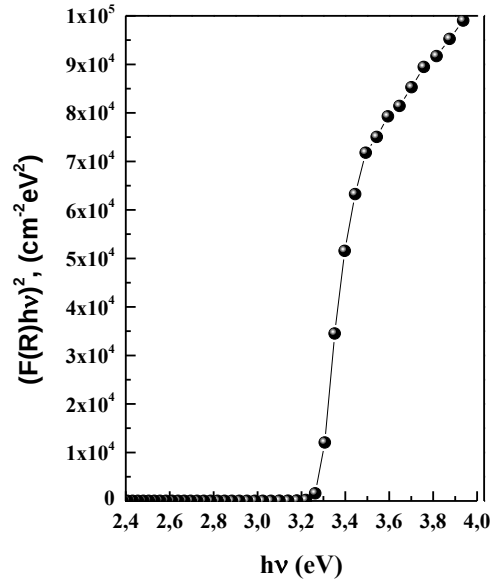
Şekil 6.40. C₀ numunesinin (ahv)²~hv (foton enerjisi) değışim grafiğı.

Şekil 6.39' da C₀ numunesine ait yansımadağaboyu spektrum grafiğı verilmiştir. Şekil 6.40' da ise C₀ numunesinin (ahv)²'in hv (foton enerjisi)'e göre değışim grafiğı

verilmiştir. Bu grafiğin linear kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yapılan eğim hesabı ile yasak enerji bandı (E_g) hesaplanmış ve 3,28 eV değeri yapılan eğim hesabı sonucunda bulunmuştur.

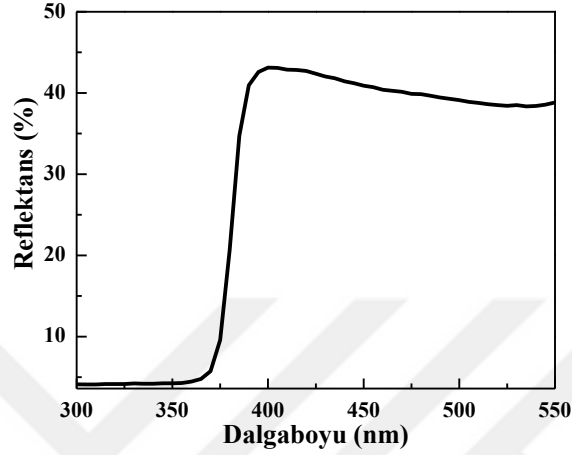


Şekil 6.41. C₁ numunesinin yansımadağaboyu spektrum grafiğı.

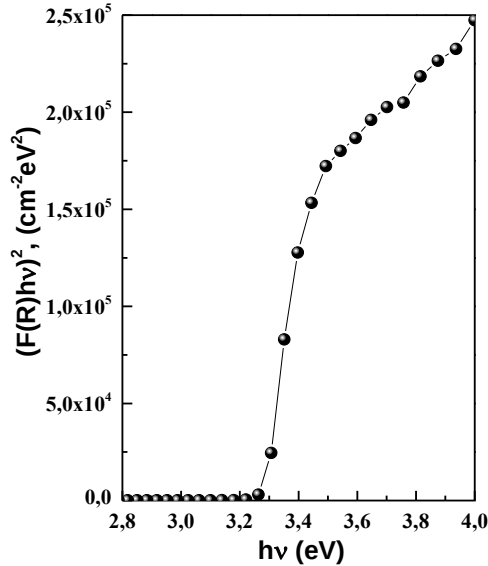


Şekil 6.42. C₁ numunesinin $(ah\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değışim grafiğı.

Şekil 6.41' de C₁ numunesine ait yansımadağaboyu spektrum grafiği verilmiştir. Şekil 6.42' de ise C₁ numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ in $h\nu$ (foton enerjisi)' e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini keştiği noktadan yapılan eğim hesabı ile yasak enerji bandı (E_g) hesaplanmış ve 3,283 eV değeri yapılan eğim hesabı sonucunda bulunmuştur.

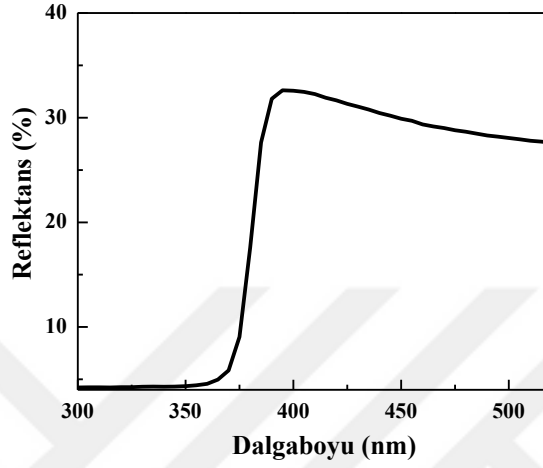


Şekil 6.43. C₂ numunesinin yansımadağaboyu spektrum grafiği.

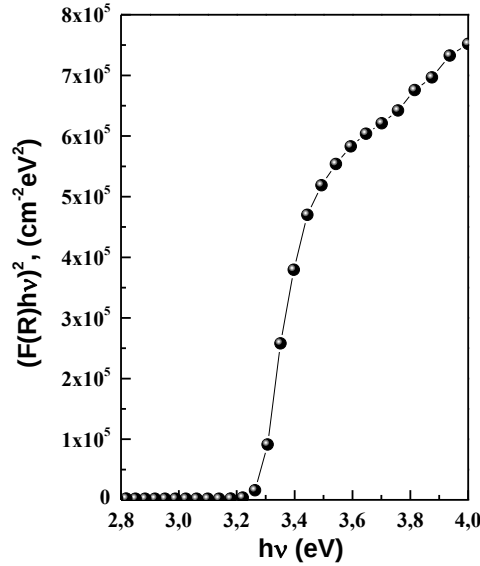


Şekil 6.44. C₂ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.

Şekil 6.43' te C₁ numunesine ait yansımada-dalgaboyu spektrum grafiği verilmiştir. Şekil 6.44' te ise C₁ numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ in $h\nu$ (foton enerjisi)' e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yapılan eğim hesabı ile yasak enerji bandı (E_g) hesaplanmış ve 3,287 eV değeri yapılan eğim hesabı sonucunda bulunmuştur.

