

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

**GRAFEN/KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ SOL - JEL ZnO KOMPOZİT
MALZEMESİNİN ÜRETİMİ, ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çağdaş YAVUZ**

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Bilim Dalı: Malzeme

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ömer GÜLER

ELAĞIĞ - 2017

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN/KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ SOL - JEL ZnO KOMPOZİT
MALZEMESİNİN ÜRETİMİ, ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çağdaş YAVUZ

(141130102)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 20 Haziran 2017

Tezin Savunulduğu Tarih: 11 Temmuz 2017

Tez Danışmanı :	Yrd. Doç. Dr. Ömer GÜLER (Mersin Üniversitesi)	
Diğer Jüri Üyeleri :	Prof. Dr. ERTAN EVİN (Fırat Üniversitesi)	
	Yrd. Doç. Dr. Yakup SAY (Munzur Üniversitesi)	

TEMMUZ - 2017

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve bilgilerini esirgemeyen, beni yönlendiren değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ömer Güler 'e derin şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım esnasında bana bilgi ve tecrübesiyle yardım eden sayın Prof. Dr. Ertan EVİN 'e teşekkür ederim.

Ayrıca, gerek laboratuvar çalışmalarım sırasında, gerekse tez yazım aşamasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Emrah Çelik 'e teşekkür ederim.

Çağdaş YAVUZ

ELAZIĞ-2017

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TABLolar LİSTESİ	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
KISALTMALAR LİSTESİ	X
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	3
2.1. Karbon	3
2.2. Karbon Esaslı Nanoyapılar	4
2.2.1. Grafit.....	7
2.2.2. Fulleren	9
2.2.2.1. Katkısız Fullerenler	10
2.2.2.2. Katkılı Fullerenler	11
2.2.3. Karbon Nanotüp	11
2.2.3.1. Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri.....	14
2.2.4. Grafen	17
2.2.4.1. Grafenin Yapısı ve Özellikleri.....	18
2.2.4.2. Grafen Sentezi	19
2.2.4.3. Grafenin Uygulama Alanları	20
2.2.4.3.1. Gaz Sensörleri	20
2.2.4.3.2. Transistörler.....	21
2.2.4.3.3. Bataryalar.....	21
2.2.4.3.4. Süperkapasitörler	23
3. ÇİNKO OKSİT (ZNO).....	25
3.1. Çinko Oksit (ZnO)' in Fiziksel Özellikleri	26
3.2. Çinko Oksit (ZnO)' in Elektriksel Özellikleri	27
3.3. Çinko Oksit (ZnO)' in Optik Özellikleri.....	27

4. SOL - JEL YÖNTEMİ.....	29
4.1. Sol- Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler	30
4.1.1. Ön Başlatıcılar	30
4.1.2. Çözücüler.....	31
4.1.3. Katalizörler	31
4.2. Sol - Jel Yönteminin Şeması	32
5. MATERYAL VE METOT	34
5.1. Grafen Üretimi.....	34
5.2. Karbon Nanotüp Sentezi.....	36
5.3. Sol-Jel ZnO Üretimi	36
5.4. Kompozit Numunelerinin Hazırlanması.....	36
5.5. Üretilen Kompozitlerin Karakterizasyon Deneyleri	37
6. DENEYSEL BULGULAR.....	39
6.1. Üretilen Takviye Malzemelerinin Mikroyapı Sonuçları	39
6.2. Kompozit Numunelerin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları ve Mikroyapıları.....	40
6.2.1. H Grubu Numunelerin Elektriksel İletkenlik ve Mikroyapı Sonuçları	40
6.2.2. S Grubu Numunelerin Elektriksel İletkenlik ve Mikroyapı Sonuçları	47
6.3. Aktivasyon Enerjisi Hesaplanması	52
6.4. Kompozit Numunelerin Optik Analiz Sonuçları	54
6.4.1. H grubu Numunelerinin Optiksel Grafikleri.....	55
6.4.2. S grubu Numunelerinin Optiksel Grafikleri	59
6.5. Eşit Takviye Oranlarına Göre H ve S grubu Numunelerinin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin Karşılaştırmalı Grafikleri	68
6.5.1. H_0 ve S_0 Numunelerinin Elektriksel ve Optiksel Grafikleri	68
6.5.2. H_1 ve S_1 Numunelerinin Elektriksel ve Optiksel Grafikleri	71
6.5.3. H_2 ve S_2 Numunelerinin Elektriksel ve Optiksel Grafikleri	74
6.5.4. H_3 ve S_3 Numunelerinin Elektriksel ve Optiksel Grafikleri	77
7. SONUÇ	80
KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ	85

ÖZET

Sürekli olarak gelişmekte olan bilim ve teknolojinin getirdiği yeniliklerden biri olan nanoteknoloji sayesinde yeni nesil cihazlarda nano kompozit malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Bu malzemeler aracılığıyla, sanayi ve teknoloji alanındaki nitelikli malzeme ihtiyacına daha verimli çözümler getirilmektedir.

Bu çalışmada, çinko oksit esaslı grafen ve karbon nanotüp takviyeli kompozit malzemeler üretilmiş ve elde edilen kompozit malzemelerinin elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Takviye malzemesi olarak kullanılan grafen sıvı faz eksfolasyon yöntemiyle üretilmiş olup, karbon nanotüpler ise kimyasal buhar çöktürme metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Matris malzemesi olarak kullanılan çinko oksit, birinci grup numuneler için ticari olarak hazır temin edilmiş, ikinci grup numuneler için sol-jel metoduyla üretilmiştir. Ticari olarak temin edilen ve sol-jel ile üretilen çinko oksit tozlarına farklı oranlarda Grafen ve Karbon nanotüp ilave edilmiştir. Takviye malzemesi olarak kullanılan G ve KNT malzemeleri TEM incelemesine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen kompozit malzemeler ise yapısal olarak SEM ile incelenmiştir. Daha sonra bu kompozitlerin sıcaklık etkisi altında elektriksel iletkenliklerindeki değişimler ölçülmüştür. Numunelerin UV-vis spektrometreleri alınarak optik özellikleri tespit edilmiştir.

Üretilen kompozit malzemelerin sıcaklığa bağlı elektriksel incelemeleri sonucunda; her iki numune grubunda da takviye elemanı ilavesiyle birlikte elektriksel iletkenlik değerinde düşüş gözlenmiş ancak en yüksek takviye oranında iletkenlik değerlerinde artış gözlenmiştir. Bunun yanında, sol-jel metoduyla üretilmiş ZnO içeren kompozitlerin hazır olarak temin edilmiş ZnO içeren kompozitlere oranla özellikle yüksek sıcaklık değerlerinde elektriksel iletkenliklerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Yapılan optik ölçümlerde G ve KNT takviyesiyle yasak enerji aralığı değerlerinde artış meydana gelirken, reflektans değerlerinde düşüş olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Karbon Nanotüp, Çinko Oksit, Sol-Jel, Kompozit

SUMMARY

The Investigation of Electrical and Optical Properties of Graphene/ Carbon Nanotube Reinforced Sol – Gel ZnO Composite Material

Due to nanotechnology, which is one of the innovations brought about by continuously developing science and technology nano composite materials have begun to be used in new generation devices. By means of these materials, more efficient solutions are provided to the need of qualified materials in the field of industry and technology.

In this study, composite materials based on zinc oxide, reinforced with graphene and carbon nanotubes were produced and the electrical and optical properties of the produced composite materials were investigated. The graphene used as reinforcement material is produced by liquid phase exfoliation method and carbon nanotubes were synthesized using chemical vapour deposition method. Zinc oxide used as matrix material was commercially available for the first group of samples, the second group was produced by the sol-gel method. G and KNT were added at different ratios to commercially available zinc oxide and powders produced by sol-gel zinc oxide. G and CNT materials used as reinforcing materials were subjected on TEM. In addition, the composite materials produced were structurally analyzed by SEM. Subsequently, the changes in the electrical conductivity of these composites were measured under temperature influence. The optical properties of the samples were determined by taking UV-vis spectrometers.

As a result of the electrical measurements of the produced composite materials due to the temperature; a decrease in the electrical conductivity value was observed with the addition of the reinforcement element in both sample groups but an increase in conductivity values at the highest reinforcement ratio was observed. In addition, the ZnO-containing composites produced by the sol-gel method were found to have higher electrical conductivities, especially at higher temperature values, than the ZnO-containing composites provided. In the optical measurements made, it was observed that the forbidden energy range values increased with G and KNT reinforcement, and the reflectance values decreased.

Keywords: Graphene, Carbon Nanotube, Zinc Oxide, Sol-Gel, Composite

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Karbonun özellikleri	4
Tablo 2.2. Nano yapıların fiziksel özellikleri	6
Tablo 2.3. Bazı karbon allotroplarının fiziksel özellikleri.....	7
Tablo 2.4. Karbon nanotüpün young modülü, gerilme kuvveti ve yoğunluğu	14
Tablo 3.1. ZnO 'nun fiziksel özellikleri	26
Tablo 4.1. Alkoksitlerin adlandırılması	31
Tablo 5.1. Saf ZnO ile hazırlanmış numunelerin ağırlıkça oranları	37
Tablo 5.2. Sol-jel ZnO ile hazırlanmış numunelerin ağırlıkça oranları.....	37
Tablo 6.1. H grubu numunelerin Aktivasyon Enerjisi tablosu.....	53
Tablo 6.2. S grubu numunelerin Aktivasyon Enerjisi tablosu	53
Tablo 6.3. H ve S grubu numune içerikleri ve Eg değerleri	67

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Hibritleşme şekilleri.....	3
Şekil 2.2. Karbon esaslı nano yapılar.....	6
Şekil 2.3. Grafitin yapısı	8
Şekil 2.4. Grafitin mikroyapıları	9
Şekil 2.5. C60 molekülünün sembolik bağ yapısı.....	9
Şekil 2.6. Endohedral, Ekzohedral, Hetero fulleren.....	11
Şekil 2.7. Karbon nanotüpün kafes yapısı.....	12
Şekil 2.8. Tek duvarlı nanotüp	13
Şekil 2.9. Çok duvarlı nanotüp.....	13
Şekil 2.10. Tek katmanlı ve çok katmanlı nanotüpler.....	13
Şekil 2.11. Tek duvarlı karbon nanotüpün elastikiyeti	15
Şekil 2.12. Karbon bağlarının katı olarak temsil edilmesi	16
Şekil 2.13. Karbon atomları arasındaki kuvvetlerin temsil edilmesi	16
Şekil 2.14. Grafenin yapısı.....	18
Şekil 2.15. Grafenin band yapısı.....	19
Şekil 2.16. Grafenin sentezlenme metodları	20
Şekil 2.17. Grafenin transistörlerde kullanımı	21
Şekil 2.18. Li-grafen sisteminin yük kapasitesinin artışı	22
Şekil 2.19. Grafenin çeşitli özelliklerinin bazı malzemelerle karşılaştırılması	23
Şekil 2.20. Süper kapasitör çeşitleri ve sentezinde kullanılan elektrot malzemeleri	24
Şekil 3.1. ZnO (würztit) a. Kristal örgüsü, b. [0001] yönlü kesiti	25
Şekil 4.1. Sol- jel yönteminde kullanılan bazı katalizörler	32
Şekil 4.2. Çeşitli sol- jel türevli ürünlerin şematik gösterimi.....	33
Şekil 5.1. Ultrasonik homojenizer.....	35
Şekil 5.2. Jeol Jem 2100 F marka TEM cihazı	35
Şekil 5.3. HIOKI IM 3523 LCR elektriksel ölçüm cihaz.....	38
Şekil 5.4. SHIMADZU UV-3600 PC UV-VIS spektrometre cihazı.....	38
Şekil 5.5. JEOL JSM 7001 F marka elektron mikroskobu	38
Şekil 6.1. Ticari olarak temin edilen karbon nanotüplerin TEM görüntüsü	39
Şekil 6.2. Sentezlenen grafen nano tabakaların TEM görüntüleri	40

Şekil 6.3. a) H_0 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü b) H_0 numunesine ait XRD analizi	41
Şekil 6.4. H_0 numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği	42
Şekil 6.5. H_1 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	43
Şekil 6.6. H_1 numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği	43
Şekil 6.7. H_2 numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği	44
Şekil 6.8. H_3 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	45
Şekil 6.9. H_3 numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği	45
Şekil 6.10. H grubu numunelerinin karşılaştırmalı elektriksel iletkenlik- sıcaklık grafiği	46
Şekil 6.11. a) S_0 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü b) S_0 numunesine ait XRD analizi	47
Şekil 6.12. S_0 numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği.....	48
Şekil 6.13. S_1 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	49
Şekil 6.14. S_1 numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği.....	49
Şekil 6.15. S_2 numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği.....	50
Şekil 6.16. S_3 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	51
Şekil 6.17. S_3 numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği.....	51
Şekil 6.18. S grubu numunelerinin karşılaştırmalı elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği.....	52
Şekil 6.19. H_0 numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	55
Şekil 6.20. H_0 numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	55
Şekil 6.21. H_1 numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	56
Şekil 6.22. H_1 numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği	56
Şekil 6.23. H_2 numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	57
Şekil 6.24. H_2 numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.....	57
Şekil 6.25. H_3 numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	58
Şekil 6.26. H_3 numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.....	58
Şekil 6.27. S_0 numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	59
Şekil 6.28. S_0 numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.....	59
Şekil 6.29. S_1 numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	60
Şekil 6.30. S_1 numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.....	60
Şekil 6.31. S_2 numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	61
Şekil 6.32. S_2 numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.....	61
Şekil 6.33. S_3 numunesinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	62
Şekil 6.34. S_3 numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.....	62

Şekil 6.35. H grubu numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği.....	63
Şekil 6.36. H grubu numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.....	64
Şekil 6.37. S grubu numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği.....	65
Şekil 6.38. S grubu numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.....	66
Şekil 6.39. H ₀ ve S ₀ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği.....	68
Şekil 6.40. H ₀ ve S ₀ numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	69
Şekil 6.41. H ₀ ve S ₀ numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.....	70
Şekil 6.42. H ₁ ve S ₁ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği.....	71
Şekil 6.43. H ₁ ve S ₁ numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	72
Şekil 6.44. H ₁ ve S ₁ numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.....	73
Şekil 6.45. H ₂ ve S ₂ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği.....	74
Şekil 6.46. H ₂ ve S ₂ numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	75
Şekil 6.47. H ₂ ve S ₂ numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.....	76
Şekil 6.48. H ₃ ve S ₃ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği.....	77
Şekil 6.49. H ₃ ve S ₃ numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği	78
Şekil 6.50. H ₃ ve S ₃ numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği.....	79

KISALTMALAR LİSTESİ

G	: Grafen
KNT	: Karbon Nanotüp
TDKNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
ÇDKNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
MD	: Moleküler Dinamik
LİB	: Lityum İkincil Bataryalar
DMF	: Dimetilformamid



1. GİRİŞ

Bilim ve teknoloji dünyası insanlık tarihinden beri sürekli gelişmekte olup, birçok insani ve modern mühendislik sorununa farklı bakış açıları ve çözüm yöntemleri sunmaktadır. Geleneksel malzemeler, makinalar ve imalat prosesleri; detaylı araştırmalar, inovatif fikirler ve deneysel çalışmalar aracılığıyla sağlanan tecrübeler neticesinde yerlerini yeni nesil malzemelere ve üretim metotlarına bırakmaktadır. Teknoloji ve bilimin durmaksızın gelişmesiyle, özellikle mühendislik alanındaki malzeme tercihleri, malzemelerin uygulama ortamlarına göre yeniden tasarlandığı gibi üretim yöntemleri de bu yeni malzemelerin imalatına göre optimum şartları sağlayacak hale dönüştürülmektedir. Bu nedenle kompozit malzemeler, sahip oldukları üstün özelliklerinden dolayı birçok endüstriyel alanda geleneksel malzemelerin yerine tercih edilmektedir. Üretim şartları yeniden belirlenmiş, eksiklikler tespit edilmiş ve bu malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi üzerine iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Birçok malzeme özelliği üzerinde, eksiklik giderme ve iyileştirme çalışmalarının durmaksızın devam ettirilmesine ek olarak, yakın gelecekte malzeme bilimi dünyasında daha fazla ilgi ve çalışmalar yer alacaktır .

Kompozit bir malzemenin özelliklerinin kendi yapısı içerisinde geliştirilmesi, yeni bir kompozit malzeme üretiminin getirebileceği çeşitli kısıtlamaların da önüne geçilmesine neden olmaktadır ve bu durum yeni nesil teknolojik malzemelerin keşfedilmesi için gerekli bir olgudur. Yeni bir kompozit malzeme imalatı için öncelikle, çeşitli tasarım ve üretim optimizasyonları yapılır, kompozit malzemeyi meydana getirecek materyallerin gerek teorik gerekse matematiksel bilgileri ve hesaplamaları elde edilerek bu malzemelerin birbirleriyle olan uyumlulukları ve handikapları araştırılıp belirlenir. Bu işlemlerden sonra istenilen niteliklere en uygun şekilde cevap verebilecek üretim prosesi tercih edilir. Bu işlemler, bazen daha üstün özellikli ürünlerin de ortaya çıkmasına vesile olabilirken; bazen de önceki malzemedan daha düşük nitelikte ve özellikleri daha kısıtlı bir yapı ortaya çıkarabilmektedir, bu sebeple yapılan deneysel çalışmalar, zaman ve maddi kaybı en düşük seviyeye indirmek için hali hazırda kullanılan kompozit malzemelerin özelliklerinin kendi içinde iyileştirilmesi ve sorunlarının giderilmesi verimli bir seçenek olabilir.

20. yüzyıldan itibaren özellikle malzeme biliminde büyük bir ilerleme kat edilmiştir ve insanoğlunun yaşam standardı hayal edemeyeceği derecede farklılaşmıştır. Bilgisayarlar ve internetin ortaya koyduğu birçok global değişim bunlardan en önemlileri olarak görülebilir. Bilim dünyasındaki bu hızlı ilerleme kuantum mekaniğinde sağlanan gelişim ve başarının

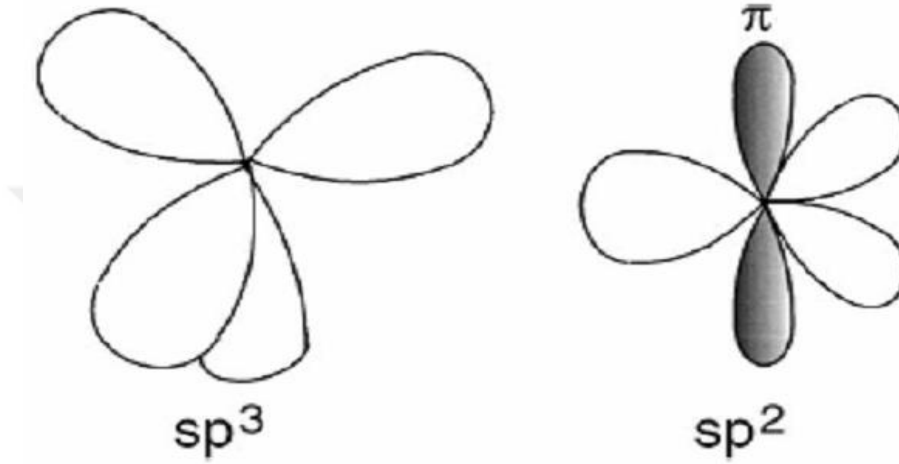
bir sonucu olarak da görülebilir, çünkü bu bilim dalı sayesinde maddenin fiziksel ve kimyasal yapısı daha detaylı olarak yorumlanmış dolayısıyla bir çok maddenin nerede ve nasıl kullanılacağı hakkında daha faydalı bilgiler edinilmiştir. Bu durum sayesinde insanoğlunun yaşamını kolaylaştıran ve mühendislik dünyasının sorunlarını gideren çok farklı ve üstün özellikte malzemeler üretilebilmiştir [1]. Günümüz bilim ve teknolojisinin üzerinde yoğunlaştığı en önemli malzemelerden biri de nanoteknolojinin uygulama alanı olan nanomalzemelerdir. Nanoteknoloji; atomların ve moleküllerin en küçük boyutsal birimlerini tanımlamak ve maddeyi atomik boyutu ile kontrol edebilme maksadıyla kullanılmaktadır. Bu teknoloji, nano boyutta parçacık kullanılarak yeni materyaller keşfetmeyi ve mevcut malzemelerin moleküler yapısını değiştirip geliştirerek yeni nesil malzemeler meydana getirme çalışmalarını ihtiva etmektedir. Eğer doğadaki atomik dizilim yapay olarak uygulanabilir ya da kopyalanabilirse atomlar hareket ettirilebilir ve böylece birçok farklı madde elde etmek ve geliştirmek mümkün olabilir. Bu düşünce günümüzde nanoteknolojiye olan ilgiyi artırmakla beraber bu alandaki deneysel ve teorik çalışmaları da hızlandırmaktadır. Nanoteknoloji yeniliğe açık bir alan olması ve uygulama konusu olarak çok geniş bir alana sahip olması sebebiyle, birçok bilim ve mühendislik dalına yenilik getirip genişlemeye devam etmektedir. Günümüzde fizik, kimya, biyoloji, bilgisayar, malzeme bilimi, havacılık, elektronik gibi bir çok branşta kullanımının yanında, tıp alanında da oldukça başarılı ve insanoğlunun sağlık sorunları için yeni gelişmelere imkan sağlamaya başlamıştır.