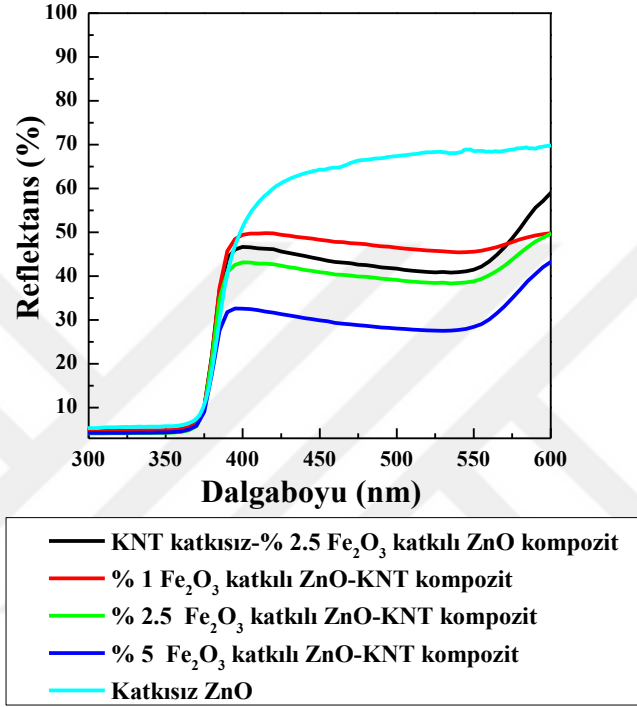


Şekil 6.45. C₃ numunesinin yansımada-dalgaboyu spektrum grafiği.

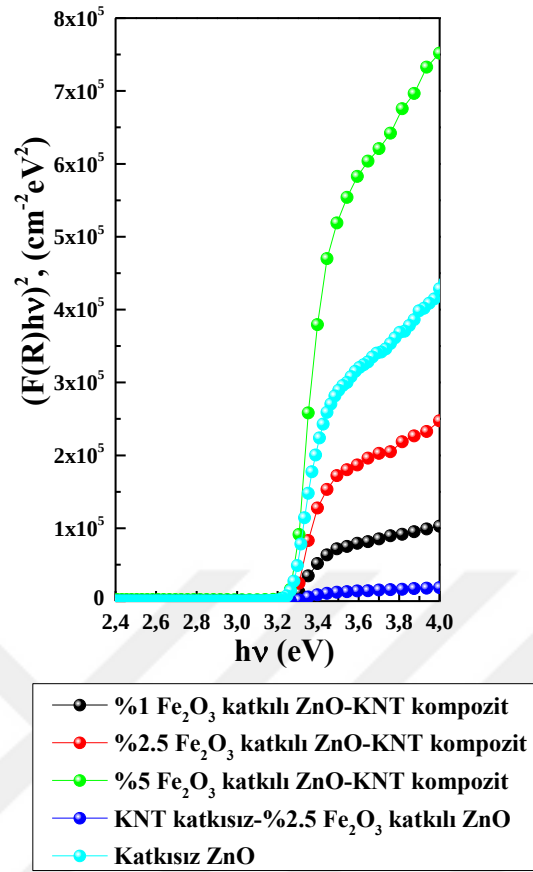


Şekil 6.46. C₃ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.

Şekil 6.45’ te C₃ numunesine ait yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği verilmiştir. Şekil 6.46’ da ise C₃ numunesinin $(\alpha h\nu)^2$ in $h\nu$ (foton enerjisi)’ e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yapılan eğim hesabı ile yasak enerji bandı (E_g) hesaplanmış ve 3,26 eV değeri yapılan eğim hesabı sonucunda bulunmuştur.



Şekil 6.47. Farklı oranlarda Fe₂O₃ katkısı yapılan numunelere ait yansıma-dalgaboyu spektrum grafiği.



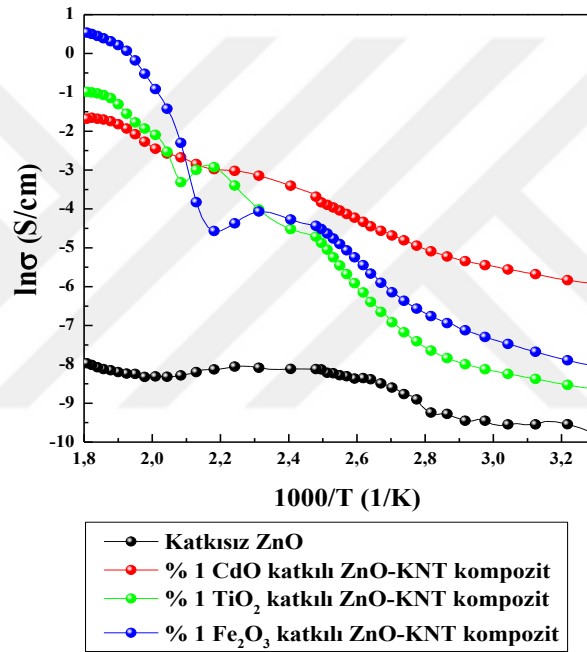
Şekil 6.48. Farklı oranlarda katkılandırma yapılan numunelere ait $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (foton enerjisi) değişim grafiği.

Tablo 6.6. Farklı oranlarda Fe_2O_3 katkılı numunelerin E_g değerleri.

Numune Kodu	KNT (%Ağ)	Fe_2O_3 Miktarı (%Ağ)	E_g (eV)
C ₀	-	2,5	3,284
C ₁	0,1	1	3,265
C ₂	0,1	2,5	3,276
C ₃	0,1	5	3,26

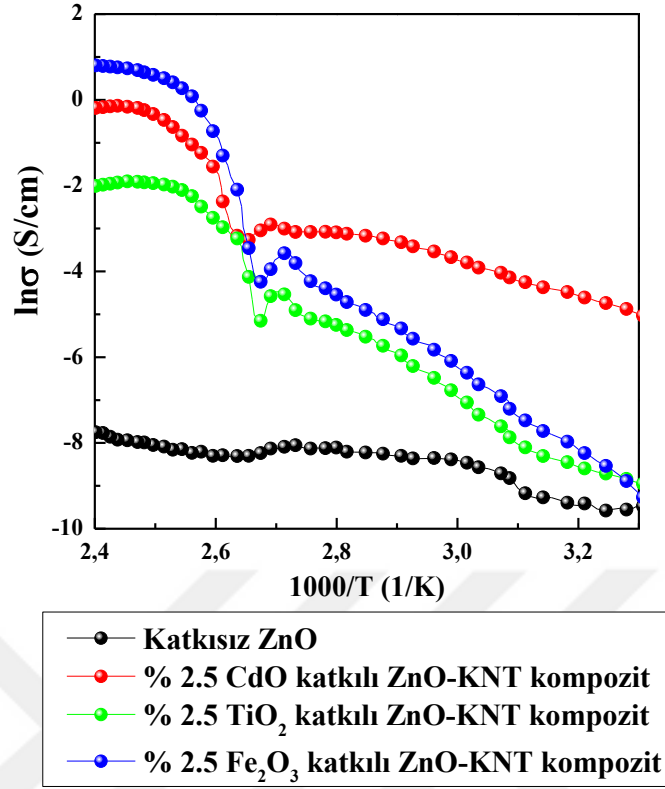
Şekil 6.47’ de farklı oranlarda Fe_2O_3 katkısı yapılan numunelere ait yansıma dalgaboyu spektrum grafiği ve Şekil 6.48’ de $(\alpha h\nu)^2$ in $h\nu$ (foton enerjisi)’ e göre değişim grafiği verilmiştir. Tablo 6.6’ da farklı oranlarda Fe_2O_3 katkılı numunelerin yasak enerji aralıkları verilmiştir. En yüksek yasak enerji aralığı C_0 numunesinde görülürken, en düşük yasak enerji aralığı C_3 numunesinde görülmektedir. % 1 ve % 2.5 Fe_2O_3 katkılı numunelerin yasak enerji aralığında katkı ile paralel bir artış vardır. Ancak, katkı ile birlikte belirgin bir artış göstermemektedir.

6.4. ZnO-KNT Kompozitine Oksit Türünün Etkisinin Karşılaştırılması



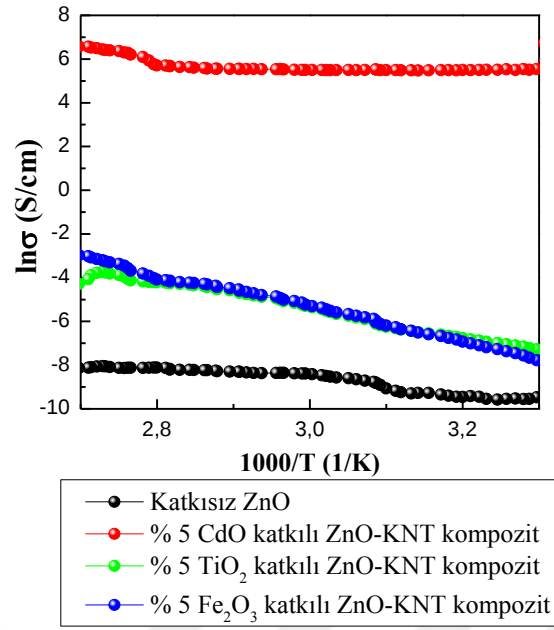
Şekil 6.49. %1 oranında CdO- Fe_2O_3 - TiO_2 katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO’ ya ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği.

Şekil 6.49’ da % 1 oranında Fe_2O_3 , CdO ve TiO_2 katkılandırması yapılan ZnO-KNT kompoziti ile katkısız ZnO’nun $\ln\sigma$ -1000/T grafiği verilmektedir. Grafikten görüldüğü üzere saf ZnO’ nun elektriksel iletkenliğide katkı ile birlikte bir artış meydana gelmiştir. Oda sıcaklığında % 1 CdO ve % 1 TiO_2 katkısı yapılan ZnO-KNT kompozitler benzer elektriksel iletkenlik davranışı göstermektedir. Fakat, sıcaklık artışı ile beraber % 1 TiO_2 katkılı kompozit % 1 CdO katkılı kompozite kıyasla daha düşük elektriksel iletkenlik göstermektedir. Oda sıcaklığında en iyi elektriksel iletkenliği % 1 Fe_2O_3 katkılı kompozit iken 300 K sıcaklığında % 1 CdO katkılı kompozit en yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir.



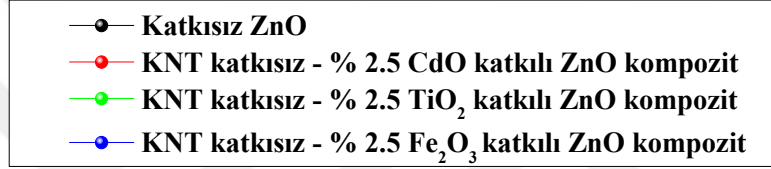
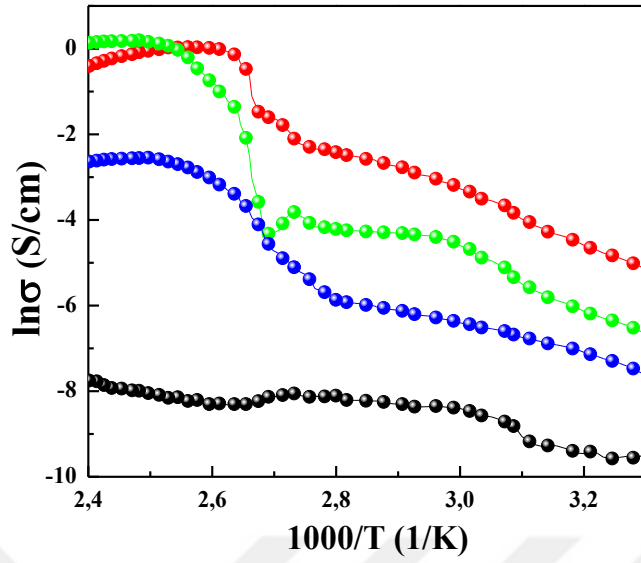
Şekil 6.50. %2.5 oranında CdO- Fe_2O_3 - TiO_2 katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafiği.

Şekil 6.50' de % 2.5 oranında Fe_2O_3 , CdO ve TiO_2 katkılandırması yapılan ZnO-KNT kompoziti ile katkısız ZnO'nun $\ln\sigma$ - $1000/T$ grafiği verilmektedir. Şekil 6.49' da verilen grafikte olduğu gibi Şekil 6.50' de de benzer bir elektriksel iletkenlik davranışı görülmektedir. Oda sıcaklığında en yüksek elektriksel iletkenlik değeri % 2.5 Fe_2O_3 katkı yapılan kompozitte görülürken sıcaklığın artmasıyla beraber % 2.5 CdO katkılı kompozitin en iyi elektriksel iletkenlik değerine ulaştığı görülmektedir.