Nanoteknoloji, 1-100 nm boyutlarında üretilen malzemelerin mekanik ve elektronik açıdan geliştirilmesini hedefler. Nanoteknoloji başka bir deyişle nanoboyutlu malzemelerin dizaynı, karakterizasyonu, üretimi ve nanoyapıların kullanılabilirliğini konu almaktadır. En çok ilgiyi çeken nanomalzemeler ise elektronik ve mekanik açıdan üstün özelliklere sahip grafen ve karbon nanotüpleridir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Karbon

Karbon, periyodik tablodaki dikkat çekici elementlerden birisidir. Karbon atomu $1s^2 2s^2 2p^2$ elektron dizilişine sahip olmasından dolayı grafit, elmas vb. allotropları bulunmaktadır [2]. Şekil 2.1.' de sp^2 ve sp^3 şeklindeki hibritleşmeler gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Hibritleşme şekilleri [3]

sp^3 tarzı (elmas) hibritleşmesinde karbon atomunun 4 valans elektronu tetrahedral olarak kuvvetli σ bağları yapmaktadır. sp^2 tarzı (grafit) hibritleşmesinde ise 4 valans elektronundan üç tanesi kuvvetli σ bağları, diğer valans elektronu ise düzlemler arası zayıf π bağı oluşturmaktadır [3]. Karbon esaslı malzemeler yüksek sertlik, ileri seviyede termal iletkenlik, yüksek korozyona ve aşınmaya dayanım gibi üstün özelliklere sahip olmaları nedeniyle birçok uygulama alanında kullanılabilmektedir [4].

Tablo 2.1. Karbonun özellikleri [5]

Atom Numarası	6
Element Serisi	Ametaller
Grup, periyot, blok	14, 2, p
Görünüş	Siyah (Grafite), Renksiz (Elmas)
Atom ağırlığı	12,0107 g/mol
Elektron dizilimi	1 s ² 2 s ² 2p ²
Yoğunluk	2,267 g/cm ³
Ergime noktası	4027-4427 °C
Kaynama noktası	4827 °C
Ergime ısısı	100 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	120 kJ/mol
Isı kapasitesi	8,517 (Grafite), 6,115 (Elmas) (25°C) J/ mol K

2.2. Karbon Esaslı Nanoyapılar

Karbon elementi tüm canlıların temel yapı taşı olarak bilinir; bünyesinde karbon elementi muhteva etmeyen hiçbir canlı varlık yoktur. Nanoteknoloji çağının ortaya çıkmasında en önemli görevi üstlenen karbon nanoyapılar nanomakinelerin ve nanorobotların vazgeçilmez unsurları olacaktır. Karbon nanoyapılar, bu çeşit nanosistemlerin üretilmesinde şimdilik tek aday durumundadır. Nanoteknolojide en önemli iki başlık; uygun malzeme ve onu işleyip geliştirebilecek mekanik ve teorik düzenektir. Karbon, bu bakış açısından da şimdilik rakipsiz bir element olarak görünmektedir.

Karbon, üç boyutlu (3B) yarıiletken elmas yapıdan, iki boyutlu (2B) yarımetalik grafite, bir boyutlu (1B) iletken ve yarıiletken nanotüplere ve sıfır boyutlu (0B) nanotoplara kadar çeşitli kararlı yapılara ve birçok ilginç karakteristiğe sahip mükemmel bir elementtir. Karbonun 1B ve 0B yapıları, nanometre boyutunda olduklarından dolayı, bu sistemlere nanotüpler ve nanotoplar denir, karbon nanoyapıların esasını toplar ve tüpler oluşturur.

Karbon esasından meydana gelen makroskobik boyutlardaki malzemeler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

Elmas: Karbonun çok iyi bilinen kristal yapısıdır. Atomları birbirleri ile sp^3 şeklinde bağ yapar. Tabiatta doğal olarak bulunduğu gibi laboratuvar da tek kristal yapılı olarak üretilmektedir. Yüksek sertliğe sahip bir yapıda olması en önemli özelliğidir.

Grafit: Grafit yapısında (grafit plakalarda) karbon atomları birbirleri ile sp^2 şeklinde bağlanmaktadır. Grafit tabii olarak bulunmakla beraber, elmas gibi laboratuvar da tek kristal olarak üretilir, buna "kish" grafit adı verilir.

Karbon fiberler: Grafit özellikli, içi dolu silindirik şekilde ve farklı kesit yapısı ve boyutları olan bu malzemeler çok sağlam olmaları sebebiyle yüksek mekanik özelliklere sahiptir.

Camsı karbon: Daha ziyade polimerimsi ve/veya gözenekli (süngerimsi) yapılara sahip olan bu malzemeler üretim proseslerine göre değişik özellikler gösteren, genellikle yüksek sertliğe sahip bir malzemedir. Gözenekli yapılarda yüzey alanları geniş olup, açık başlı karbon atomlarının miktarı fazla olur.

Siyah karbon: Hidrokarbonlardan hidrojenin uzaklaştırılması yolu ile elde edilen karbon topaklarına bu isim verilmektedir. Üretim şartlarına göre farklı şekilde adlandırılmakla beraber, sanayideki bazı malzemelerin mekanik, elektrik ve optik özelliklerini düzenlemek ve geliştirmek için yapı malzemesi olarak da kullanılır.

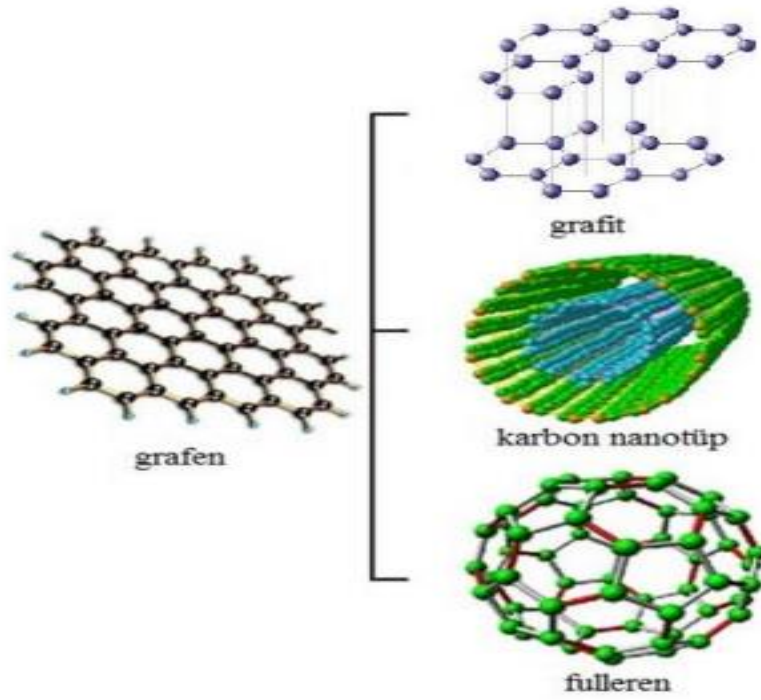
Karbin ve karbolitler: Zincir veya polimer şekline sahip bu yapılar genellikle hızlı soğutma işlemlerinin ardından oluşturulur, kristal yapıda da oluşan karbinler, sert bir yapıya sahiptirler.

Amorf karbon: Genellikle uzun mesafelerde düzensiz yapıya sahip, bazen kısa mesafeli bölgelerde düzenli olabilen, genellikle düzensiz yapıda olan karbon malzemedir. Hazırlanış koşullarına göre fiziksel özellikleri farklılık gösterebilir. Amorf yapıda, atomlar birbirlerine (% 90) sp^3 ve (% 10) sp^2 şeklinde bağlanır.

Sıvı karbon: Elmas, grafit veya başka bir yapıdan eritme yöntemiyle üretilen (4450 K), metalik özelliğe sahip bir maddedir.

Karbon, elmas ve grafit gibi kristal yapılarından ayrıca, yukarıdaki sınıflamadan farklı olarak, sınırlı boyutlarda (1B ve 0B, nanometre derecesinde) sağlam yapılara da sahip

olması nedeniyle nadir bir elementtir. Karbonun nanoyapılı formları top, t p, çubuk ve halka şeklinde sınıflandırılır. Karbonun bu özelliklere sahip olması son on be  yıldır bilinmekle beraber, bu konularda hem deneysel olarak hem de teorik açıdan üzerinde en fazla çalışma yapılan malzemelerden biri olma niteliğini hala korumaktadır [6].



Şekil 2.2. Karbon esaslı nano yapılar [7]

Tablo 2.2. Nano yapıların fiziksel özellikleri [8]

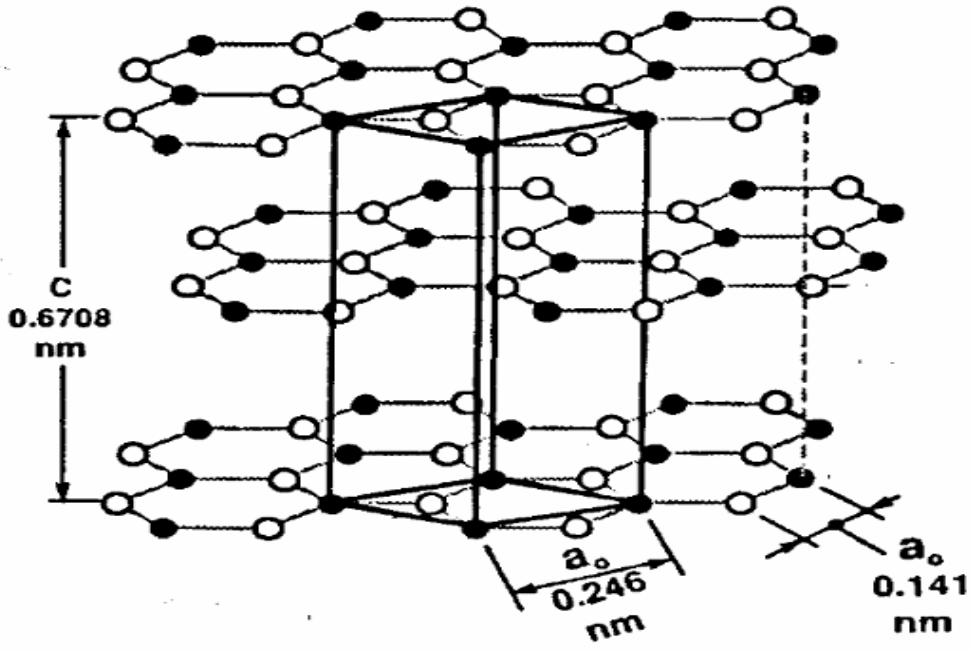
Boyut	0B	1B	2B	3B
�zomer	C60 nanotop	nanotüp karbin	grafit fiber	elmas amorft
Ba� �ekli	sp^2	$sp^2(sp^1)$	sp^2	sp^3
Yoğunluk (gr/cm ³)	1.72	1.2 - 2.0 2.68 - 3.13	2.26 2	3.515 2 - 3
Ba� uzunluğu (A)	1.40 (C=C) 1.46 (C-C)	1.44 (C=C)	1.42 (C=C) 1.44 (C=C)	1.54 (C-C)
Elektronik �zellik	yaniletken $E_g = 1.9$ eV	metal veya yaniletken	yarımetal (metallimsi)	yalıtkan $E_g = 5.47$ eV

Tablo 2.3. Bazı karbon allotroplarının fiziksel özellikleri [7]

Karbon Allotropları	Grafit	Elmas	Fulleren (C ₆₀)	Karbon nanotüp	Grafen
Hibrit Şekli	sp ²	sp ³	Çoğunlukla sp ²	Çoğunlukla sp ²	sp ²
Kristal Sistemi	Hekzagonal	Oktahedral	Tetragonal	İkosahedral	Hekzagonal
Boyut	Üç	Üç	Sıfır	Bir	İki
Yüzey Alanı (m ² g ⁻¹)	~10-20	20-160	80-90	~1300	~1500
Yoğunluk(gcm ⁻³)	2,09-2,23	3,5-3,53	1,72	>1	>1
Termal İletkenlik (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	1500-2000, 5-10	900-2320	0,4	3500	4840-5300
Sertlik	Yüksek	Ultra yüksek	Yüksek	Yüksek	En yüksek
Elektronik Özellikleri	Elektriksel iletken	Yalıtkan, yarıiletken	Yalıtkan	Metalik ve yarı-iletken	Yarı-metal,
Elektriksel İletkenlik (Scm ⁻¹)	Anisotropik 2,3.10 ⁴	–	10 ⁻¹⁰	Yapıya bağlı	2000
Esneklik	Elastik olmayan esnek	–	Elastik	Elastik esnek	Elastik esnek
Optiksel Özellikleri	Tek eksenli	İzotropik	Doğrusal olmayan optik cevap	Yapıya bağlı özellikler	%97,7 optiksel geçirgenlik

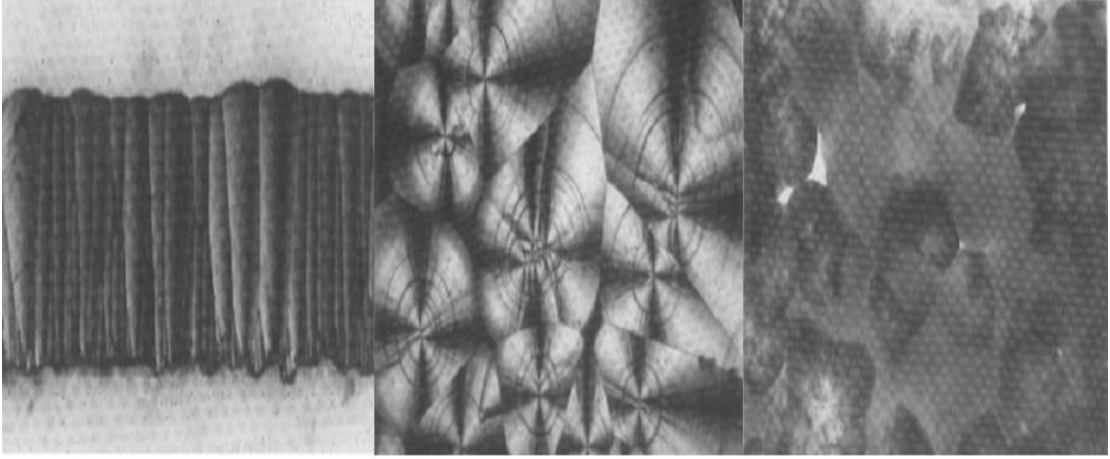
2.2.1. Grafit

Bütün karbon atomları kendisine komşu olan diğer üç karbon atomuyla kovalent bağ yapısıyla bağlanır; bu duruma üçlü döngü koordinasyonu denir ve sp² ifadesiyle gösterilmektedir. Şekil 2.3.' de gösterildiği gibi yapıdaki bir karbon atomu kendisine komşu olan üç komşu karbon atomuyla kuvvetli kovalent bağ yapıyor olmasıyla beraber düzlemler arasında ise dördüncü valans elektronu kendisine komşu olan yan düzlemde yer alan elektronla zayıf metalik bağ yaparak bağlanmaktadır. Bu şekilde farklı bir yapıya sahip olması sayesinde, hem kristal sistemde hem de özelliklerde anizotropi görülmektedir [2].



Şekil 2.3. Grafitin yapısı [2]

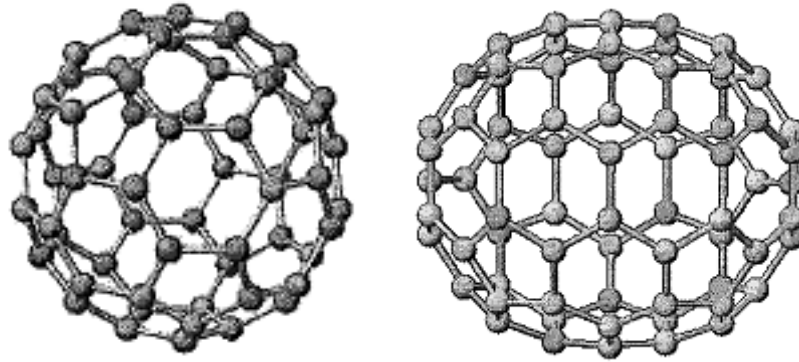
Yapısında yüksek oranda refrakter malzeme olma özelliği taşıyan grafit, yüksek sıcaklığa dayanıklı olup termal şoktan etkilenmez. Oksijenin bulunmadığı birçok kimyasal ortamda direnci oldukça fazladır. Grafitin meydana gelmesi oldukça basit bir sistemde olup hidrokarbon gazının malzeme yapısından uzaklaşması temeline dayanır. Grafen üretiminde en fazla kullanılan hidrokarbon gazı CH_4 olup, 1100°C üzerindeki sıcaklıklarda ayrışır. Bununla birlikte, asetilen ve etilenin daha düşük sıcaklıklarda, propilenin ise yüksek sıcaklıklarda ($1000\text{-}1400^\circ\text{C}$) ve düşük basınç ortamında ayrışmasıyla da grafit elde edilmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak üretilen grafitin yapısı Şekil 2.4.'de gösterildiği gibi kolonsal, tabakalı, izotropik formlarda olabilir. Film yapılarının uniform özellikte olması basınç, karbon/hidrojen oranına ve sıcaklığa bağlıdır [2].



Şekil 2.4. Grafitin mikroyapıları [8]

2.2.2. Fulleren

1985 yılında Richard Smalley tarafından bulunan fullerenlerinin (C₆₀) altmış adet karbon atomunun beşgen ve altıgen atom bağlarından meydana gelen ve şekil olarak futbol topuna benzeyen bir formu vardır. Karbon atomları sp² dizilişine sahiptirler, fakat grafit yapısında olduğu gibi atomların sıralanışı yüzeyde değildir. C₆₀ geometrisinde mevcut olan sp² bağlarının gerginliği C₆₀ için yeni özellikler meydana getirmesini sağlamaktadır. Grafit malzemesi yarı metalik özellik gösterirken C₆₀ yarı iletkenlik özelliğine sahiptir. Fullerenin yapısı Şekil 2.5.'de verilmiştir.



Şekil 2.5. C₆₀ molekülünün sembolik bağ yapısı [9]

Fullerenler, karbon atomlarının oluşturduğu kapalı kafes yapısına sahip moleküllerdir. Fulleren kafes yapısında her bir atomun üç yakın komşu atomu mevcuttur.