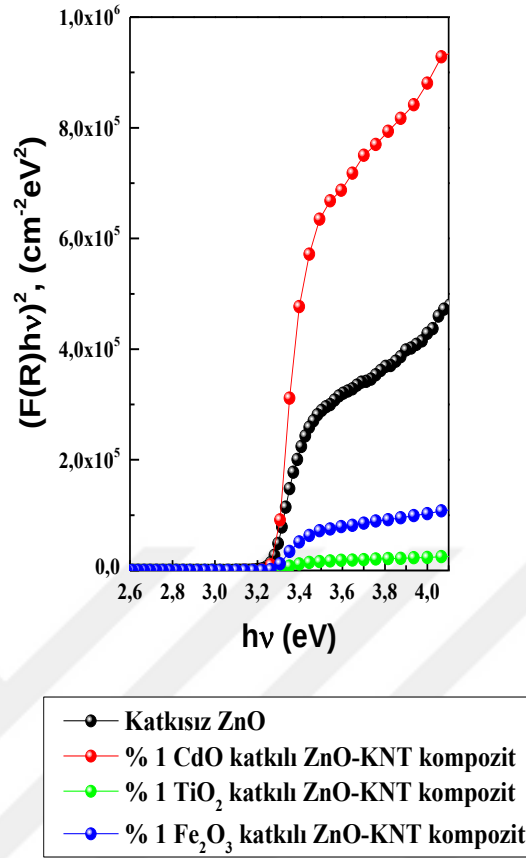
Şekil 6.51. % 5 oranında Fe₂O₃-TiO₂-CdO katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait lnσ-1000/T grafiği.

Şekil 6.51' de % 5 oranında Fe₂O₃, TiO₂ ve CdO katkılılandırması yapılan ZnO-KNT kompoziti ile katkısız ZnO' nun lnσ-1000/T grafiği verilmektedir. Grafikte görüldüğü üzere hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıkta (≈ 300 K) % 5 oranında Fe₂O₃ ve TiO₂ katkılılandırması yapılan ZnO-KNT kompozit benzer elektriksel iletkenlik davranışı göstermektedir. Katkı yapılan numuneler, saf ZnO' ya göre daha iyi elektriksel özelliklere sahiptir.



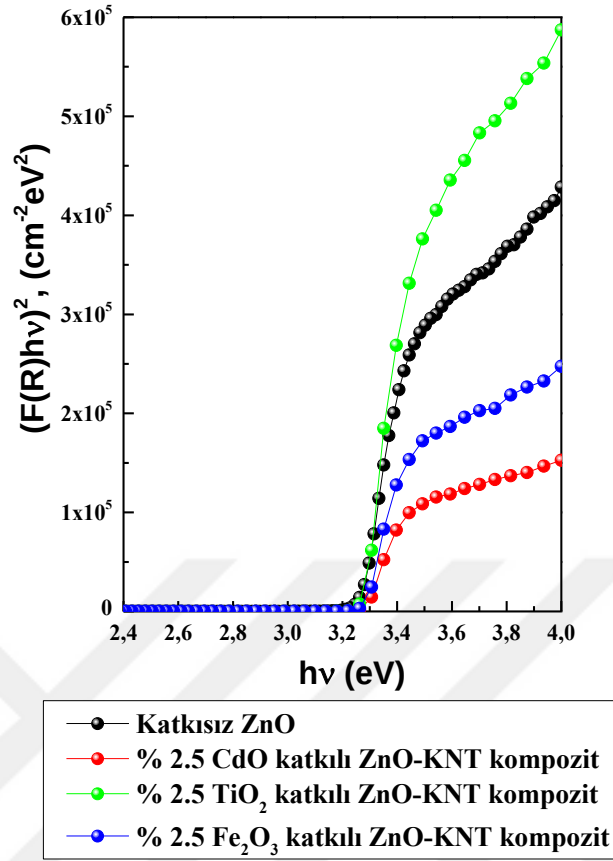
Şekil 6.52. KNT katkısız % 2.5 oranında CdO-Fe₂O₃-TiO₂ katkısı yapılan ZnO kompozite ve katkısız ZnO'ya ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği.

Şekil 6.52' de KNT katkısız ve % 2.5 oranında Fe₂O₃, CdO ve TiO₂ katkıları yapılan ZnO-KNT kompozit ve saf ZnO numunelerine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği verilmektedir. KNT katkısı yapılan ve KNT katkısı yapılmayan numunelerde saf ZnO'ya göre elektriksel iletkenlikte artış meydana gelmektedir. Oda sıcaklığında en iyi elektriksel iletkenlik davranışını % 2.5 TiO₂ katkısı yapılan kompozit göstermektedir. % 2.5 CdO katkısı yapılan kompozit oda sıcaklığında % 2.5 TiO₂ katkısı yapılan kompozite benzer elektriksel iletkenlik özelliği göstermektedir. Sıcaklığın yükselmesi ile birlikte saf ZnO için elektriksel iletkenlikte önemli bir değişiklik görülmemektedir. Yüksek sıcaklıkta en iyi elektriksel iletkenlik davranışını % 2.5 CdO katkılı ZnO kompoziti göstermektedir. KNT katkısı yapılan ve KNT katkısı yapılmayan numunelerin elektriksel iletkenlik değerinde önemli bir değişiklik görülmemektedir.



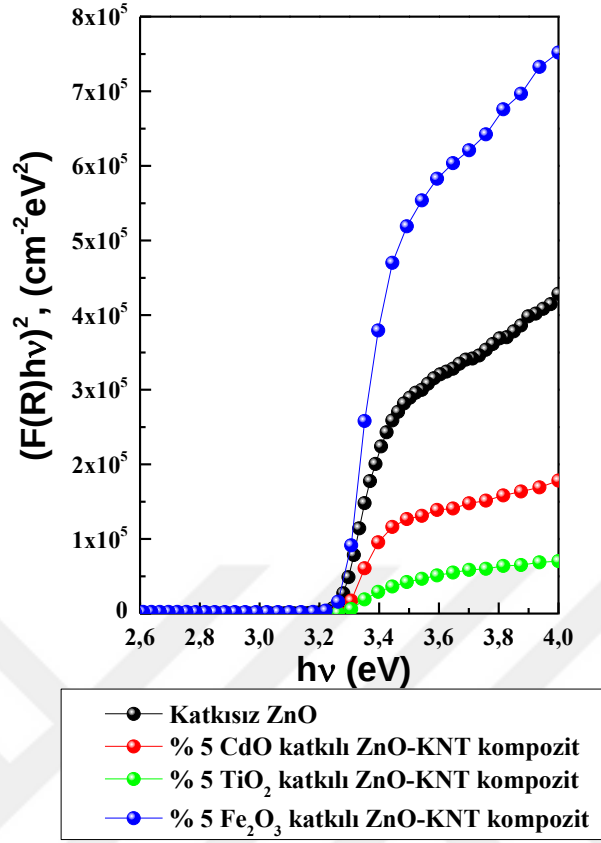
Şekil 6.53. %1 oranında CdO-Fe₂O₃-TiO₂ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.

Şekil 6.53' de % 1 CdO, Fe₂O₃, TiO₂ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $(\alpha h\nu)^2$ in $h\nu$ (foton enerjisi)' e göre değişim grafiği verilmiştir. En geniş yasak enerji aralığı değeri (E_g) 3,265 eV olarak hesaplanan % 1 Fe₂O₃ katkılı ZnO-KNT kompozitine ait iken en dar yasak enerji aralığı 3,249 eV olarak hesaplanan % 1 TiO₂ katkılı ZnO-KNT kompozite aittir.



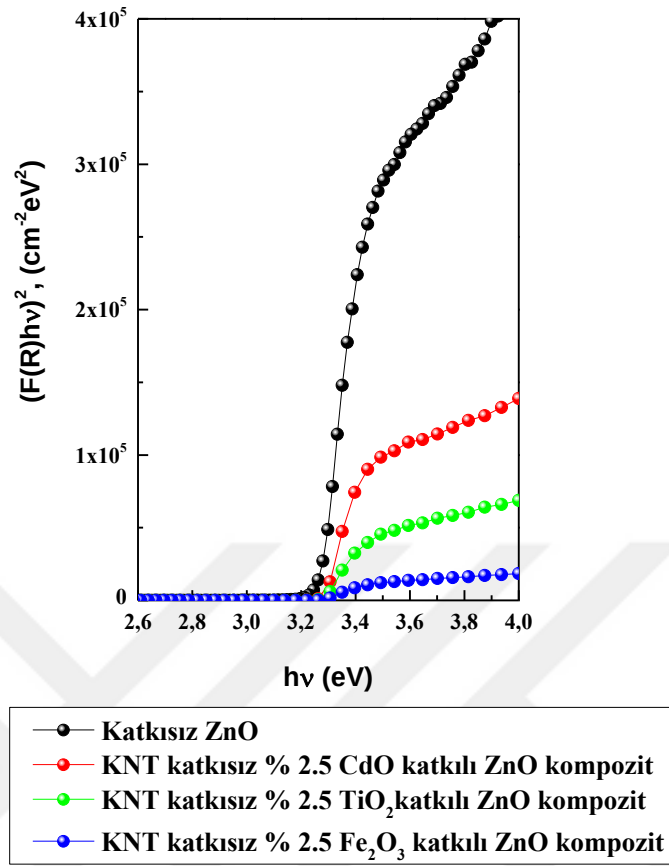
Şekil 6.54. %2.5 oranında CdO-Fe₂O₃-TiO₂ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.

Şekil 6.54' te % 2.5 CdO, Fe₂O₃, TiO₂ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $(\alpha h\nu)^2$ in $h\nu$ (foton enerjisi)' e göre değişim grafiği verilmiştir. En geniş yasak enerji aralığı değeri (E_g) 3,285 eV olarak hesaplanan % 2.5 CdO katkılı ZnO-KNT kompozitine ait iken en dar yasak enerji aralığı değeri 3,243 eV olarak hesaplanan % 2.5 TiO₂ katkılı ZnO-KNT kompozite aittir.



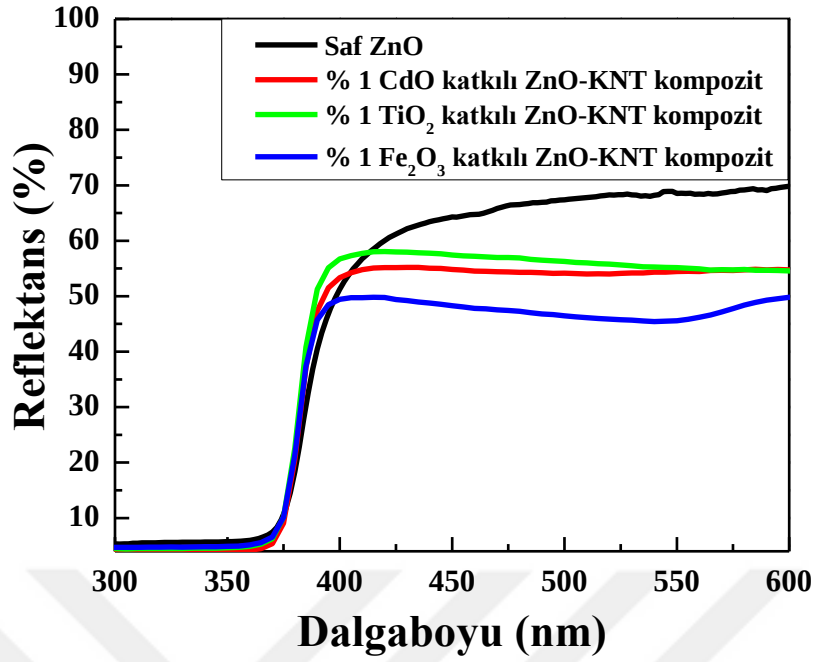
Şekil 6.55. %5 oranında CdO-Fe₂O₃-TiO₂ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.

Şekil 6.55' te % 5 CdO, Fe₂O₃, TiO₂ katkısı yapılan ZnO-KNT ve katkısız ZnO' ya ait $(\alpha h\nu)^2$ in $h\nu$ (foton enerjisi)' e göre değişim grafiği verilmiştir. En geniş yasak enerji aralığı değeri (E_g) 3,285 eV olarak hesaplanan % 5 CdO katkılı ZnO-KNT kompozitine ait iken en dar yasak enerji aralığı değeri 3,243 eV olarak hesaplanan % 5 Fe₂O₃ katkılı ZnO-KNT kompozite aittir.