Karbon sayısı n ile ifade edilirse $3n/2$ tane bağ, 12'si beşgen ve diğerleri altıgendendir olmak üzere toplam $n/2+2$ tane beşgen ve altıgen, molekül düzeyini meydana getirmektedir. Sadece 12 beşgenden oluşan C₂₀, fullerenlerin en küçük elemanı olma özelliğine sahiptir. Fulleren moleküllerinde karbon atomları birbirlerine kuvvetli σ ve π bağları ile, kristal içerisinde mevcut olan fulleren molekülleriyle birbirlerine zayıf Van Der Waals bağlarıyla bağlanmıştır [9].

Fulleren kristalleri fulleren moleküllerine nazaran yapısal farklılık göstermektedir. C₆₀ saf kristali yüzey merkezli kübik yapıda (YMK) iken C₇₀ kristali hekzagonal sıkı paket yapısına sahip olabilmektedir. Fullerenlerin meydana getirdiği bu kristal yapılar fullerit olarak adlandırılmaktadır.

Fullerenler genel olarak katkısız ve katkılı fullerenler olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

2.2.2.1. Katkısız Fullerenler

Yapısında sadece karbon elementi ihtiva eden fullerenler bu gruba dahil edilirler. En fazla meydana getirilen katkısız fullerenler C₆₀ ve C₇₀' tir. Bu sebeple üzerinde en çok çalışma yapılan fulleren molekülleridir. Kratschmer tarafından ilk defa yüksek miktarlarda üretilmelerinden hemen sonra neredeyse bütün fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri belirlenmiştir. C₆₀ molekülü, fullerenler arasında en kararlı yapıya sahip olanıdır, bu molekül 12 beşgen ve 20 altıgen bulundurmaktadır. Her bir beşgen yapının etrafı altıgenler ile her bir altıgende 3 beşgen ve 3 altıgen ile çevrelenmiştir. Beşgenlerin yapıların birbirlerinden ayrılmış olduğu en küçük fulleren molekülüdür.

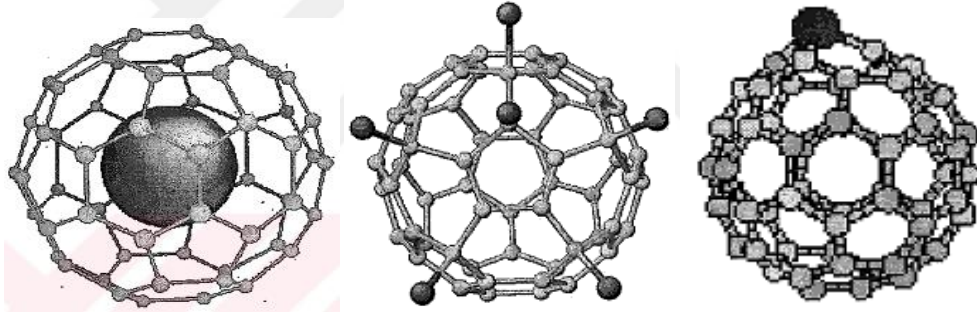
Her bir karbon atomu bir tanesi çift olmak üzere 3 bağa sahiptir. Yapıdaki çift bağların uzunluğu 1.39 Å'dır. C₆₀ molekülü 30 adet çift 60 adet tek bağdan oluşan toplam 90 bağa sahiptir. C₆₀ hidrostatik basınca maruz kaldığında yüksek sıkıştırılabilirlik özelliğine sahiptir. Bu özelliğiyle, grafitin altıgen moleküllerine dik doğrultudaki sıkışabilirlik özelliğine benzemektedir. 20 Gp basınç değerine kadar C₆₀ kristalinin yapısında herhangi bir faz geçişine rastlanmamıştır. Molekül kafeslerinin birbirlerine temas etmeleri durumunda, kristalin sıkıştırılabilirliği de azalmaktadır [9].

2.2.2.2. Katkılı Fullerenler

Molekül yapısında veya kristal örgüde, sadece karbon değil başka elementlerinde atomlarını muhteva eden fullerenler bu grupta incelenmektedir. Katkı atomları, kristal örgü yapısında, fulleren molekülüne dışarıdan bağlanmış, molekül yapısına girmiş ya da molekül kafesinin içerisine yerleşmiş olabilir.

Katkılı fullerenlerin özellikleri, katkılanma formuna ve katkı elementinin çeşidine göre farklılık göstermektedir. C₆₀ kristali yalıtkanlık özelliğine sahipken, bu yapı alkali metal atomlarıyla katkılıandığı taktirde iletkenlik özelliğine sahip olmakta, potasyum (K) atomu ile katkılıandığı zaman ise süper iletkenlik özelliğine sahip olabilmektedir.

Molekül yapısı içerisinde farklı atom çeşitleri bulunduran fullerenler, yabancı atomun molekül içerisinde bulunduğu yere göre endohedral fullerenler, ekzohedral fullerenler ve hetero fullerenler olarak üç farklı şekilde gruplandırılmaktadır [9].



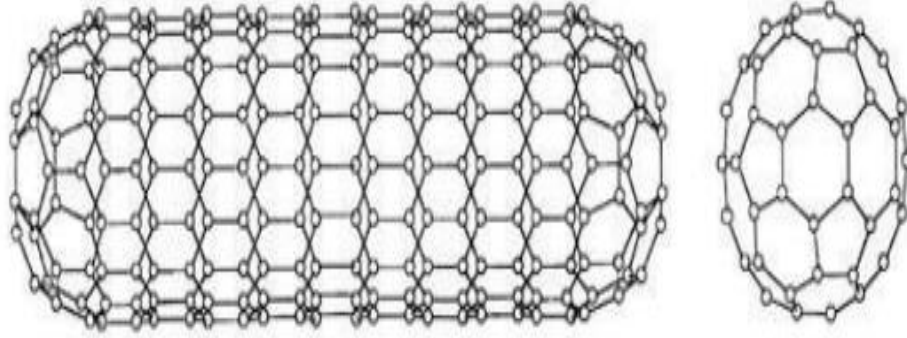
Şekil 2.6. Endohedral, Ekzohedral, Hetero fulleren [9]

2.2.3. Karbon Nanotüp

Karbon nanotüpler, 1991 yılında NEC çalışanı Sumio Iijima tarafından, ark buharlaştırma yöntemiyle fulleren sentezinde katot üzerinde toplanan maddeler üzerinde inceleme yaparken keşfedilmiştir [10].

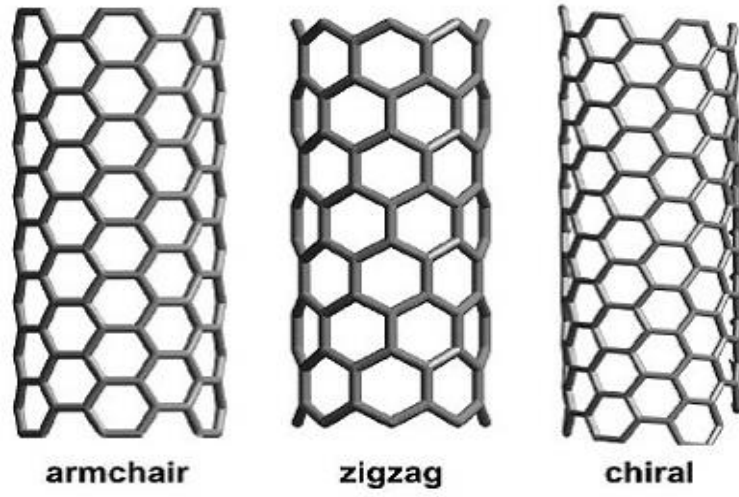
Karbon nanotüpler, nanometre boyutundaki çaplara sahip, karbon atomlarından oluşturulmuş tüp şeklindeki nano malzemelerdir. Karbon nanotüpler farklı uzunlukta, kalınlıkta, çok katmanlı ve spiral şeklinde pek çok farklı yapıya sahiptirler. Tek bir grafit düzleminin silindir şeklinde kıvrılmasıyla oluşan ve 1-5 nm çapa sahip tek duvarlı karbon karbon nanotüpler (TDKNT) ve ortak eksene sahip nano tüplerin bir araya gelmesiyle oluşan iç çap uzunluğu: 1,5-15 nm ve dış çap uzunluğu: 2,5-30 nm olan çok duvarlı karbon

nanotüpler (ÇDKNT), bu yapıların çeşitleridir. Aynı grafit katmanlarından oluşsalar bile elektriksel özellikleri, bu yapıların geometrilerine göre farklı değerler verebilir ayrıca metal ve yarı iletken olabilirler [5].

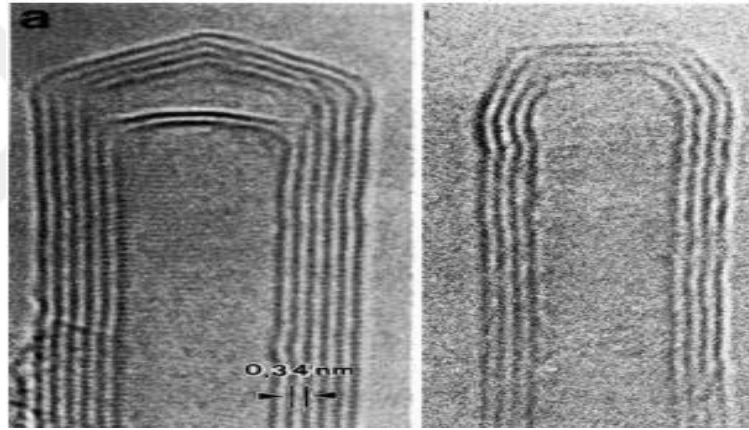


Şekil 2.7. Karbon nanotüpün kafes yapısı [11]

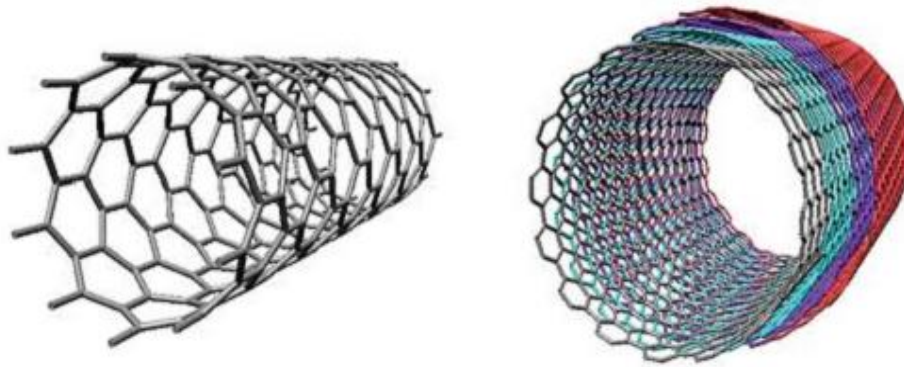
İç içe geçmiş karbon nano tüplerde (çok duvarlı tüplerde) iki tüp duvarı arasındaki mesafe, genel olarak nano tüpün kendisini oluşturan karbon atomları arasındaki bağ mesafesinden daha fazladır. Eğer iç içe geçmiş bu tüp yapılarında, tüplerin duvarları arasındaki mesafe, karbon atomlarının birbirleriyle duvarlar arası bağ yapmalarına imkan verecek kadar kısaysa (0,15 nm), karbon atomları birbirleriyle (sp^3 gibi) bağlanır ve bu durumda her bir karbon atomunun dört bağlı komşusu meydana gelir. Bu şekilde oluşan çok duvarlı karbon nano tüp yapısına “karbon nanoçubuk” adı verilir, çünkü tüp duvarları arasında ki boşluk hacmi azalmıştır. Çubuklar içi tamamen boş veya içi kısmen dolu tüp yapılardan meydana gelir, bu durum tüp duvarları arasındaki mesafeye göre değişebilir. Bu yapıların elastiklik özelliği, tüplere göre daha düşüktür, ayrıca çubuksu yapılarından dolayı tek duvarlı tüplerden daha değişik mekanik ve elektronik özellikler sergilerler. Karbon nano tüplerin uç kısımlarının birleşmesiyle karbon nanohalkalar da oluşabilmektedir, bu yapılar ortası boş halka ("toroid") şeklinde meydana gelirler. Karbon nanohalkalara ait incelemeler şimdilik yalnızca teorik düzeydedir fakat, deneysel ortamda da yakın zamanda üretilebileceklerine kesin gözüyle bakılmaktadır. Halkaların iç ve dış çap uzunlukları değiştirilerek çeşitli halka modelleri meydana getirmek mümkündür. Farklı boyutlara sahip halkaların, farklı mekanik özellikler ortaya koyması beklenmektedir. Karbon nano tüpler birbirleri etrafına spiral şeklinde sarmarak, daha farklı özelliklere sahip helezonik yapılar da meydana getirebilirler [5].



Şekil 2.8. Tek duvarlı nanotüp [12]



Şekil 2.9. Çok duvarlı nanotüp [11]



Şekil 2.10. Tek katmanlı ve çok katmanlı nanotüpler [12]

2.2.3.1. Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri

Karbon nanotüpler üstün fiziksel özellikleri ile araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Ağırılıkça çelikten çok daha hafif olmalarına rağmen çelikten 10 ve 100 kat aralığında daha kuvvetli yapılarıyla şu anda bilinen en güçlü fiberlerdir. Karbon nanotüp, bu üstün özelliğini kafes yapısını bir arada tutan, karbon atomları arasındaki kuvvetli bağlarından elde etmektedir. Her bir karbon atomu en güçlü bağ yapısı olan kovalent bağ ile diğer üç komşu karbon atomuna bağlanır. Küçük çap uzunluğuna sahip karbon nanotüpler, geleneksel mikron boyutlu grafit fiberlere oranla daha üstün mekanik özellikler barındırırlar. Nanotüplerin en dikkat çekici tarafı, farklı üstün özellikleri aynı anda sağlayarak; yüksek esneklik, yüksek mukavemet ve yüksek sertliği bünyesinde bir araya getirmesidir.

Üstün mekaniksel özellikleri ve potansiyel uygulamalarından kaynaklı olarak, karbon nanotüpler araştırma ve deneylerde büyük bir yoğunlukla kullanılmaktadır. Nanodışlı, nanoprobe elektron dağıtıcı gibi uygulamalarının yanında üstün mekanik özellikleri sayesinde dolgu malzemesi olarak da nanoteknoloji alanında daha fazla yenilik vaat etmektedir. Bu duruma, kompozit dünyasında karbon nanotüplerin, polimerlere takviye elemanı olarak kullanılması örnek teşkil eder.

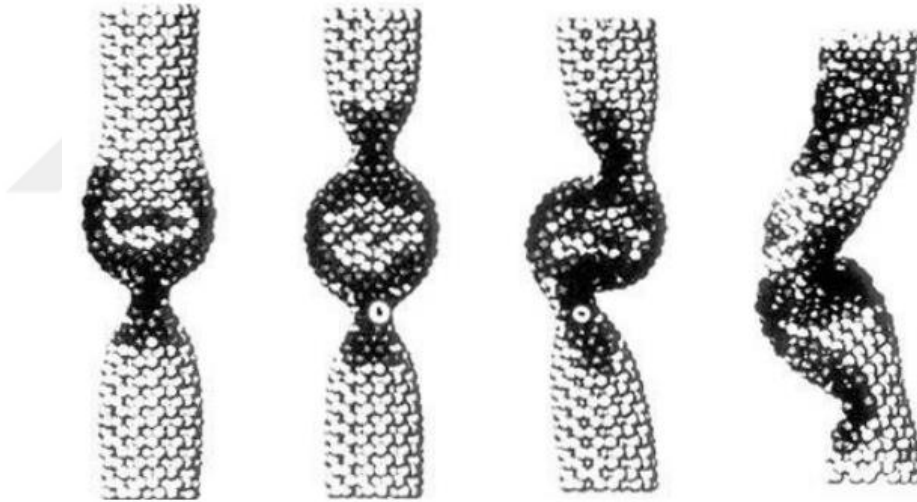
Henüz hiçbir malzemenin sergileyemediği derecede bir gerilme kuvveti sağlayabilir. Bilim insanları, çok duvarlı nanotüpün sahip olduğu gerilme kuvveti değerinin çelikten yaklaşık olarak 100 kat daha büyük olduğunu saptamışlardır. Tablo 2.4.'de çeşitli mekanik özellikler kıyaslanarak karbon nanotüpün Young modülü, gerilme kuvveti ve yoğunluğunun; grafit, çelik ve epoksi ile karşılaştırılması gösterilmiştir [5].

Tablo 2.4. Karbon nanotüpün young modülü, gerilme kuvveti ve yoğunluğu [5]

Malzeme	Young Modülü (GPa)	Gerilme Kuvveti (GPa)	Yoğunluk (g/cm ³)
ÇDNT	1200	150	2.6
TDNT	1054	75	1.3
TDNT Yığını	563	150	1.3
Grafit	350	2.5	2.6
Çelik	208	0.4	7.8
Epoksi	3.5	0.005	0.6

Karbon nanotüplerin elastisite değerleri Young Modülü ile hesaplanır. ÇDKNT 'lerin elastikiyet değerleri, geçirmeli elektron mikroskopuyla yaklaşık olarak 1 Tpa hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değer, çelik malzemesinin sahip olduğu elastikiyet değerine oranla 5 kat daha büyüktür. Yapılan araştırma ve deneyler neticesinde, çok duvarlı karbon nanotüp yapılarının sahip oldukları Young Modülü değerinin, nanotüp duvarlarının düzenlilik seviyesine bağlı olarak değiştiği ispatlanmıştır. Düzensizlik değerinin yükselmesine ters orantılı olarak Young Modülü değerinde azalma gözlemlenir.

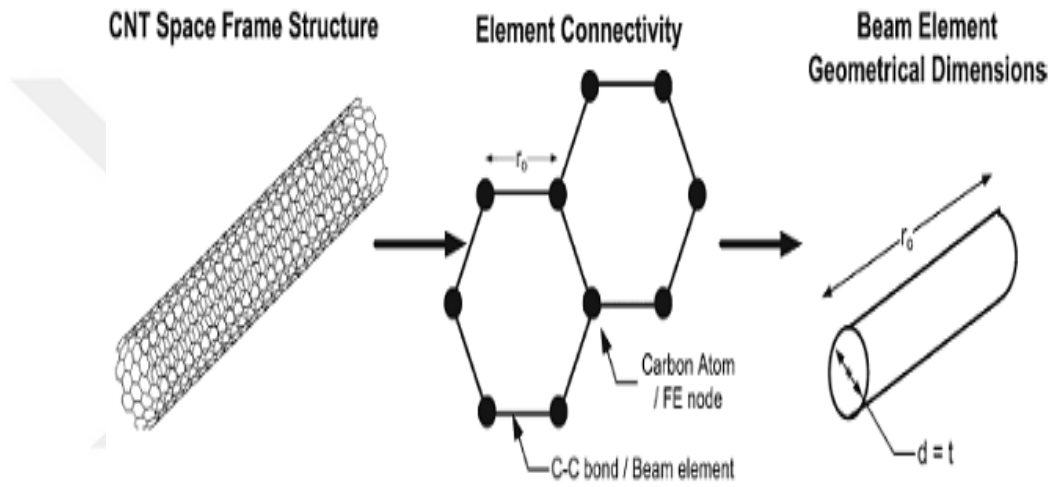
Nanotüpler, fiziksel kuvvet veya darbe uygulanması durumunda hasara karşı yüksek mukavemet gösterirler. Nanotüpün iki ucu üzerine basınç uygulanması, burkulma ve eğilmelere sebep olabilir ancak bu uçlarda hasar meydana gelmez. Nanotüpün uç kısımlarına uygulanan bu kuvvet kaldırıldığı zaman, nanotüp ilk boyutunun durumuna döner. Şekil 2.11.'de gösterildiği gibi, karbon nanotüp üzerine dikey bir açıyla kuvvet uygulandığı zaman yapıda eğilme ve bükülmeler gözlemlenebilir [5].



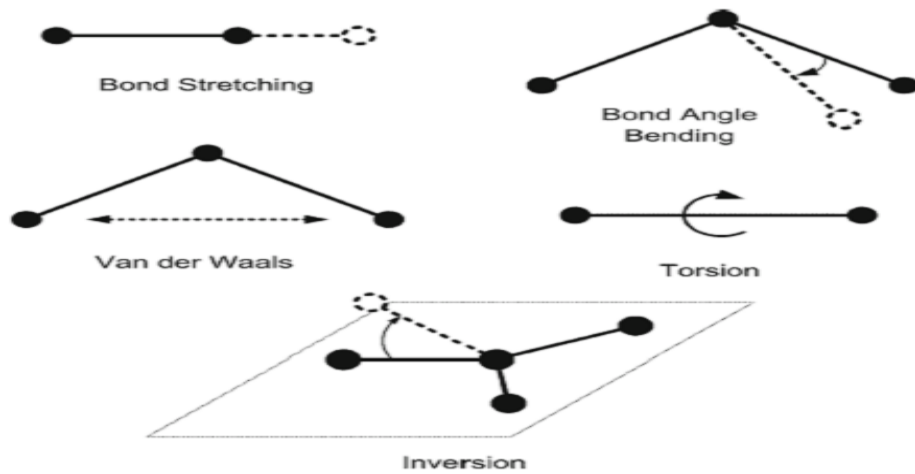
Şekil 2.11. Tek duvarlı karbon nanotüpün elastikiyeti [13]

Araştırmacılar tarafından yapılan gerek teorik gerekse deneysel ortamdaki çalışmalarda, tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nano tüplerin elastik özellikleri incelenmiştir. Deneysel ortamda yapılan ölçümlerde [14] geçirmeli elektron mikroskopuyla ÇDKNT 'ün Young modülü değeri 1.8 Tpa [15], TDKN 'ün Young modülü değeri ise 0.90-1.70 aralığındaki değişken değerlerde ölçülmüş [16], atomik kuvvet mikroskobu vasıtasıyla bulunan Young Modülü değeri ise 1.28 Tpa olarak ölçülmüştür.

Yapılan deneysel çalışma ve ölçümlerin yanında, karbon nanotüplerin elastisite özellikleri teorik teknik olarak yapılan modelleme yöntemiyle de analiz edilmiştir. Bu modelleme çeşitleri, moleküler dinamik (MD) metot ve sonlu katı modelleme metodu olarak iki başlıkta gruplandırılabilir. Moleküler dinamik (MD) metot uygulaması, makroskobik boyuttaki karbon nanotüpün atomları arasındaki kuvvet alanları ve potansiyel enerjilerine dayanan metottur. Şekil 2.12. ve 2.13.'de gösterilen moleküler dinamik metotta, karbon atomları arasındaki bağ ve potansiyel kuvvetler yapının katı modelinde temsil edilmektedir [5].



Şekil 2.12. Karbon bağlarının katı olarak temsil edilmesi [17]



Şekil 2.13. Karbon atomları arasındaki kuvvetlerin temsil edilmesi [17]

2.2.4. Grafen

Grafenin keşfedilmesiyle, o güne kadar bilinmemekte olan bir malzeme sınıfı ortaya çıkarılmıştır. Bu malzeme, grafen adını almadan önce tek tabakalı grafit olarak isimlendirilmekteydi. Grafenin 2 boyutlu kristal yapıya sahip olduğunu, 1930'da Landau ve Peierls tarafından, termodinamik yasalarına ilişkilendirilerek açıklanmıştır. 1947'de P.R Wallace grafitin band yapısını hesaplamıştır. 1957'de Linus Pauling ise grafenin elektronik yapısı ve elektriksel özelliklerini yaptığı çalışmalar ve yayınladığı makaleler sayesinde aydınlığa kavuşturmuştur.. 1980 yılından önce karbon elementinin 3 temel formu (elmas, grafit, amorf karbon) olduğu biliniyordu.

Grafen ilk olarak ortaya çıkması, ince karbon filmlerin elektriksel özelliklerinin araştırılmasıyla ilgili bir çalışmanın sonucunda karşılaşılmıştır. 2004 yılında Manchester Üniversitesinde bir grup araştırmacı, grafenin elektriksel özelliklerini incelemeye başladı. Bu ekip, grafen eldesinde basit olduğu kadar etkili bir yöntem kullandı, bu metot mekanik kopartma yöntemi olarak adlandırıldı. Bu yöntemde yapıştırıcı özellikteki bir bandın grafit üzerine yapıştırılıp aniden çekilmesi ile grafen tabakalarının grafit malzemesinden koparılmasıyla yapıldı [18]. Daha sonraki yıllarda aynı ekip, grafit tabakaları üzerinden 5 ve 10 mikron boyutlarına sahip grafen tabakaları elde etti. Bu grafen tabakalarının yüksek kristalite nitelik ve makroskobik boyutta devamlılık gösterdiği fark edildi. Uygulanan bu yöntemin basit olmasına karşın, 2 boyutlu malzemelerin veya grafenin niçin daha önceki yıllarda ve çalışmalarda keşfedilemediği anlaşılmıştır. Birinci sebep, tek tabakalar, kristal yapı içerisinde düşük miktarlarda bulunmaktaydı ve ışıktaki veya genel olarak kullanılan cam yüzeyler üzerinde görünememekteler. İkinci sebep ise 2 boyutlu malzemelerin termodinamik kararsızlıklar nedeniyle asla var olmayacağı sanılmaktayken bu çalışmalar sayesinde tek tabakalı yapıların, kristal yapılarından basit bir şekilde ayrılabilceği ispatlanmıştır [10].

2007 yılında, Princeton Üniversitesi, Northwestern Üniversitesi ve Max-Planck Enstitüsü' nün çalışmaları ile grafit oksitinin indirgenmesi yöntemiyle yüksek miktarda grafen tabakaları üretildi. 2008 yılında, basit, düşük maliyetli ve yapısındaki hataları en aza indirgenmiş olan grafen üretim yöntemleri bulundu.

İrlanda'daki Trinity Kolejinde bir grup araştırmacı, içerisinde sıvı fazda organik bileşenler ihtiva eden oksitlenmemiş grafen tabakaları üretti. Bu çalışmayla aynı zaman içinde North California Üniversitesindeki bilim insanları, sülfonik asit ile oksijen ihtiva

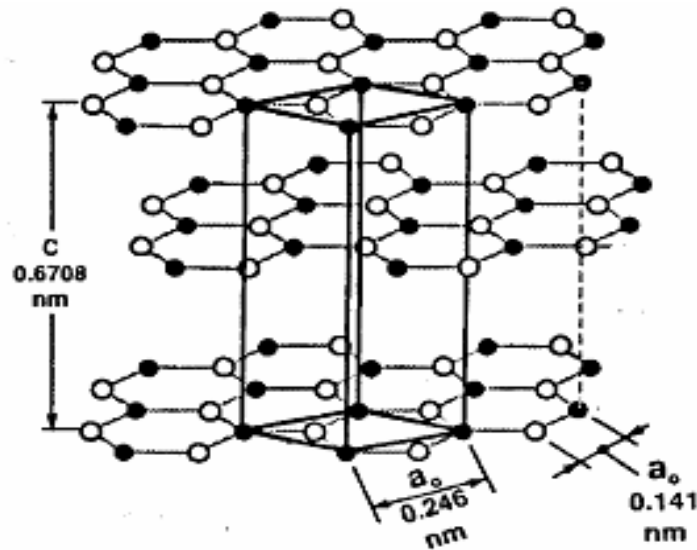
eden fonksiyonel grupların yapı içerisinde ayrıştırıldığı grafen oksit tabakaları ürettiler. Yeni üretim yöntemlerinin dışında, grafenin mekanik ve ısı özellikleri ve çeşitli kullanım alanları (transistörler, sıvı kristal aygıtlar, polimer nanobileşikler) büyük bir merakla incelenmeye devam edilmiştir.

2009 yılında, dünya genelinde grafene duyulan araştırma isteği artmış ve grafenin sentezi, karakterizasyonu, tek ve çok tabaka özellikleri ile ilgili yayınlar yapılmıştır. Grafenin yüksek elektriksel ve mekaniksel özellikleri sayesinde, güneş pilleri, ultrakapasitörler ve transistörler gibi enerji depolama aygıtlarında büyük oranda kullanılmaya başlandı. 2010'da Nobel Fizik Ödülü'nü 2 boyutlu grafen malzemesiyle ilgili yenilikler yaratan çalışmaları sayesinde Andre Geim ve Konstantin Novoselov kazanmıştır [18].

2.2.4.1. Grafenin Yapısı ve Özellikleri

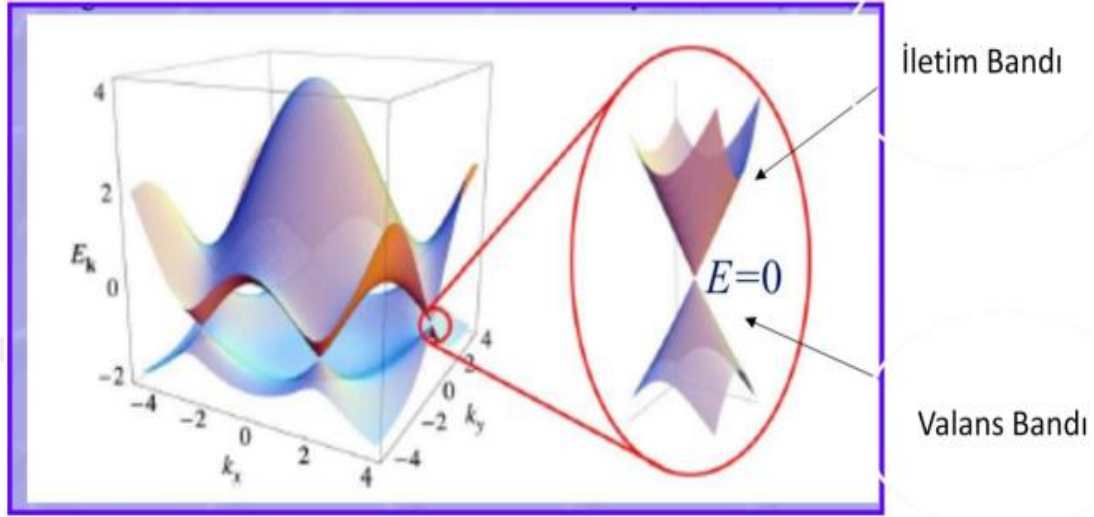
Grafen sp^2 hibritli bal peteği şeklinde ve sadece karbon elementi atomlarının oluşturduğu grafitin tek tabakalı formu olup, 2 boyutlu kristal yapıya sahiptir. Kimyasal açıdan yüksek aktiviteye sahip olmaması nedeniyle kararlı bir malzeme özelliği gösterir ve bunun yanı sıra iyi bir iletken malzemedir.

Grafende, her bir karbon atomu 3 adet komşu karbon atomuna sigma bağı ile bağlanırken, $2p_z$ orbitali ile de pi bağı kurar. p_z (π) orbitali düzeyinde mevcut olan elektronlar (yapının alt ve üstünde) yapıda delokalize bir şekilde düzlem üzerinde iletkenlik özelliği sergiler [10].



Şekil 2.14. Grafenin yapısı [2]

Grafen yapısının bal peteğine özgü şekli sebebiyle, enerji-momentum ilişkisi de birçok malzemeye göre farklılık gösterir. Enerji-momentum ilişkisindeki bu farklılık durumu grafen elektronlarının farklı mekanizmasından meydana gelmektedir. Şekil 2.15.' de grafenin band yapısı gösterilmektedir.

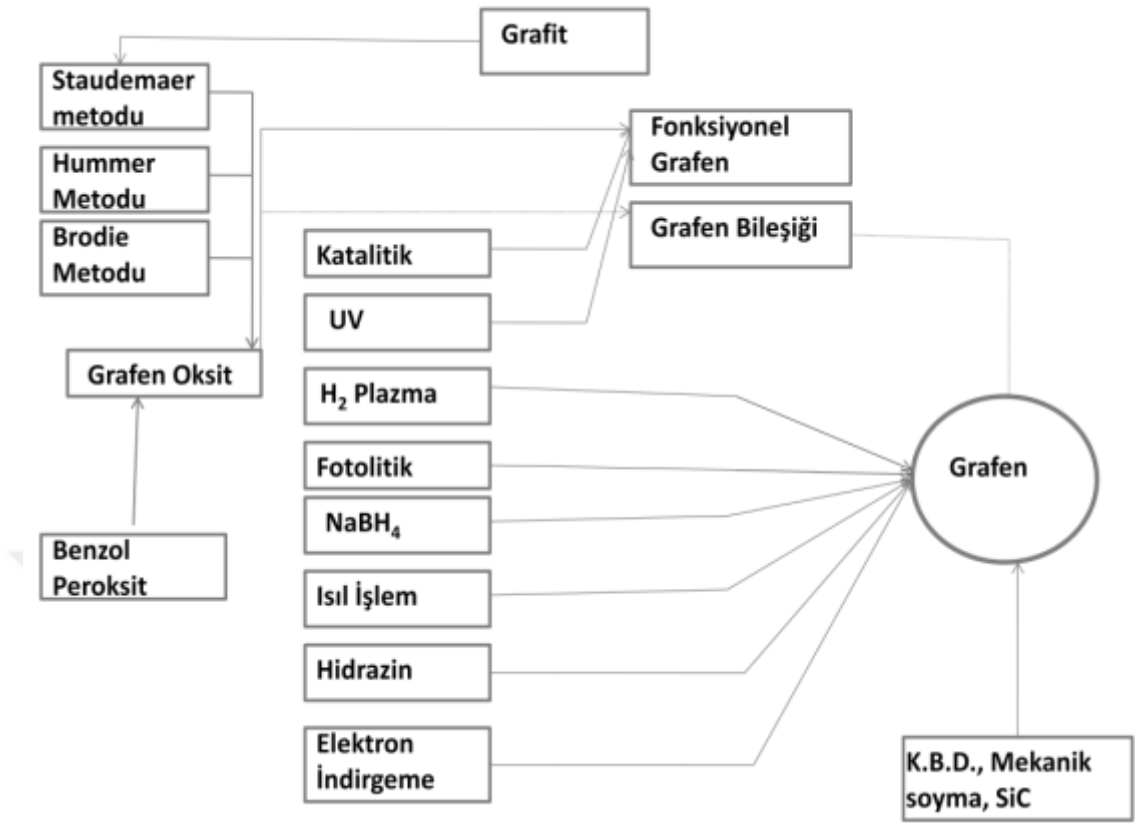


Şekil 2.15. Grafenin band yapısı [10]

Grafende yasak enerji aralığının bulunmaması nedeniyle, özellikle elektronik uygulama alanını daraltmaktadır. Bu sebepten ötürü, grafenin yasak enerji aralığına sahip olması kritik bir değer taşımaktadır. Literatürde yapılan çalışmalar da göstermektedir ki; çeşitli kimyasal katkılama işlemleri, metal kontak kullanımı, grafenin mekanik olarak gerilime maruz bırakılması ve üretim yönteminin farklılığı gibi proseslerle grafenin yasak enerji aralığı değiştirilebilmektedir [19].

2.2.4.2. Grafen Sentezi

Grafenin sentezlenme yöntemi son yıllarda dikkat çeken ve üzerinde çalışılan konulardan biridir. Kolay ve güvenilir bir şekilde grafen üretimi safhasında kullanılacak reaktif maddeler oldukça önemlidir. Grafen, hem fiziksel (basit mekanik soyma yöntemi gibi) hem de kimyasal metotlarla (Hummers Metodu gibi) yüksek kaliteye sahip bir şekilde elde edilebilmektedir. Şekil 2.16.'da grafenin sentezlenme yöntemleri şematize edilmiştir [10].



Şekil 2.16. Grafenin sentezlenme metotları [10]

2.2.4.3. Grafenin Uygulama Alanları

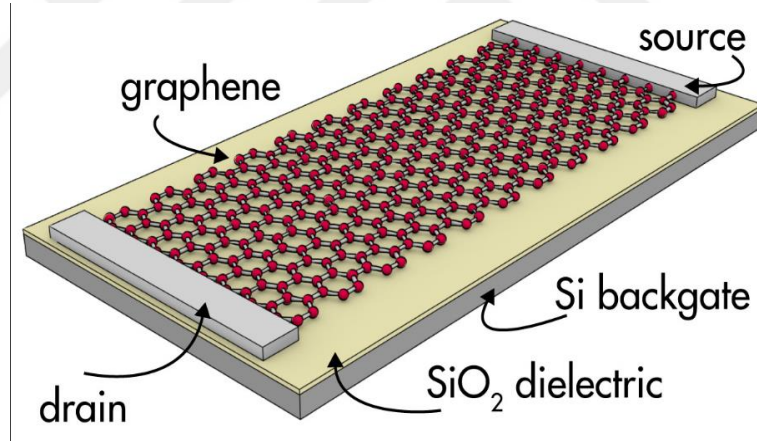
2.2.4.3.1. Gaz Sensörleri

Grafenin, nano boyutlu olması, yüksek inert yapısı, dayanıklılık özelliği ve üretim işlemlerine ayrıca zor çevre koşullarına karşı uygun olması sebebiyle tek bir gaz molekülünü bile saptayabilecek hassasiyette olması sayesinde farklı basınç altında çalışabilme kapasitesine sahip gaz sensörleri imalatında kullanılmaktadır.

Çeşitli optik sistem uygulamalarıyla buhar ya da gaz çeşitliliğinin saptanması yapılabilmektedir. İnce film tabakalarının absorpsiyonunu ölçebilen bir optik fiber vasıtasıyla gaz duyarlılığı elde edilebilmektedir. Işın malzemenin üzerinden saçılır ve ortaya çıkan dalgalar sayesinde malzemenin ışığı absorpsiyon kapasitesi ortaya çıkarılabilmektedir [20].

2.2.4.3.2. Transistörler

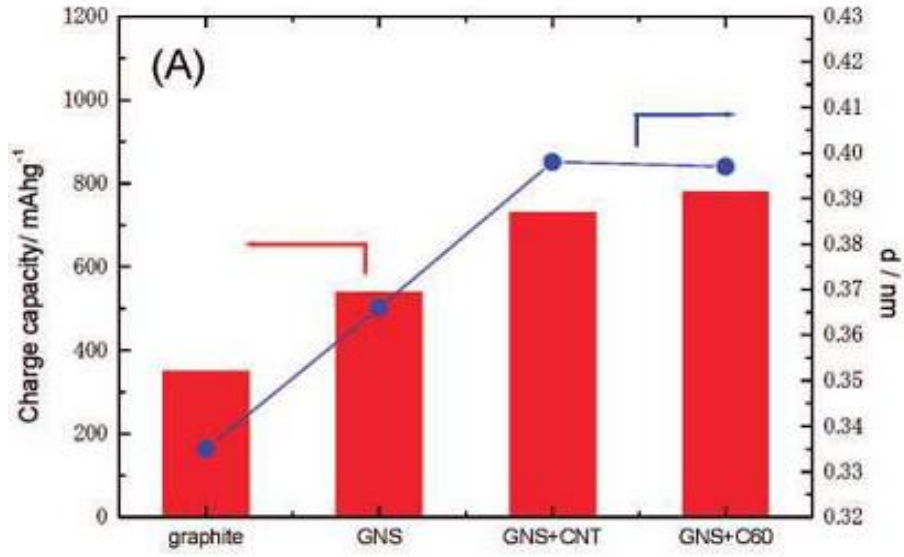
Grafen, yüksek yük taşıyabilme kabiliyetine sahip olduğu için, grafen yapısı oda sıcaklığında stabilitesini koruyabilmektedir. Enerji geçişinin kontrol edilebilmesi aracılığıyla istenilen elektronik potansiyel ve yeteneğe sahip transistörler imal edilebilmektedir. Grafenin nanoboyutu sayesinde üretilecek transistörlerinde boyutları küçültülebilmektedir. IBM şirketi grafen transistör tasarımını 2011' de gerçekleştirdi. Grafenin doğal yarıiletken özelliğinin bulunmaması nedeniyle transistör üretiminde bazı kısıtlamalar meydana gelmiştir. İmalatı yapılan transistörler, silikon bazlı diğer transistörlere kıyasla, elektronların grafen malzemesi üzerinden iletildiği esnada saçılma miktarının silikon malzemesi üzerinden tranferine kıyasla daha az miktarda elektron saçılımının olduğu gözlemlenmiştir. Bu elektron saçılımı ve kaybının silikona göre daha düşük miktarda olması sayesinde, grafen materyalinden imal edilen transistörlerin diğer materyallerden üretilen transistörlere kıyasla yaklaşık olarak iki kat daha hızlı olduğu belirlenmiştir [21].