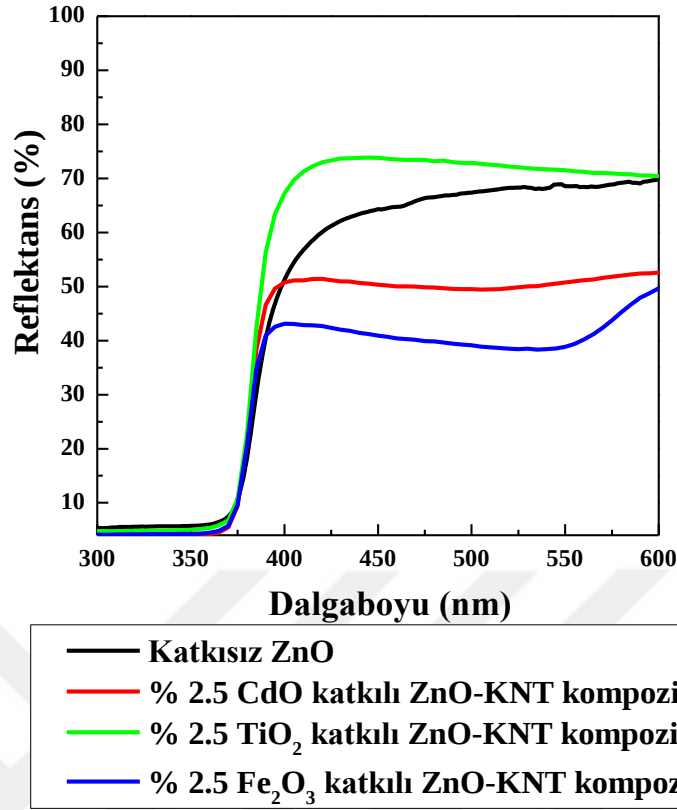
Şekil 6.56. KNT katkısız %2.5 oranında CdO-Fe₂O₃-TiO₂ katkısı yapılan ZnO kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.

Şekil 6.56' da KNT katkısı yapılmayan % 2.5 CdO, Fe₂O₃, TiO₂ katkısı yapılan ZnO kompozite ve katkısız ZnO' ya ait $(\alpha h\nu)^2$ in $h\nu$ (foton enerjisi)' e göre değişim grafiği verilmiştir. En geniş yasak enerji aralığı değeri 3,29 eV olarak hesaplanan % 2.5 CdO katkılı ZnO kompozitine ait iken en dar yasak enerji aralığı değeri 3,28 eV olarak hesaplanan %2.5 TiO₂ katkılı ZnO kompozitine aittir.



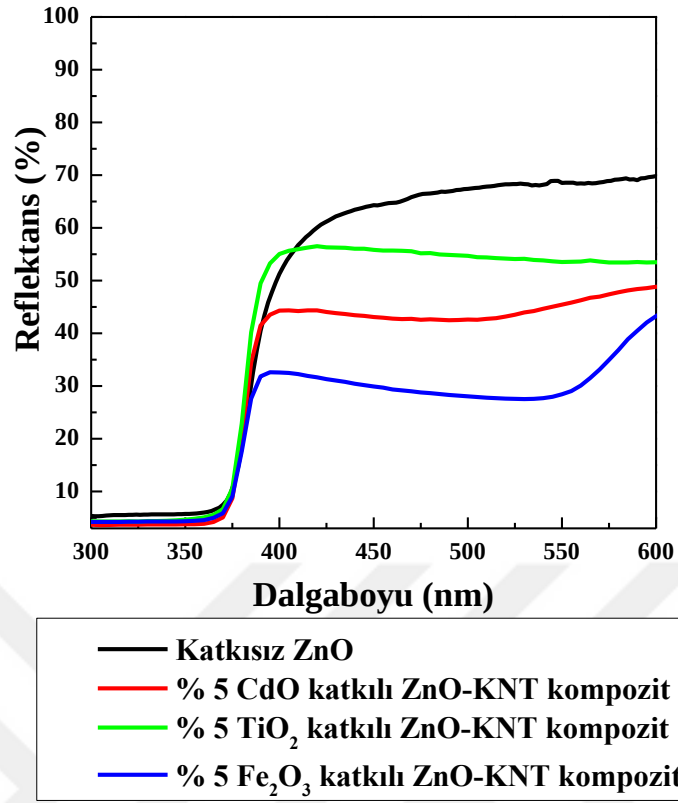
Şekil 6.57. %1 oranında CdO-Fe₂O₃-TiO₂ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO'ya ait yansımada-dalgaboyu spektrum grafiği.

Şekil 6.57' de % 1 oranında Fe₂O₃, CdO ve TiO₂ katkılandırması yapılan ZnO-KNT kompoziti ile katkısız ZnO'ya ait yansımada-dalgaboyu spektrum grafiği verilmiştir. En iyi reflektansı saf ZnO gösterirken katkı yapılan kompozitlerin reflektans değerlerinde düşme olduğu görülmektedir. En iyi yansımaya değerine saf ZnO'dan sonra % 1 TiO₂ katkısı yapılan kompozite aittir. En yüksek yansımaya gösteren Saf ZnO'ya göre, % 1 Fe₂O₃ katkılı kompozitte yansımada değerinde % 20 oranında bir düşüş meydana gelmektedir.



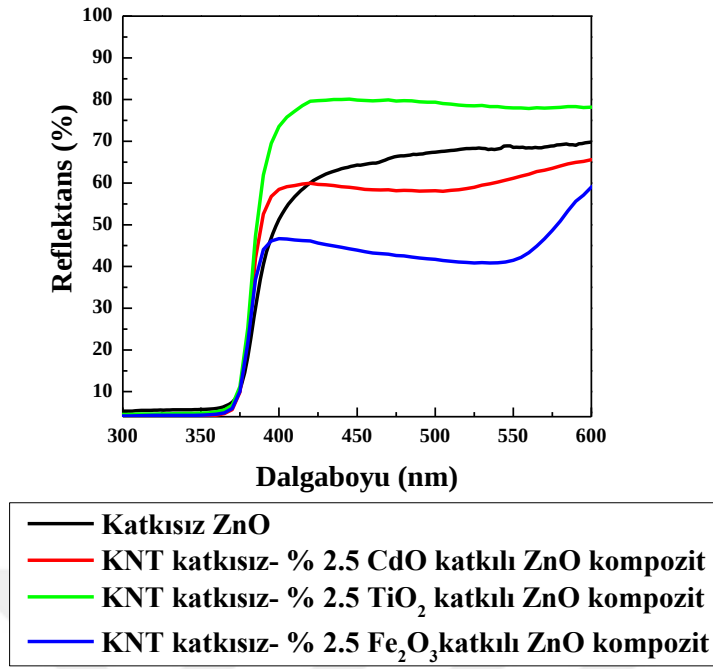
Şekil 6.58. %2.5 oranında CdO-Fe₂O₃-TiO₂ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO'ya ait yansımada-dalgaboyu spektrum grafiği.