Şekil 2.17. Grafenin transistörlerde kullanımı [22]

2.2.4.3.3. Bataryalar

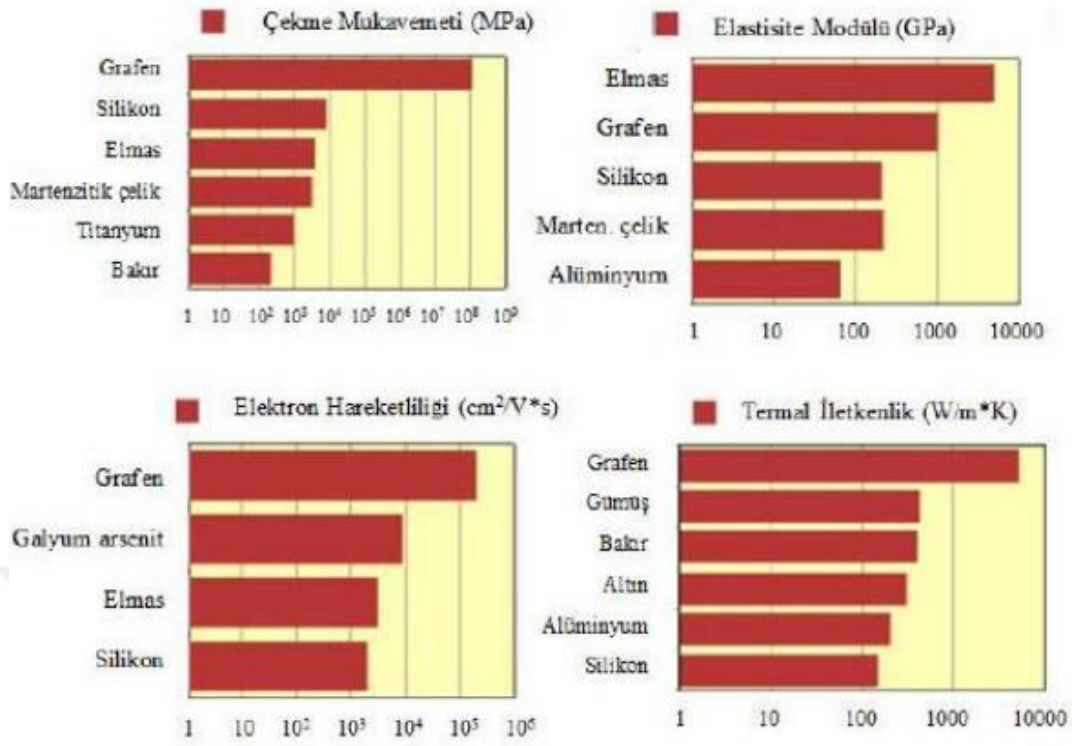
Yüksek çevrim kabiliyetine sahip bataryalarda Li iyonu anot malzemesinde tabakalanmış grafen yapısı içerisinde topotaktik reaksiyonuyla pillerde şarj ve deşarj tepkimelerini gerçekleştirebilmektedir. Grafenin nano boyutu sayesinde, Li iyonları dolum ve boşalım sırasında anot ve katot malzemelerince daha fazla iyon kapasite sağlayabilmektedir.



Şekil 2.18. Li-grafen sisteminin yük kapasitesinin artışı [22]

Yüksek yoğunluk kapasitesine sahip Lityum ikincil bataryalar (LİB) gelişen teknoloji dünyasında, elektriksel/hibrit araçların üretimi ve geliştirilmesinde, elektrik sanayisinde ve daha birçok enerji aygıtlarında kullanılmakta ve özellikleri genişletilmektedir. Lityum iyonları elektrokimyasal tepkimeyle anot-katot arası hareket eder ve grafen tabakaları arasında absorbe edilir, bu sayede Li-grafit interkalasyonu (Lİ-GIC) C_6Li bileşiği şeklinde meydana gelir.

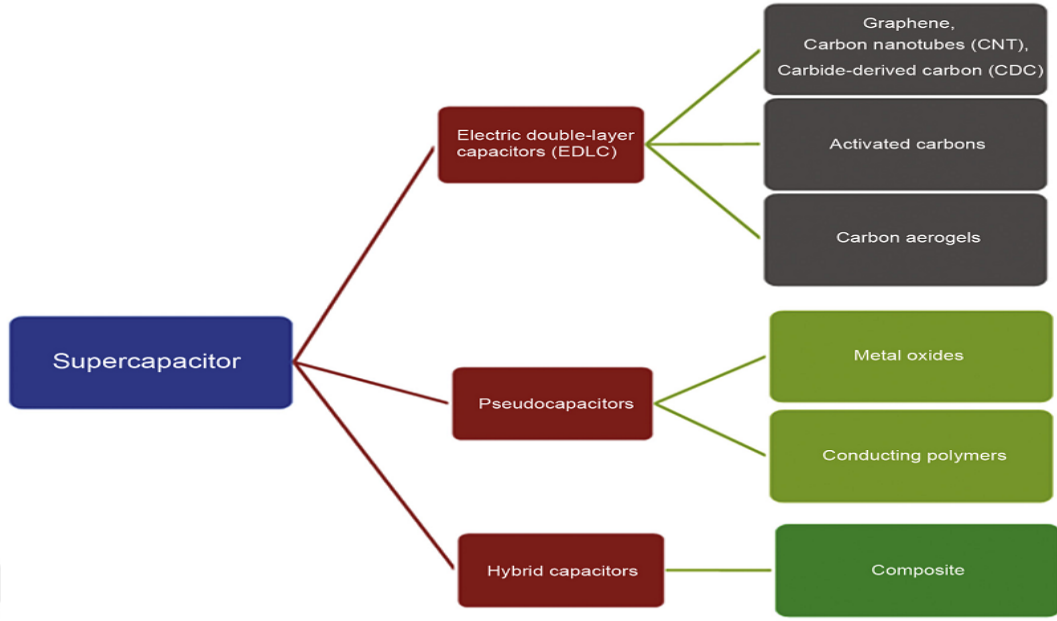
Ayrıca grafen materyali, diğer farklı metaller, alaşımlar ve çeşitli malzemelerle karşılaştırıldığında sahip olduğu üstün mekanik özellikler sayesinde birçok farklı alanda kullanılmakta ve geliştirilmektedir.



Şekil 2.19. Grafenin çeşitli özelliklerinin bazı malzemelerle karşılaştırılması [23]

2.2.4.3.4. Süperkapasitörler

Enerji ihtiyacı ve tüketimi, insanlığın varlığından beri hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu nedenle, düşük maliyetli, uzun ömürlü, sürdürülebilir ve güvenli enerji depolama aygıtları üzerindeki çalışılmalar önemli bir araştırma alanı olmuştur ve bataryalar, yakıt hücreleri (yakıt pilleri) ve geleneksel kapasitörler gibi çeşitli enerji depolama aygıtları önemli odak noktalarıdır. Bununla birlikte süper kapasitörler, yeni gerekliliklerin ortaya çıkmasında önemli rol oynamışlardır. Süper kapasitörler, yüksek güç yoğunlukları, düşük maliyetleri, yüksek kapasiteleri, uzun ömürlü ve sorunsuz prosesleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Bu özellikleri nedeniyle süper kapasitörler bataryalara alternatif olarak kullanılmaktadırlar ve bu durum dünya genelinde araştırmacıların üzerinde yoğunlaştığı bir ilgi alanı olmuştur. Karbonun çeşitli yapıları ve aktive edilmiş karbon, karbon karası, grafit tozları, camı karbon karbon nanotüp ve karbon aerogel süper kapasitörlerin geliştirilmesi için test edilmiştir. Çeşitli araştırma grupları, enerji depolama mekanizmaları ve süper kapasitörlerin üretimi alanında kapsamlı çalışmalar yapmaktadır ve birçok deneme, süperkapasitör elektrotlarının yetkin sistemleri için farklı şekilde sentezlenerek sonuçlar elde edilmiştir [24]. Süper kapasitörlerin çeşitleri ve sentezlendiği malzemeler Şekil 2.20.'de gösterilmiştir.



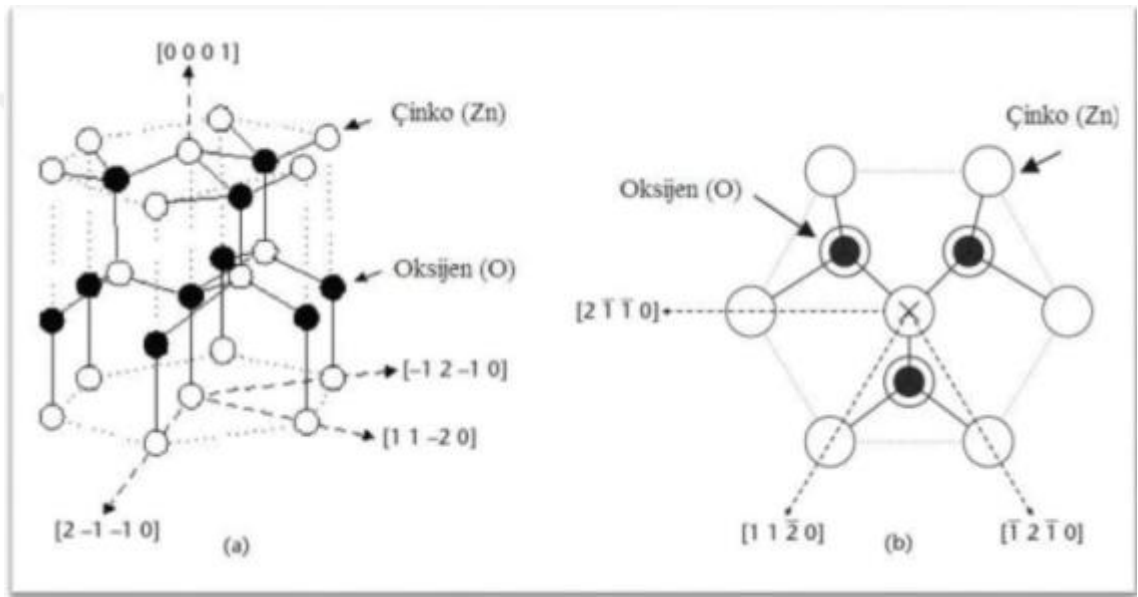
Şekil 2.20. Süper kapasitör çeşitleri ve sentezinde kullanılan elektrot malzemeleri [24]

Karbon materyalleri, geniş yüzey alanları ve farklı formlarda bulunabilmeleri nedeniyle enerji depolama sistemlerinde yüksek bir uygulama alanına sahiptirler. Son yıllarda çeşitli metal ya da metal oksit temelli nano yapılar ve karbon nano tüpler süper kapasitörlerin elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu materyaller yüksek kapasite değerleri (~ 900 F/g) gösterir ancak bu yapılar düşük kararlılıklı ve yüksek dirençlidirler[25].

Grafen çeşitli üstün özellikleri nedeniyle, enerji depolama aygıtlarının çeşitli parametrelerini geliştirmeye önemli bir aday olmuştur. Grafen yüksek şarj hareketliliği olan, karbon atomları tarafından oluşturulmuş çok ince bir tabakadır, içeriğindeki fazla sayıda karbon atomu nedeniyle karbonun diğer türevlerine oranla daha aktif bir malzemedir [26, 27].

3. ÇİNKO OKSİT (ZnO)

Çinko Oksit (ZnO) bileşiği, periyodik tablonun II B grubunda bulunan Çinko elementi (Zn) 'nin metalik bir oksit bileşiğidir. Bu metalik bileşiğin karakteristik özelliği iyonik ile yarıiletken malzeme sınırında yer alır, genel olarak n-tipi yarı-iletken özellik gösterse bile, bazı koşullar çerçevesinde p-tipi yarı iletken özelliği de gösterebilmektedir. ZnO hegzagonal (Wurtzite) veya kübik yapıda kristalleşir. Kararlı ortam şartlarında (oda şartları) hegzagonal yapı dizilimine sahipken, yüksek basınç altında kübik yapıdadır [28]. Hegzagonal kristal örgüsü ve [0001] yönlü kesiti Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.21. ZnO (würztit) a. Kristal örgüsü, b. [0001] yönlü kesiti [28]

[0001] yönünde kovalent bağlara sahipken, bu yöne dik doğrultulardaysa iyonik bağlarla bağlı ve tetrahedraller şeklindedir. Latis parametreleri $a = 0.32495$ nm ve $c = 0.52069$ nm değerindedir. 300 °K sıcaklıkta ideal sıkıpaket hegzagonal oranına sahip 1.633'e yakın a/c değeri mevcuttur. Bu oranın değeri 1.602'dir. Birim hücre konumları Zn için (0;0;0.3825) ve (0.6667; 0.3333;) a/c oranına bakıldığında çinko oksit (ZnO) 1.602 'lik bir değer ile ideal sıkı paket hegzagonal yapısına (1.633) yakındır. Birim hücre yapısında Zn (0 ; 0 ; 0.3825) ve (0.6667 ; 0.3333 ; 0.8825) konumlarında iken Oksijen (O) (0;0;0) ve (0.6667;0.3333;0,5) konumlarında yer alır. Sıkı paket (0001) düzlemleri her biri katyonik Zn ve anyonik O tipinde iki farklı alt düzlemde (A ve a) meydana gelmektedir. Bu durum sonucunda (0001) ile (000 $\bar{1}$) düzlemleri arasında dikkate değer özellik değişiklikleri fark edilmektedir. (0001) düzlemi Zn^{+2} katyonları ile sonlanırken, (000 $\bar{1}$) düzlemi -2

anyonlarıyla son bulmaktadır ve bu düzlemlerin yüksek yüzey enerjisine sahip olmalarının kaynağı ise polar özellik göstermeleridir [28].

3.1. Çinko Oksit (ZnO)' in Fiziksel Özellikleri

ZnO çeşitli önemli fiziksel özellikleri aynı anda bünyesinde barındırabilen nadir bileşiklerden biridir. Bu özellikler, Tablo 3.1.'de gösterildiği üzere piezoelektrik, yarı iletkenlik ve optik özelliklerdir.

Tablo 3.1.ZnO 'nun fiziksel özellikleri [29]

Özellikler	
Latis Sabitleri (T=300K)	
a_0	0.32469 nm
c_0	0.52069 nm
Yoğunluk	5.606 g/cm ³
Ergime Noktası	2248 K
Dielektrik Sabiti	8.66
Enerji Boşluğu	3.4 eV
Taşıyıcı Konsantrasyonu	< 10 ⁶ cm ⁻³
Uyarım (aktivasyon) enerjisi	60 meV
Etkin Elektron Kütlesi	0,24
Elektron Hareketliliği (T=300K)	200 cm ² /V.s
Etkin Boşluk Kütlesi	0.59
Boşluk Hareketliliği (T=300K)	5-50 cm ² /V.s

ZnO yarı iletken malzemesi, yapısında piezoelektrik özelliğini de taşıyan tek yarı iletken malzeme olarak da bilinir [30]. ZnO malzemesi piezoelektrik özelliğe sahip olan bir materyal olup, görünür bölgede geçirgendir. Piezoelektrik özelliğine sahip bu yarı iletken bileşiğin optoelektronik alanında ve piezoelektrik alan algılayıcılarında kullanımı da mümkündür [31].

ZnO 'nun parçacık radyasyonuna en dirençli malzeme olması, diğer önemli fiziksel özelliklerine ek olarak bünyesine üstün bir yapı özelliği de katmaktadır. Bunun yanı sıra, Çinko Oksit nano parçacıklarının sahip olduğu optik ve elektronik özellikleri, UV emisyonu kullanımı etkisiyle istenilen değere göre değiştirilebilmektedir [32].

3.2. Çinko Oksit (ZnO)' in Elektriksel Özellikleri

ZnO 'nun elektriksel özellikleri açısından incelenmesi sonucunda farklı koşullar altında farklı iletkenlik özellikleri sergilediği anlaşılmıştır. Bu sonuçlar yorumlandığında ZnO malzemesinin hem yalıtkan hem de iletken bir özelliğe sahip olduğu söylenebilir. Kristal kafes yapısındaki oksijen boşlukları ve ara yer Zn atomu barındırması şeklindeki kusurlar n-tipi yarıiletken sınıfında bulunması, buna karşılık yüksek basınç gibi farklı şartlar altında ise p-tipi yarıiletken sınıfında yer almasına neden olmuştur [33].

Wagner ve arkadaşlarının 1930 yılında yaptığı deneysel çalışmalarda, atmosfer koşulları altında 900 °C'de elektriksel iletkenlik ölçüm deneyi yapılmıştır. Deney sonucunda, ZnO 'nun zayıf elektrik özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Bir diğer yandan, aynı sıcaklık değerinde indirgeyici atmosfer koşulları altında yapılan deneyde ise, elektriksel iletkenlik değerinin önemli ölçüde arttığı saptanmıştır. Wagner ve arkadaşları bu deneysel yargılarını, ZnO 'nun kafes sisteminde yer alan oksijen boşluklarının yüksek sıcaklık ve indirgeyici gaz atmosferi sayesinde taşıyıcı hale dönüşmesiyle yorumlamışlardır. Bu deneysel sonuçlar doğrultusunda ZnO yapısındaki elektriksel iletkenlik potansiyeli sebepli hatalar iletken ince film teknolojisi alanını ortaya çıkarmıştır [34].

ZnO 'nun sahip olduğu doğrusal olmayan akım-voltaj (I-V) özelliği 60'lı yılların başında Matsuoka tarafından keşfedilmiştir. Artan veya azalan gerilime karşılık olarak malzemenin direncinin değişime uğraması olarak açıklanan bu özellik sayesinde günümüzde elektronik devrelerini korumak amacıyla kullanılan varistör aygıtlarının keşfedilmesine yardımcı olmuştur [35]. ZnO 'nun elektriksel direnç değerlerinde yönlele bağlı olarak meydana gelen değişimin sebebi kristal yapısının anizotropik özellikte olmasından kaynaklanmaktadır.

3.3. Çinko Oksit (ZnO)' in Optik Özellikleri

20. yüzyılda bilim insanları ZnO 'nun optiksel özelliklerinden faydalanıp ışık üretmek için deneysel çalışmalar yapmışlardır. Bu deneysel çalışmalar içerisinde Destriau adında bir fizikçi bilim adamı geliştirdiği iki plakalı düzenekle ışınım gözlemlemeyi başaramıştır. Bu düzenekte plakalar arasındaki yağ-ZnO karışımı sayesinde uygulanan farklı gerilim değerleri altında bir ışınım gözlemlemiştir [36]. Hesaplanmış olan bu ışınım değerleri (3,4 e.V bant aralığı, 60 meV aktivasyon enerjisi) Galyum-Nitrat ile karşılaştırıldığında (25 meV) yüksek aktivasyon enerjisine sahip olduğu bilgisine

varılmıştır. Bu kıyas ve değer neticesinin bir edinimi olarak günümüzde mavi-UV ışık aralığında kullanılan verimli bir fotonik madde olarak kullanılmaktadır. ZnO 'nun optik özelliklerinden olan kırınım indisine bakıldığında elmastan sonra en yüksek kırınım indisi özelliğini yapısında barındırdığı anlaşılmıştır (~ 2.0). Bu sebepten dolayı ZnO malzemesi, boya endüstrisinde, beyaz renk eldesinde ve UV koruyucular içerisinde genel olarak bir kullanım alanına sahiptir [37].



4. SOL - JEL YÖNTEMİ

Sol jel yönteminin tarihi çok daha eski dönemlere uzansa bile bu kimyasal yöntemin 1970 'li yıllara kadar bilim insanları ya da mühendisler tarafından çok fazla kullanıldığı söylenemez, bu yıllarda sol-jel metodunun metal oksit çözeltilerinden karmaşık yapılı inorganik malzeme üretimine başlanmasıyla kullanımı artmıştır.

Kimyasal çözelti yöntemi olarak da bilinen sol-jel yöntemi, malzeme biliminde ve seramik mühendisliğinde yaygın olarak kullanılan bir ıslak-kimyasal (wet-chemical) tekniktir. Bu tekniğe " wet-chemical process" de denmektedir [38].

Sol-jel yöntemi iki aşamadan meydana gelmektedir: İlk aşamada, bir Sol yapısı elde edilir, ikinci aşama ise Sol'ün Jel haline dönüştürülmesi işlemidir. Sol ve jel birbirinden bağımsız kavramlardır. Sol, koloidal parçacıkların veya moleküllerin bir sıvı ya da bir çözelti içerisinde askıda kalması sonucunda oluşurken, Jel oluşumu için sol, üç boyutlu sürekli bir ağ oluşumuna olanak sağlayacak başka bir sıvı ile karıştırılır [39].

Sol- jel terimi sollar ya da koloidal süspansiyonlardan elde edilen jellerin üretim süreçlerinin geniş bir kısmını açıklar. “Sol- jel” kelimelerinden de anlaşılacağı gibi bu yöntem koloidal süspansiyonun meydana gelmesi sonrası inorganik matrislerin üretimi ardından jel formunu elde etmek için solün jelleşmesi ve kurutma işleminden sonra bu jelin xerogel (kuru jel) formuna çevrilmesi işlemlerinden oluşur [40, 41]. Genel olarak, sol- jel prosesi etanol gibi uygun bir çözücü içerisinde, katalizörlü ya da katalizörsüz bir ortamda, tetra n-butil titanat gibi bir metal-organik ajanın hidroliz ve kondenzasyonundan oluşur. Sol- jel metodu kullanılarak katı malzemelerin elde edilmesi daha çok yaş kimya reaksiyonlarını ihtiva etmektedir. Ancak genellikle sol-jel kimyası, hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleriyle oksit yapıdaki moleküler ön başlatıcıların dönüşümü esasına dayanmaktadır [42]. Alkol- su çözeltisindeki alkoksit grupları, asidik ya da bazik katalizör ortamında hidroliz ile kademeli olarak ayrıştırılır ve -M-O-M- bağlarını meydana getirecek olan hidroksil grupları ile yer değiştirir. Jelleşme, tüm çözelti hacmini kapsayan bir ağ oluşturmak için büyüyen polimer ağlarının bir araya gelmesiyle oluşur. Bu jelleşme esnasında, gerek viskozite gerekse elastisite modülü giderek artar. Daha sonra jel yapısı, xerogeli oluşturmak için buharlaştırmayla, ya da aerogel oluşturmak için süper kritik akışkan ekstraksiyonuyla kurutulabilir [40, 43]. Sol-jel metodu laboratuvar ortamında yüksek uygulanabilirliği olan bir prosestir ve bu yöntemin büyük ölçekli ve seri üretimler

için de kullanımı giderek artmaktadır. Sol- jel yöntemi genel olarak aşağıdaki başlıklardan oluşur:

- 1- Ön başlatıcının hidrolizi
- 2- Sol- jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu
- 3- Jelleşme
- 4- Yaşlanma
- 5- Kurutma
- 6- Yüksek sıcaklık işlemi

Genel olarak yapılan deneysel çalışmalarda, birbirine yakın deneysel şartlar sağlanmasına rağmen oldukça farklı özellikte son ürünlerin ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Çünkü sol- jel metodunda prosesin her bir basamağı elde edilecek son ürünün yapısı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu durum sol- jel yönteminde net bir yol çizmeyi ya da tahminler yapmayı imkânsız kıldığı için her bir adımın ayrıntılı olarak analiz edilip istenen ürünün özelliklerine uygun bir üretim süreci uygulamayı mecbur kılmaktadır.

4.1. Sol- Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler

4.1.1. Ön Başlatıcılar

Çözünebilen tüm ön başlatıcılar sol- jel yönteminde kullanılabilirler. Bunlar, iki temel grup altında toplanabilirler: Metal tuzları ve alkoksitler

a. Metal Tuzları:

Metal tuzlarının genel formülü M_mX_n şeklinde gösterilir. M ifadesi metal, X ise anyonik grup, m ve n de stokiyometrik sabitlerdir. Metal tuzlarına, $AlCl_3$ örnek olarak gösterilebilir [44].

b. Metal Alkoksitler:

Alkoksitler $M(OR)_n$ genel formülü ile ifade edilmektedir. Metal alkoksitlere alüminyum etoksit ($Al(OC_2H_5)_3$) örnek verilebilir [45]. Metal alkoksitler içerdikleri yüksek elektronegatif OR grubu sebebiyle tepkimeler aktif olarak girebilirler. Bu bileşiklerin nem, ısı ve ışık ortamındaki aktiviteleri yüksektir.

Tablo 4.1. Alkoksitlerin adlandırılması [44]

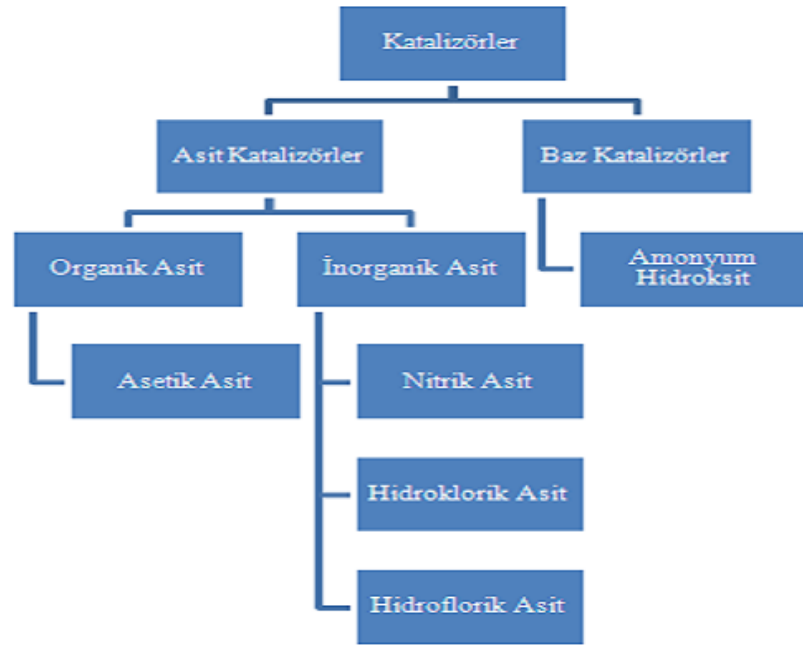
Alkol R(OH)	Alkoksit	“OR” kısaltması
Metanol CH ₃ OH	Metoksit	OMe
Etanol C ₂ H ₅ OH	Etoksit	OEt
1, propanol (n- propanol) C ₃ H ₇ OH	1-propoksit (n- propoksit)	OPr ¹
2, propanol (izo- propanol) C ₃ H ₇ OH	2- propoksit (izo-propoksit)	OPr ^s
1, butanol (n-butanol) C ₄ H ₉ OH	1 bütoksit (n- bütoksit)	OBu ⁿ
2, butanol C ₄ H ₉ OH	2 bütoksit (sec- bütoksit)	OBu ^s
2, metil propanol (izo- bütanol) C ₄ H ₉ OH	2, metil propoksit (izo- bütoksit)	OBu ⁱ
2, metil- prop,2,ol (tertio- bütanol) C ₄ H ₉ (OH)	Tertio bütoksit	OBu ^t

4.1.2. Çözücüler

Metal tuzları ve metal alkoksitlerin çözelti kimyası birbirlerine benzemediği için ön başlatıcının çeşidine göre çözücü tercihi yapılmalıdır. Çözücü, su veya organik bir çözücü olabilir. Alkoksit ve su birbirleri içerisinde karışmadığından sol-jel yönteminde tepkimelerin meydana gelmesi için uygun bir çözücüye ihtiyaç duyulur. Çözücü tercihinde metal tuzları için su, metal alkoksitler için alkoller kullanılır. CH₃OH (metanol), C₂H₅OH (etanol), C₃H₇OH (propanol), C₄H₉OH (butanol) gibi alkoller sol-jel yönteminde genellikle başlangıç malzemesi olarak tercih edilir ve metal oksitlerle tepkime verirler [46].

4.1.3. Katalizörler

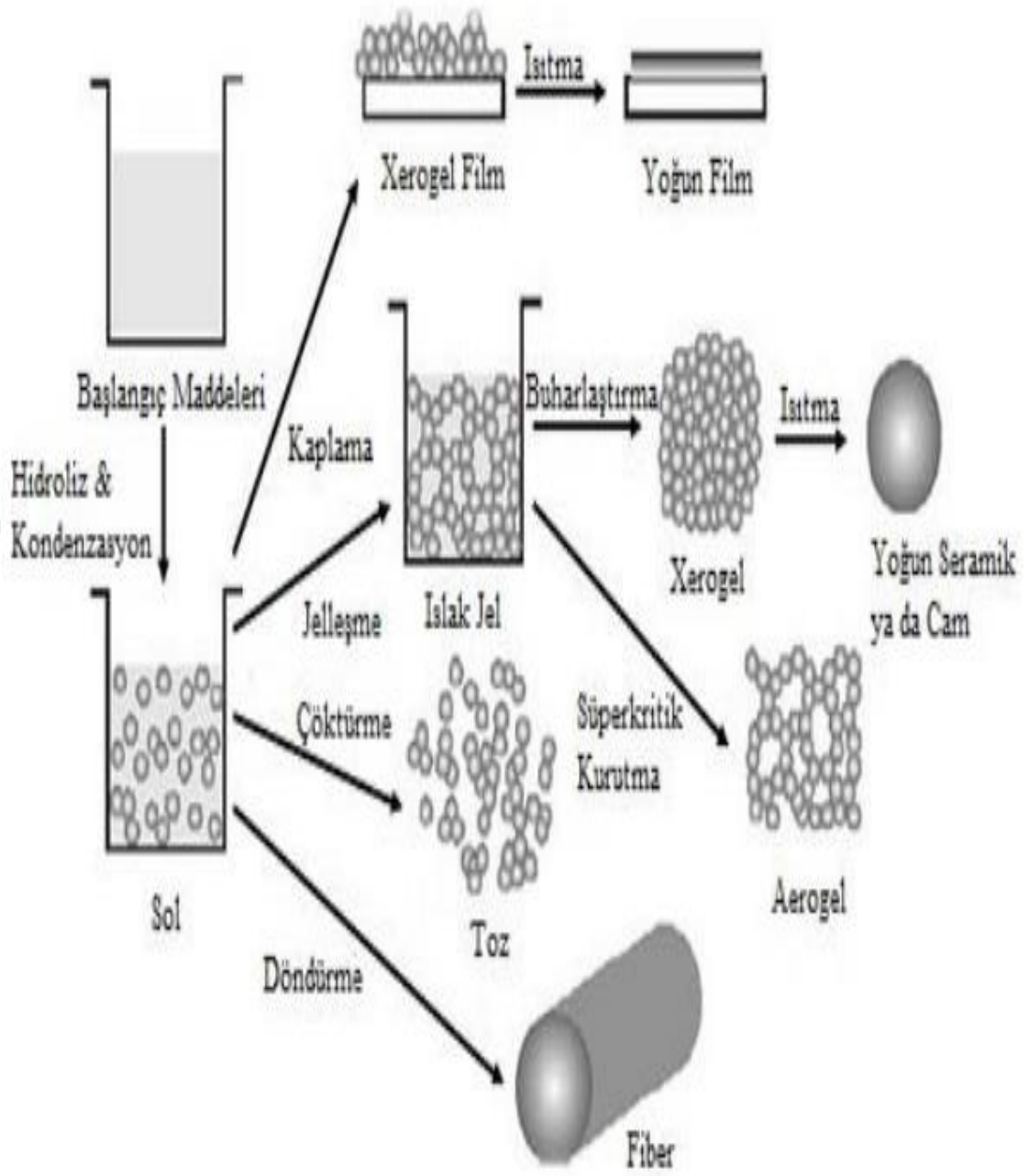
Sol-jel metodunda kullanılan katalizörler asit ve baz olmak üzere iki gruba ayrılır. Yaygın olarak kullanılan bazı katalizörler Şekil 4.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Sol- jel yönteminde kullanılan bazı katalizörler [46]

4.2. Sol - Jel Yönteminin Şeması

Sol-jel diğer üretim yöntemlerinden farklı olarak daha toleranslı şartlarda uygulanabilen bir prosestir. Bu sebepten dolayı sol-jel metodu, fiberler, filmler, monolitler ve partiküller gibi farklı boyut ve formlarda üretim yapabilmek maksadıyla kullanılabilir. Sol- jel teknolojisi, katalizörler kimyasal sensörler, membranlar, fiberler, optik sensörler, fotokromik uygulamalar ve katı hal elektrokimyasal cihazlar için yeni nesil malzemelerin üretilmesinde ve seramik sanayisi, nükleer sanayi ve elektronik sanayisi gibi bilimsel ve mühendislik dallarının farklı alanlarında uygulanabilme imkanı ortaya koymuştur [46].



Şekil 4.2. Çeşitli sol- jel türevli ürünlerin şematik gösterimi [46]

5. MATERYAL VE METOT

Yapılan bu deneysel çalışmanın hedefi doğrultusunda Çinko oksit (ZnO) matrisli, Karbon nanotüp ve Grafen (G) takviyeli kompozit malzeme numuneleri üretilmiştir. Üretilen her bir numune malzemelerine H ve S kodları verilmiştir. "H" ile adlandırılan numuneler hazır olarak temin edilmiş Çinko oksit tozlarından üretilen numuneleri temsil ederken, "S" ile adlandırılmış numuneler ise Sol-jel metodu kullanılarak laboratuvar şartlarında üretilmiştir numunelerdir. Takviye malzemesi olarak kullanılan karbon nanotüpler ve grafenler de laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir. Numune hazırlamada kullanılan malzemeler;

- % 97,9 saflıkta Çinko oksit (ZnO) tozu
- Sol-jel ZnO üretimi için Çinko asetat dihidrit [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]
- Ethanolamina
- Ethylene glycol monomethyl ether
- Dimethyl formamide
- % 99,5 saflıkta Grafit tozu
- Grafen
- Karbon Nanotüp
- Sülfürik asit
- Nitrik asit

5.1. Grafen Üretimi

Takviye malzemesi olarak kullanılan grafen üretiminde sıvı faz eksfolasyon yöntemi kullanılmıştır. Bunun için başlangıç malzemesi olarak hegzagonal grafit (Merck % 99,5 saflık) kullanılmıştır. Bu yöntem ile grafen üretimi iki temel adımdan oluşur. İlk adımda, grafitten tabakaları genişletilmiş grafit elde edilmiştir. İkinci adımda ise tabakaları arası genişletilmiş grafit bir solvent içerisinde işleme tabi tutularak grafene dönüştürülmüştür. Grafitten tabakalar arası genişletilmiş grafit elde etmek için grafit H_2SO_4 ve HNO_3 (3/1 oranında) oluşan asit karışımında 12 saat manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. İşlem ardından tozlar asitten süzülerek ayrılmış ve elde edilen tozlar pH seviyesi nötrleninceye kadar saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra tozlar kurutulmuştur. Bu toz $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 dakika ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Bu işlemin ardından genişletilmiş grafit elde edilmiştir. Daha sonra ikinci adımda, 0,005 gr tabakalar arası genişletilmiş grafit tozu

ve 100 ml N,N-Dimethylformamide (DMF) (Sigma Aldrich % 99 saflık) bir beher içine konularak ultrasonik homojenizerde (Bandelin HD 3200) ile % 40 titreşim gücünde 1 sa 50 dk karıştırıldı. Karışım tamamlandıktan sonra, çözelti santrifüj tüplerine eşit olarak koyuldu. Grafen çözeltisi santrifüjde, 2 sa 45 dk boyunca 5000 devir/dk hızında fiziksel çöktürme işlemine maruz bırakıldı ve bu işlem yeterli miktarda grafen elde edilene kadar bir kaç kez tekrarlandı. Tüpler içerisindeki grafen süzülerek alındı ve bünyesindeki uçucuların tamamen giderilmesi için 100 °C 'de 1 sa boyunca fırın içerisinde bekletildi. Elde edilen grafen tabakaların mikroyapı incelemeleri Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile yapılmıştır.



Şekil 5.1. Ultrasonik homojenizer



Şekil 5.2. Jeol Jem 2100 F marka TEM cihazı

5.2. Karbon Nanotüp Sentezi

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 firmanın izniyle, firmanın kataloğunda yer alan görüntüden alınmıştır.

5.3. Sol-Jel ZnO Üretimi

Sol-Jel metoduyla ZnO üretmek için bir beher içerisine 16,5 gr Çinko Asetatdihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tozu ve 37,5 ml etilen glikol monometileter ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)(2-Methoxy Etanol) ilave edilerek mantyetik balıklı karıştırıcıda sıcaklık 60 °C 'de sabitlenerek 25 dk boyunca karıştırıldı. Çözeltinin rengi şeffaf bir görünüm aldıktan sonra stabilizör olarak 37,5 ml Etanolamina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) beher içerisine ilave edildi. Elde edilen bu çözelti, 50 °C sıcaklıkta 5 sa 30 dk boyunca karıştırıldı ve çözelti jel kıvamını aldı. Elde edilen bu jel, yapısından hidratları uzaklaştırmak amacı ile 600 °C sıcaklık altında 5 sa boyunca fırında kalsinasyon işlemine tabi tutuldu. Üretilen sol-jel ZnO, daha ince ve homojen yapıli toz formuna dönüştürölmek için öğütme işleminden geçirildi.

5.4. Kompozit Numunelerinin Hazırlanması

Kompozit numuneler, üç farklı grup altında üretilmiştir. İlk grupta üretilen kompozit malzemelerde matris olarak % 99,5 saflıkta 10 µm boyutundaki ticari ZnO malzemesine KNT-G karışımı ağırlıkça % 0.1, 0.4, 0.8 oranında takviye edilmiştir. İkinci grup numunelerde ise sol-jel metoduyla üretilmiş ZnO 'ya KNT-G karışımı ağırlıkça % 0.1, 0.4, 0.8 oranında takviye edilmiştir. Takviye elemanı olarak kullanılan KNT-G karışımı eşit miktardadır. Örneğin % 0.4 KNT-G takviye oranında % 0.2 KNT ve % 0.2 G kullanılmıştır. Üçüncü gruptaki numune sayısı 2 adet olup, bu numunelerde takviye elemanı kullanılmamış, yalnızca matris yapısı olarak saf ve sol-jel ZnO 'dan üretilmiştir. Üretilen her bir kompozit numunenin ağırlığı 1,5 gr olup toplamda 8 adet numune hazırlanmıştır.