Şekil 6.58' de % 2.5 oranında Fe₂O₃, CdO ve TiO₂ katkılandırması yapılan ZnO-KNT kompoziti ile katkısız ZnO'ya ait yansımada-dalgaboyu spektrum grafiği verilmiştir. En yüksek yansımada değeri % 2.5 TiO₂ katkısı yapılan kompozitte görülmektedir. Şekil 6.58' de en yüksek yansımada saf ZnO'ya ait iken katkı oranının artması ile birlikte % 2.5 TiO₂ katkısı yapılan kompozitte daha yüksek yansımada görülmüştür. Katkısının % 2.5'e çıkması ile birlikte yansımada % 30 oranında bir düşüş meydana gelmektedir. % 2.5 Fe₂O₃ katkısı yapılan kompozitte 550 nm'den sonra yansımada değeri % 10'luk bir artış meydana geldiği dikkat çekmektedir.



Şekil 6.59. %5 oranında CdO-Fe₂O₃-TiO₂ katkısı yapılan ZnO-KNT kompozite ve katkısız ZnO' ya ait yansımada-dalgaboyu spektrum grafiği.

Şekil 6.59' da % 5 oranında Fe₂O₃, CdO ve TiO₂ katkılandırması yapılan ZnO-KNT kompoziti ile katkısız ZnO' ya ait yansımada-dalgaboyu spektrum grafiği verilmiştir. 300-600 nm dalgaboyu aralığında yapılan ölçümlerde diğer grafiklere benzer özellik görülmektedir. En yüksek yansıma saf ZnO' ya aitken en düşük yansıma % 5 Fe₂O₃ katkısı yapılan kompozite aittir. % 5 Fe₂O₃ katkısı yapılan kompozitte 550 nm' den sonra yansıma değerinde % 10' luk bir artış meydana geldiği dikkat çekmektedir.



Şekil 6.60. KNT katkısız % 2.5 oranında CdO-Fe₂O₃-TiO₂ katkısı yapılan ZnO kompozite ve katkısız ZnO' ya ait yansımada-dalgaboyu spektrum grafiği.

Şekil 6.60' da KNT katkısı yapılmayan % 2.5 oranında Fe₂O₃, CdO ve TiO₂ katkılılandırması yapılan ZnO kompoziti ile katkısız ZnO' ya ait yansımada-dalgaboyu spektrum grafiği verilmiştir. % 2.5 Fe₂O₃ katkısı yapılan kompozitte 550 nm' den sonra yansımada değerinde % 20'lik bir artış meydana geldiği dikkat çekmektedir. En yüksek yansımada değeri % 2.5 TiO₂ katkısı yapılan kompozite aittir. Diğer grafiklerde olduğu gibi en düşük yansımada % 2.5 Fe₂O₃ katkısı yapılan kompozite aittir. KNT katkısının olmaması yansımada değerlerinde önemli bir değişiklik meydana getirmemiştir.

7. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, ticari olarak temin edilen ZnO matrisine kimyasal buhar çöktürme (CVD) metoduyla sentezlenen karbon nanotüpler (KNT) takviye edilmiştir. Daha sonra, ZnO-karbon nanotüp kompozitine %1, 2.5 ve 5 oranlarında ticari olarak temin edilen TiO_2 takviyesi, Fe_2O_3 ve CdO gibi yarıiletken metal oksit takviyeleri yapılmıştır. Elde edilen numuneler taramalı elektron mikroskopunda (SEM) içyapısal analize tabi tutulmuşlardır. Daha sonra numunelerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikleri ölçülmüş ve UV-vis spektrometresi kullanılarak optik özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen kompozitlerin SEM incelemeleri katkı oranının artması ile homojen bir kompozit üretiminin güçleştiğini göstermiştir. Bazı numunelerde katkı yapılan tozların dağılmadan öbekler halinde bulunduğu görülmüştür.

Yapılan sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri neticesinde TiO_2 , Fe_2O_3 ve CdO katkısı arttıkça elektriksel iletkenlikte de bir artış gözlemlenmiştir. KNT katkısının yapılmadığı numunelerde de elektirksel iletkenlikte artış görülmüştür.

Yapılan optik incelemeler sonucunda ise katkı ile beraber 3.37 eV değerine sahip ZnO matrisin yasak enerji aralığı, tüm serilerde göz önüne alındığında, 3,24-3,29 eV değerine düştüğü görülmüştür. KNT katkısı yapılmayan kompozitlerin, KNT katkısı yapılan kompozitlere göre yasak enerji aralık değerleri daha yüksektir. En geniş yasak enerji aralığı 3,29 eV değerine sahip %1 CdO katkısı yapılan KNT-ZnO kompozitinde görülürken, en dar yasak enerji aralığı değeri %2.5 TiO_2 katkısı yapılan KNT-ZnO kompozitinde görüldüğü tespit edilmiştir.

8. KAYNAKLAR

- [1] Atar Kadir C., “Nanoyapılı SnO₂ Filmlerinin Sol Jel Daldırarak Kaplama Metodu İle Elde Edilmesi ve Optik Özellikleri” Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 2013
- [2] Ayken A., “Titanyum Oksit (TiO₂) Nanokompozitlerin Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri” Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı Ankara, 2013
- [3] Biçer Aydın B., “Toz Metalurjisi Yöntemiyle Poroz Alüminyum, Titanyum İntermetalik Kompozitlerin Üretimi” İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2009
- [4] Toptan F., “Al-B₄C Kompozitlerinin Fren Diski Olarak Kullanılabilirliğine Genel Bir Bakış”
- [5] Akın G., “Toz Metalurjisi Yöntemi İle Alüminyum Matrisli Bor Karbür Takviyeli Kompozitlerin Üretilmesi ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi”
- [6] Aydın M., “Gaz Atomizasyon Yönteminde Yeni Bir Nozul Tasarımı ve Toz Üretimi”
- [7] <http://rahmiunal.net>
- [8] Yamanoglu R., “Toz Üretim Yöntemleri” Ders Notu, 2017
- [9] Söyler M., “Toz Metalurjisi ve Uygulamaları” Ders Notu, 2017
- [10] Yıldırım M., “Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile AA7075-Karbon Nanotüp Takviyeli Metal Matrisli Kompozit Üretimi Karakterizasyonu ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi”, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2016
- [11] Arı O., Görgün Ahmet R., Kaya A., Coşkun Ö., Kaya İ., “Karbon Nanotüp Malzeme İle Tasarlanan Heliks Antenlerin Performans Parametrelerinin İncelenmesi” SDÜ Teknik Bilimler Dergisi, Sayfa 1-7, Sayı 4, Cilt 2, 2012
- [12] Yetim A., “Karbon Nanotüpler” Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2011
- [13] Çalhan Selda D., “Schiff Bazları-Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi” Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi, 2015
- [14] Mutlay İ., “Sürekli Karbon Nanotüp Üretimi” Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2007
- [15] Kayserili Z., “Karbon Nanotüpler İle Bazı Fenol Bileşiklerinin Giderilmesi” İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2011

- [16] Özgür I., “Nanotüp Ve Nanotel Yapılarının XRD İle Karakterizasyonu” Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 2008
- [17] Hacıismailoğlu Cüneyt M., “Metal-Oksit-Yarıiletken (MOS) Kapasitörlerin Elektriksel Özelliklerinin Oksit Tabakası Kalınlığına Bağlı Değişimlerinin İncelenmesi” Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 2005
- [18] Erdoğan Hakan N., “P-Tipi Çinko Oksit (ZnO) Yarıiletken İnce Filminin Atmalı Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi ile Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu” Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2010
- [19] Yaşar S., “Titanyum Oksit Yarıiletken Filminin Elde Edilmesi, Optik ve Kristal Özelliklerinin İncelenmesi” Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2012
- [20] Takgün M., “Kadmiyum Oksit Karbon Nanotüp Nanokompozitinin Elektriksel Ve Optik Özellikleri” Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2016
- [21] Çetin A., “Farklı Metalik İyonlarla Bombalanan ZnO Örneklerinin Fiziksel Ve Yapısal Özelliklerinin Nükleer, Lüminesans ve Diğer Teknikler Kullanılarak İncelenmesi” Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2007
- [22] Uzun Ş., “Sol-Gel Yöntemiyle Büyütülen İndiyum Katkılı Çinko Oksit Filmlerin Elektriksel Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi” Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2012
- [23] <https://www.slideshare.net/serenler/zno-inko-oksitler-sunum-zincioxide>
- [24] Irmak T., “TeO₂-ZnO Sisteminin Termal ve Mikroyapısal İncelenmesi” İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2012
- [25] Aktürk C., “ZnO Nano Sistemlerinin Sentezlenmesi ve Manyetik Özelliklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (Epr) Spektroskopisi ile İncelenmesi” Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 2013
- [26] Çalışkan Deniz M., “Yeni Nesil İnce Filmler İle Optoelektronik Uygulamaların Araştırılması” Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2014
- [27] Kartal L., “İndüktif Enerji Kaynaklı Ultrasonik Sprey Piroliz Sisteminde Nano-Metal, Nano-Metal Oksit ve Nano-Metal/Metal Oksit Karışık Tozları Üretimi” İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2013
- [28] Çabuk G., “Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Üretilen Katkısız ve Ga Katkılı CdO Bileşiklerinin Yapısal, Optiksel Ve Elektriksel Özellikleri” Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2012
- [29] Orhan N., “CdS, CdO ve ZnO Yarıiletken Nanoyapılarının Boyut Kontrollü Üretimi ve Karakterizasyonu” Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2012

- [30] Başdağ A.U., “Hematitin Manyetik Özelliklerinin Yüksek Alanlı Manyetik Ayırma İşlemlerindeki Etkisi”
- [31] Xiaohua J., Dandan L., Bing S., Rongrong D., Changchao L., Xiangyang W., “Facile synthesis of α -Fe₂O₃ graphene oxide nanocomposites for enhanced gas-sensing performance to ethanol” Springer Science+Business Media New York 2017
- [32] SK Sahoo, K Agarwal, AK Singh, BG Polke, KC Raha., “Characterization of γ - and α -Fe₂O₃ nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behaviour of α -Fe₂O₃” International Journal of Engineering, Science and Technology Vol.2, No.8, 2010, pp.118-126
- [33] Elijah T., Subhashis B., Cynthia S. Lo, Pratim B., “Predicting the Band Structure of Mixed Transition Metal Oxides: Theory and Experiment” Department of Energy, Environmental and Chemical Engineering, Washington University in Saint Louis, Saint Louis, Missouri 63130
- [34] <http://debis.deu.edu.tr/userweb//mehmet.kartal/dosyalar/KatilardaBaglanma.pdf>
- [35] Andebet Gedamu T., John R., Amare Aregahegn D., Wei-Nien S., Bing-Joe H., Nanoscale H., “Using hematite for photoelectrochemical water splitting” A review of current progress and challenges 2016, 1, 243
- [36] Güler Ö., Evin E., Güler S., H., “Synthesis of carbon nanotubes with chemical vapor deposition by using milled iron catalyst, Optoelectronics And Advanced Materials, Vol. 7, No. 9-10, p. 643 – 647, 2013
- [37] Yağlıkçı S., “Karbon Nanotüp Üretiminde Katalizörün Gaz Fazı Değişim Profiline Etkisinin İncelenmesi” Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2012
- [38] Yılmaz M., “Elektro Döndürme Yöntemi İle Elde Edilen Karbon Nanolif Ve Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu ve İşlevselleştirilmesi” İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2014
- [39] Aydın Gülşah O., “CVD Yöntemiyle Karbon Nanotüp Üretimi, Karakterizasyonu, Modifikasyonu ve Kullanım Alanlarının Araştırılması” Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2010
- [40] Nalçacıgil Z., “Perylene Türevi Organik Yarıiletken İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi” Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 2011
- [41] Şat F., “Yarıiletkenlerde İletkenlik Ölçümleri” Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 2010
- [42] Dieter K.S., “Semiconductor Material and Device Characterization” Wiley Interscience Publication, New York, 598s, 1999

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Balıkesir’de doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini Diyarbakır’da; lise öğrenimini Muğla’nın Dalaman ilçesinde tamamlamıştır. 2015 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden mezun olmuştur.