Uygun oranlarda tartılan KNT-G karışımı 50 ml etanol içerine ilave edilip, ardından ultrasonik homojenizer içerisinde 20 dakika sonike edilerek homojen dağılım sağlandı. Bu karışıma daha sonra uygun oranda tartılmış ZnO tozu ilave edilerek karışım manyetik karıştırıcıda etanol buharlaşınca kadar karıştırıldı. Hem hazır ZnO 'nun kullanıldığı numunelerde hem de sol-jel ile üretilmiş ZnO 'ların matris olarak kullanıldığı numunelerde kompozit üretimi aynı şekilde yapılmıştır. Daha sonra elde edilen toz karışımları 650 Mpa basınç altında preslenerek pelet haline getirilmiş ve sinterleme işlemi için 700 °C sıcaklıkta 4 saat fırında sinterlenmişlerdir. Üretilen numuneler ve bu numunelere verilen kodlar Tablo 5.1. ve 5.2.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Saf ZnO ile hazırlanmış numunelerin ağırlıkça oranları

Numune	KNT + G (gr - %)	Saf ZnO (gr)
H ₀	0	1,5
H ₁	0,0015 - 0,1	1,4985
H ₂	0,006 - 0,4	1,494
H ₃	0,012 - 0,8	1.488

Tablo 5.2. Sol-jel ZnO ile hazırlanmış numunelerin ağırlıkça oranları

Numune	KNT + G (gr - %)	Sol-jel ZnO (gr)
S ₀	0	1,5
S ₁	0,0015 - 0,1	1,4985
S ₂	0,006 - 0,4	1,494
S ₃	0,012 - 0,8	1.488

5.5. Üretilen Kompozitlerin Karakterizasyon Deneyleri

Üretilen kompozit numuneler ve saf numunelerin elektriksel iletkenlikleri ölçülmüş ve optik özellikleri karakterize edilmiştir. Bu deneysel çalışmada yapılmış olan elektriksel

iletkenlik ölçümleri HIOKI IM 3523 LCR (Şekil 5.3.) cihazıyla her bir numune üzerinden 4-kontak alınarak yapılmış ve numunelerin iletkenlikleri sıcaklığa bağlı olarak tespit edilmiştir. Optik ölçümler SHIMADZU UV-3600 PC marka UV-VIS spektrometre cihazıyla alınmıştır (Şekil 5.4.). Elde edilen numunelerin mikro yapı incelemeleri Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır ve incelemede JEOL JSM 7001 F marka elektron mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 5.5.).



Şekil 5.3. HIOKI IM 3523 LCR elektriksel ölçüm cihazı



Şekil 5.4. SHIMADZU UV-3600 PC UV-VIS spektrometre cihazı

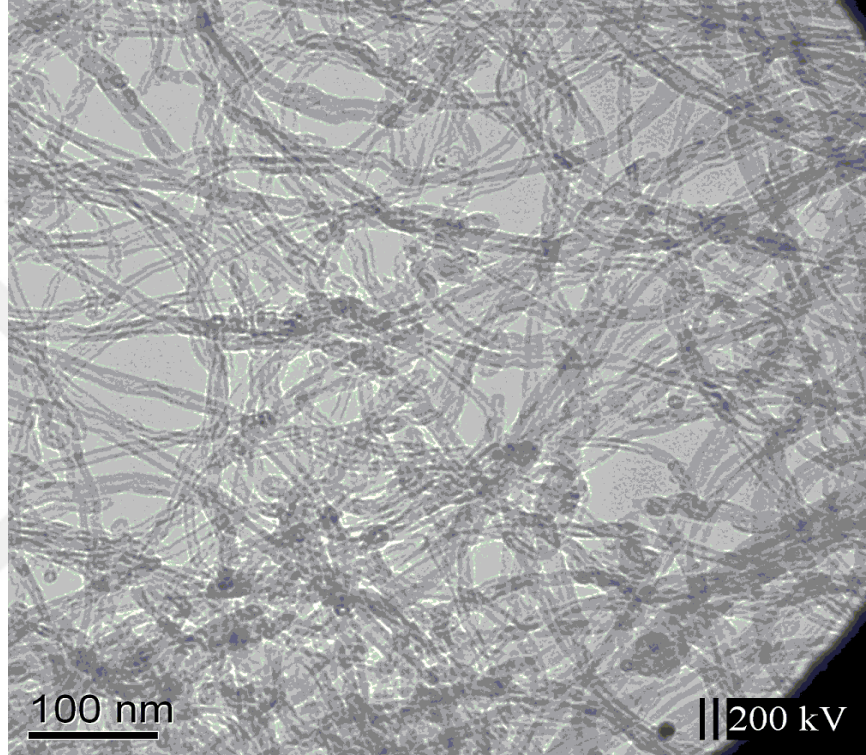


Şekil 5.5. JEOL JSM 7001 F marka elektron mikroskobu

6. DENEYSEL BULGULAR

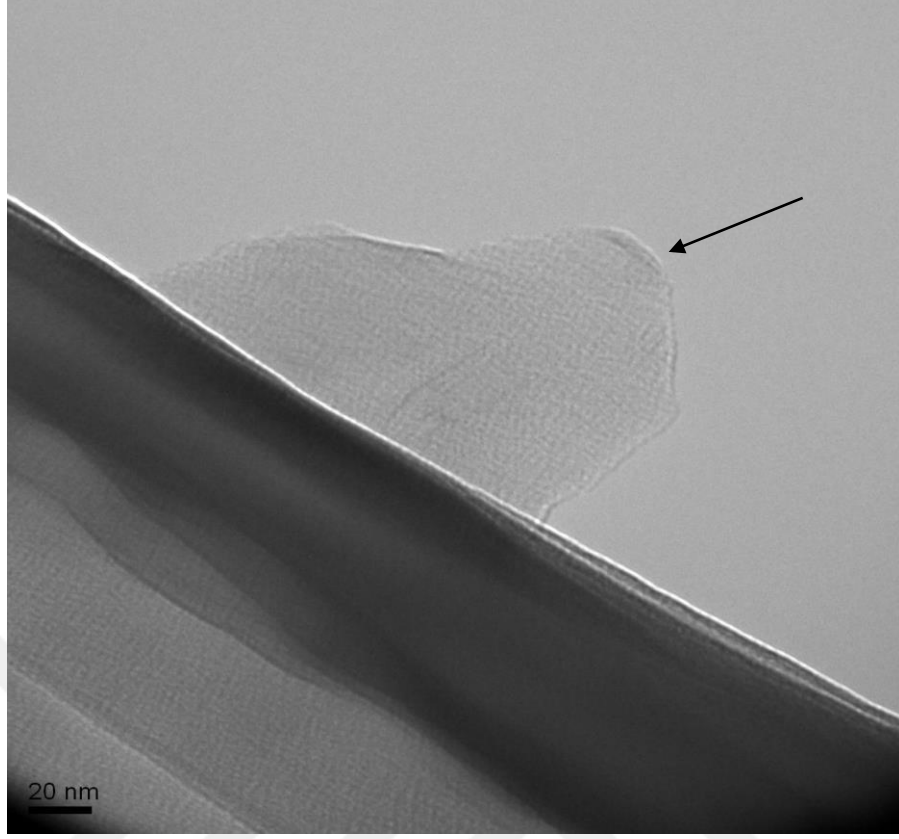
6.1. Üretilen Takviye Malzemelerinin Mikroyapı Sonuçları

Bu çalışmada takviye malzemesi olarak üretilen karbon nanotüplerin TEM görüntüleri Şekil 6.1.'de verilmiştir. “Nanotoz Teknoloji LTD.ŞTİ” firmasından alınan nanotüplerin TEM görüntüsü şirketin izni alınarak şirkete ait görüntülerden kullanılmıştır. Şekilden de görüleceği gibi sentezlenmiş olan tüpler 20-30 nm çapında ve birkaç µm boyutundadırlar.



Şekil 6.1. Ticari olarak temin edilen karbon nanotüplerin TEM görüntüsü

Şekil 6.2.'de ise sıvı faz eksfolasyon yöntemi ile sentezlenmiş olan grafen nano tabakaların TEM görüntüleri verilmiştir. Bilindiği gibi grafen, üst üste dizilmiş olan grafit tabakalarının tek bir tanesine verilen isimdir. Üretiminin pek çok yolu olmasına karşın bu çalışmada sıvı faz eksfolasyon yöntemi seçilmiştir. Bu yöntem, bir birine Van der Waals bağlarıyla bağlı olan grafit tabakalarının arasına DMF gibi bir kimyasalın moleküllerinin yerleştirilmesi esasına dayanır. Tabakalar arasına yerleşen moleküller bağların kopmasına ve tabakaların serbest kalmasına sebep olur. Böylece grafen nano tabakaların oluşumu sağlanmış olur [47-48].



Şekil 6.2. Sentezlenen grafen nano tabakaların TEM görüntüleri

Şekilde okla gösterilen ve şeffaf bir yapıya sahip olan tabaka grafen nano tabakadır. Tabakanın genişliği 100 nm'den fazladır. Koyu renkli görülen kısım ise TEM incelemesi sırasında kullanılan grid'in kenarındır.

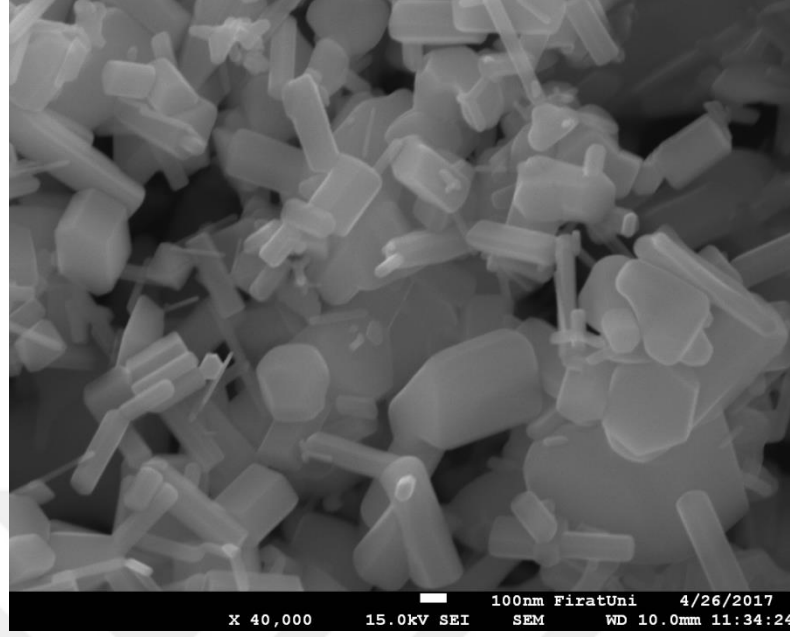
6.2. Kompozit Numunelerin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları ve Mikroyapıları

6.2.1. H Grubu Numunelerin Elektriksel İletkenlik ve Mikroyapı Sonuçları

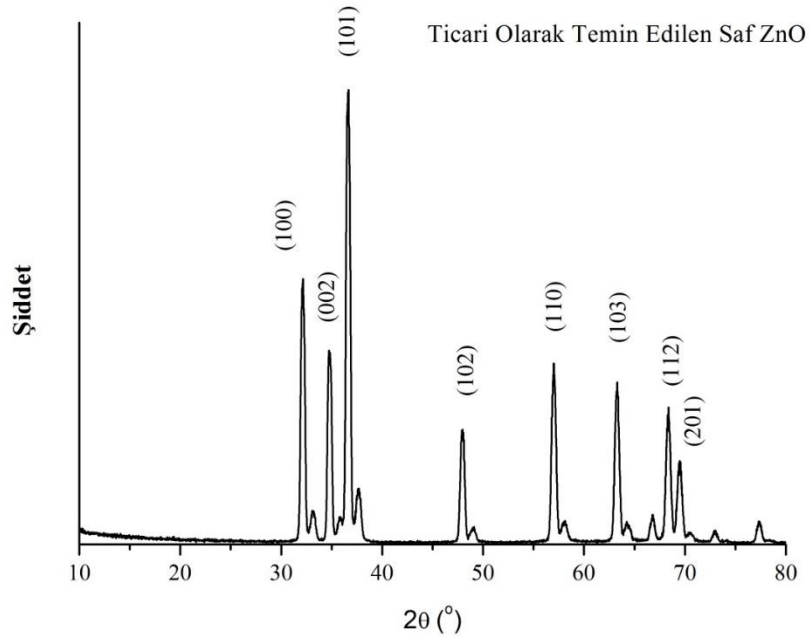
Numunelerin elektriksel iletkenlik değerleri dikey (y) ekseninde $\ln S$ olarak verilmiş, sıcaklık değerleri ise $1000/T$ olarak yatay (x) ekseninde belirtilmiştir. Değişen sıcaklık değerlerine göre iletkenlik ölçülmüş ve grafikler çizilmiştir. Sıcaklık ekseninde soldan sağa doğru gidildikçe sıcaklık azalmakta, iletkenlik ekseninde ise yukarıdan aşağı doğru inildikçe elektrik iletkenliği azalmaktadır.

Numunelerin elektriksel iletkenlikleri oda sıcaklığından başlanarak 300 °C 'ye kadar alınan analizleri neticesinde sıcaklık-iletkenlik grafikleri aşağıda oluşturulmuştur.

a)

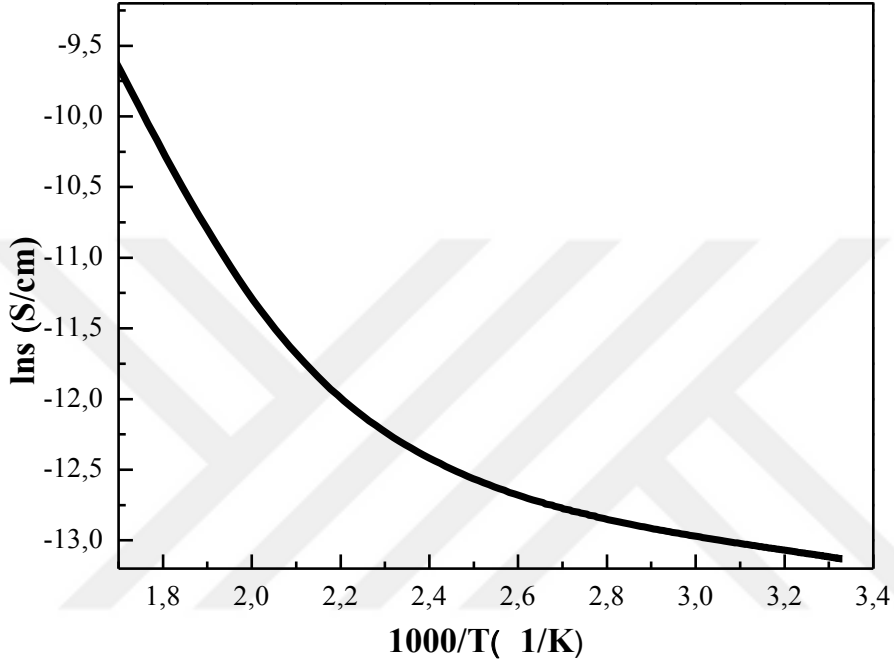


b)



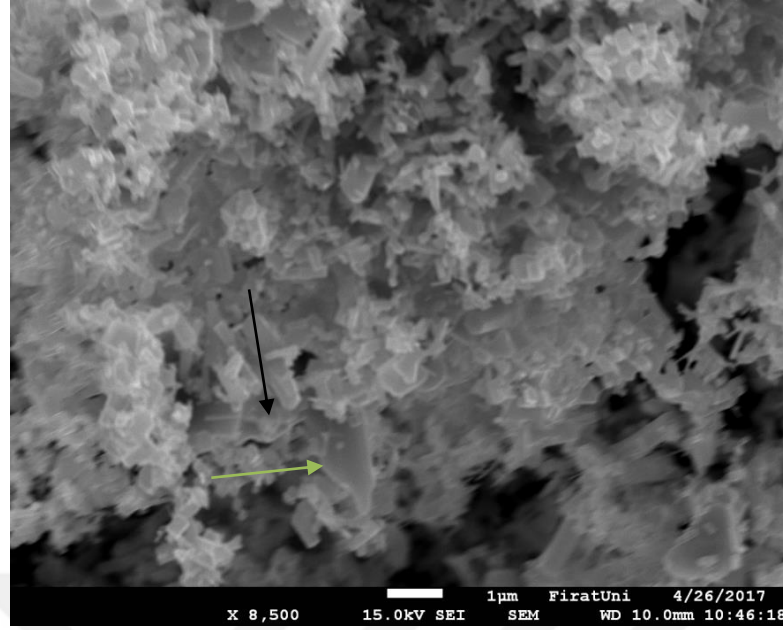
Şekil 6.3. a) H_0 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, **b)** H_0 numunesine ait XRD analizi

Şekil 6.3.'de H_0 numunesine ait SEM görüntüsü ve XRD analizi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi homojen ve bir birine yakın boyutta pek çok partikülden oluşan bir yapıda ZnO partikülleri mevcuttur ve XRD paterni de hegzagonal kafes yapısına sahip olduğunu göstermektedir.



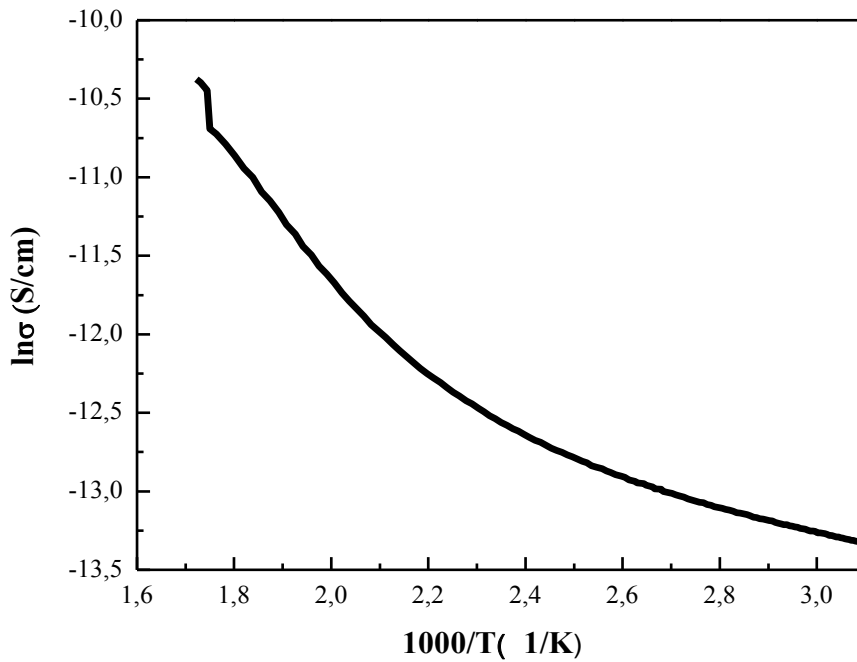
Şekil 6.4. H_0 numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

Şekil 6.4.'de H_0 numunesinin $\ln \sigma$ - $1000/T$ grafiği verilmiştir. Numunede tek bir iletkenlik mekanizması hakim olup bu mekanizma taşıyıcı yüklerin termal olarak uyarılması ile ortaya çıkmıştır. H_0 numunesi oda sıcaklığından başlanıp 300 °C sıcaklığa kadar ısıtılmış olup, sıcaklık yükseldikçe malzemenin iletkenliği artmıştır.



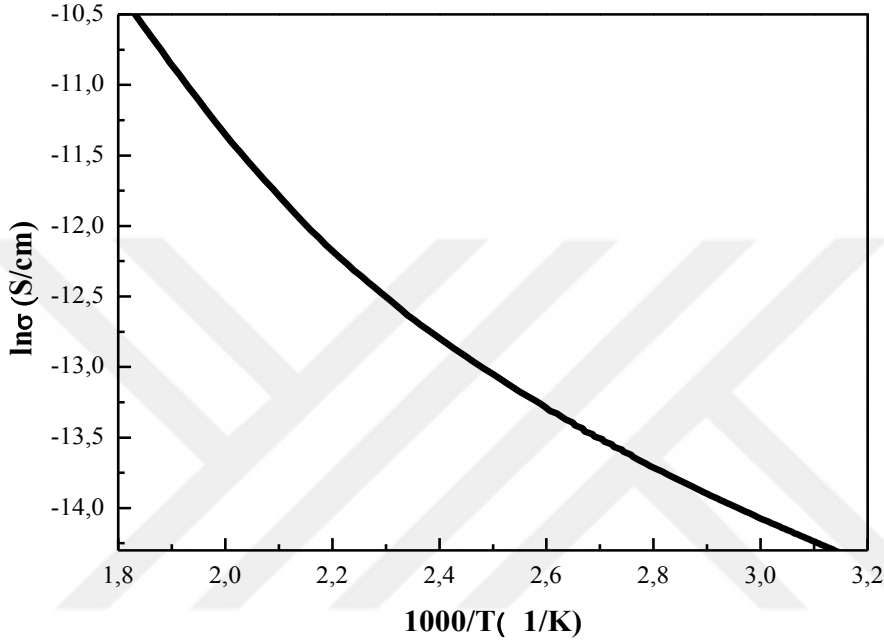
Şekil 6.5. H₁ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Şekil 6.5.'de H₁ numunesinin SEM görüntüsü verilmiştir. H₁ numunesinin SEM görüntüsünde takviye miktarı olarak G+KNT oranı az olduğundan dolayı (% 0,1) yapı içerisinde de seyrek bir şekilde bulunmaktadır. Yeşil ok ile gösterilen G iken siyah okla gösterilen ise KNT 'dir. KNT ve G 'ler yapı içerisine homojen dağılmışlardır.



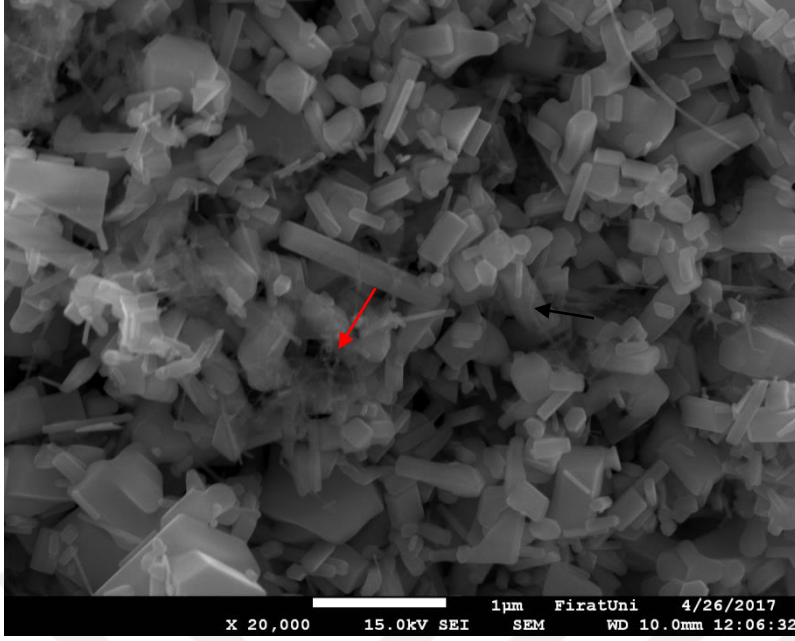
Şekil 6.6. H₁ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

H₁ numunesinin elektriksel iletkenliği oda sıcaklığından itibaren sıcaklık arttıkça parabolik olarak artış göstermiştir. yaklaşık 285 °C 'de ani bir artış göstermiştir. H₁ numunesi % 0,1 takviye malzemesi içermesine rağmen katkısız ZnO numunesine (H₀) oranla elektriksel iletkenliği bir miktar düşüktür.



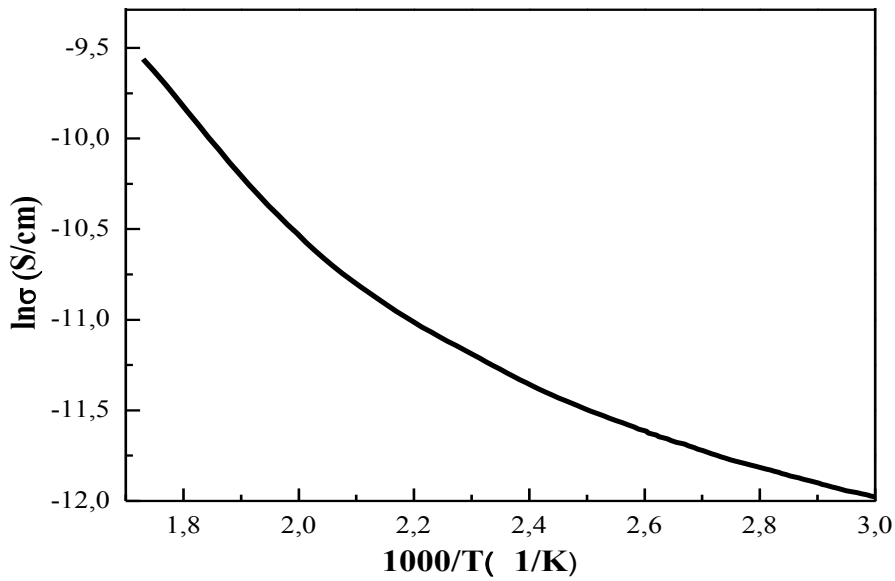
Şekil 6.7. H₂ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

H₂ numunesinin elektriksel iletkenlik değeri sıcaklık artışıyla orantılı olarak yükselmiştir. Numune yapısındaki takviye G+KNT oranı % 0,4 olmasına rağmen, elektriksel iletkenlik değeri H₀ numunesine göre daha düşüktür. H₁ ile kıyaslandığında ise yüksek sıcaklık değerlerinde daha yüksek bir iletkenliğe sahiptir.



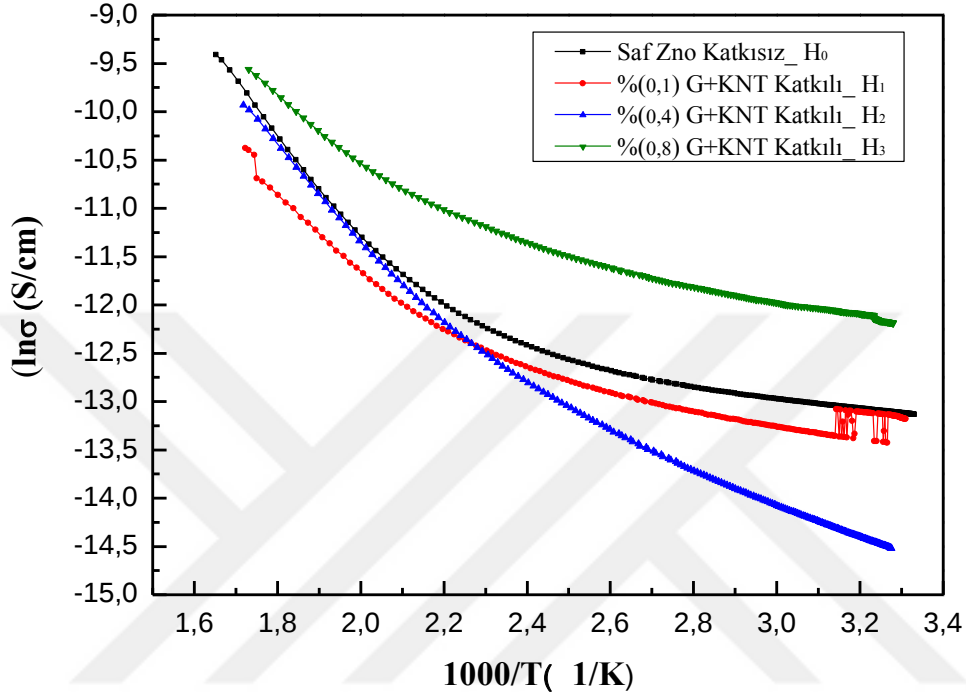
Şekil 6.8. H₃ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

H₃ numunesinin SEM görüntüsünde, kompozit numunesinin takviye oranı 0,8 'dir. Yapı içerisinde görülen flu kısımlarda grafen ve bu flu yapı içerisinde karbon nano tüpler mevcuttur (Siyah okla gösterilen). Takviye oranının artması ile G ve KNT 'lerin yapı içerisine tam olarak homojen bir şekilde dağılamamışlardır (Kırmızı okla gösterilen). Bunun yanında yapıda, homojen olarak dağıldığı kısımlarda mevcuttur.



Şekil 6.9. H₃ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

Şekilde görülen H₃ numunesi içerisinde % 0,8 oranında G+KNT takviye malzemeleri barındırmaktadır. Bu numunenin elektriksel iletkenlik değerleri gerek düşük sıcaklıklarda gerekse yüksek sıcaklıklarda H₀, H₁ ve H₂ numunelerine oranla daha yüksektir. % 0,8 oranındaki takviye malzemesi numunenin iletkenlik kabiliyetini yükseltmiştir.



Şekil 6.10. H grubu numunelerinin karşılaştırmalı elektriksel iletkenlik- sıcaklık grafiği

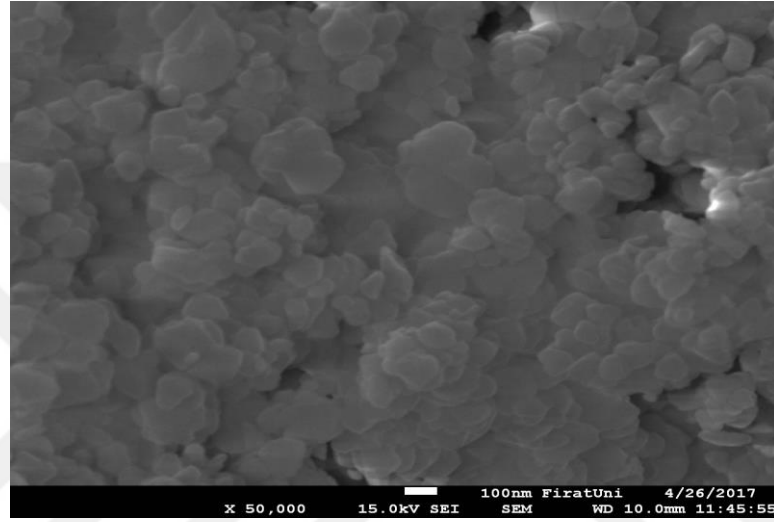
Şekil 6.10.'da H grubu numunelere ait elektriksel iletkenlik karşılaştırmalı olarak aynı grafikte verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi KNT-G takviyesi ile beraber iletkenlikte saf ZnO'ya oranla azalma meydana gelmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda KNT artışı ile ZnO'nun elektriksel iletkenliğinde saf ZnO'ya nazaran artış meydana geldiği rapor edilmiştir [49-50-51]. Fakat bu çalışmada % 0.1 ve 0.4 KNT-G takviyeli numunelerin iletkenliğinin ZnO'dan daha düşük çıkmasının sebebi yapı içerisinde bulunan G'ye bağlanmaktadır. Üretilen G'ler tek bir tabaka şeklinde değil birkaç nano metre kalınlığa ulaşan boyuttadırlar. Ayrıca, üretim sırasında sonikasyon grafen tabakasındaki defekt miktarını arttırarak iletkenlikte azalmaya sebep olmuştur. Bu nedenle iletkenlikte olumsuz bir etkiye sebep olmuştur. Bunun dışında, KNT'lerin ve G'lerin ZnO matrisine homojen bir şekilde dağıtılamamasından kaynaklandığı da düşünülmektedir. Takviye elemanlarına yüzey modifikasyonu yapılmadığı için üretim sırasında topaklanmış olmasından dolayı bu

durumun oluşması muhtemel olabilir. Buna rağmen % 0,8 oranındaki takviye oranına sahip numunenin iletkenliği diğer numunelere oranla daha yüksektir.

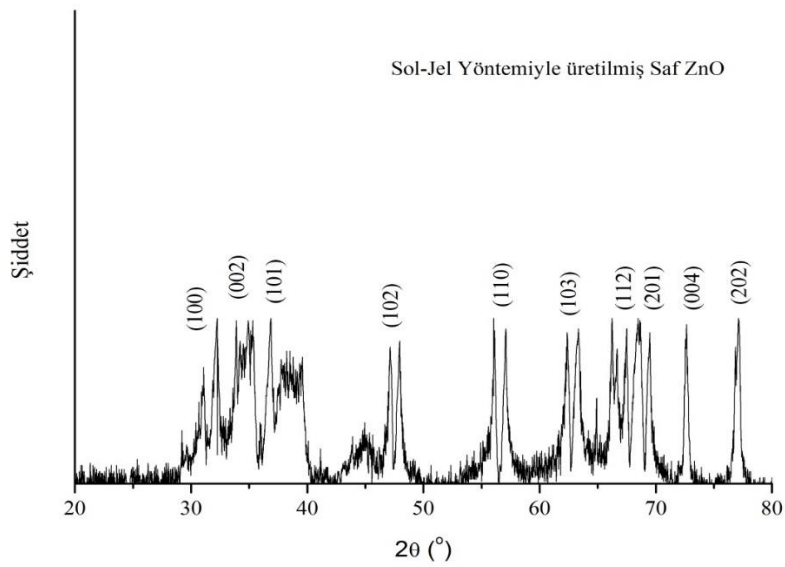
6.2.2. S Grubu Numunelerin Elektriksel İletkenlik ve Mikroyapı Sonuçları

Şekil 6.11'de sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş olan saf ZnO 'nun yani S₀ Numunesinin SEM ve XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar verilmiştir.

a)

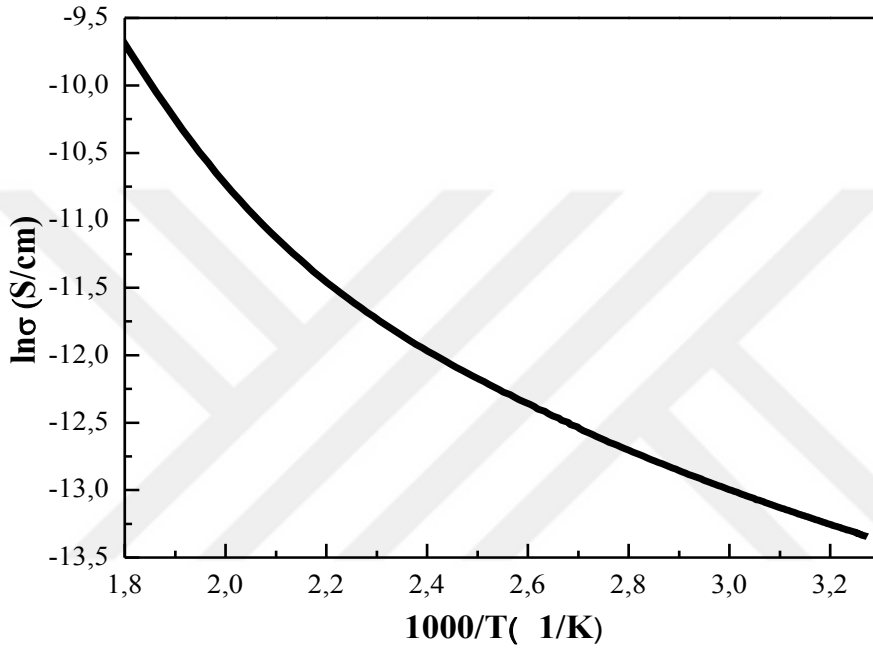


b)



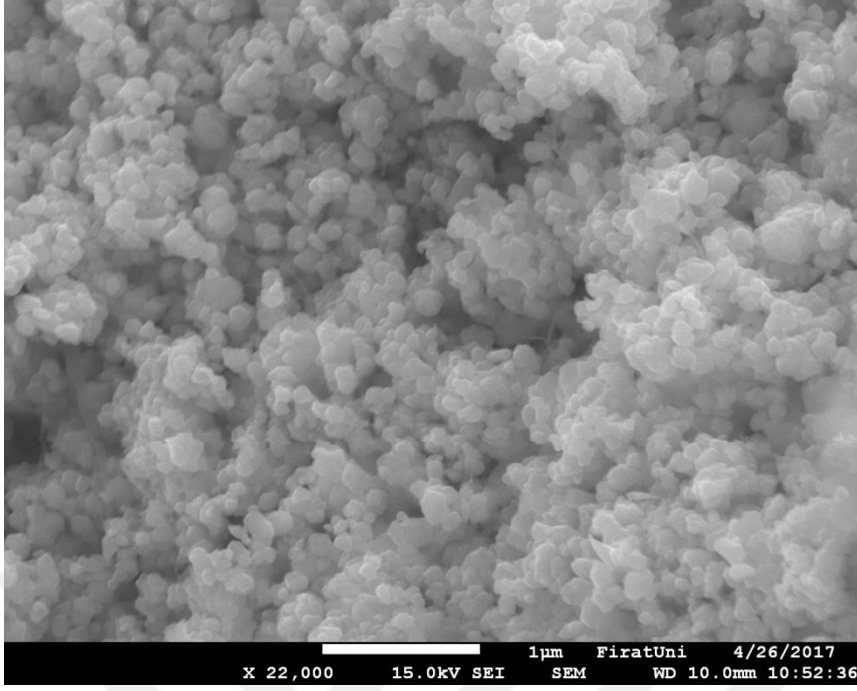
Şekil 6.11. a) S₀ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, **b)** S₀ numunesine ait XRD analizi

Şekilde gösterilen SEM görüntüsü Sol-jel yöntemiyle üretilmiş ZnO malzemesine ait olup yapı içerisine takviye elemanı ilave edilmiştir. Bu yapıda ZnO partikülleri genellikle küresel formdadır. Partiküller 100 nm civarındadır. XRD analizi de ZnO 'nun karakteristik pikleriyle eşleşmektedir. Piklerin nispeten geniş olması da yapının nano boyutlu olduğunun göstergesidir.



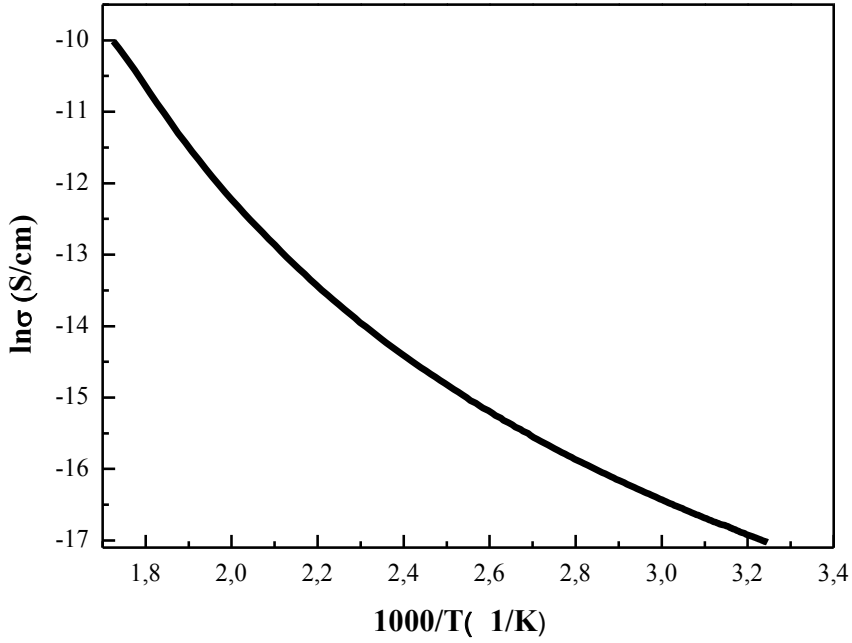
Şekil 6.12. S_0 numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

Şekilde gösterilen iletkenlik - sıcaklık grafiği Sol-jel metoduyla üretilen katkısız ZnO numunesine aittir. Bu numunenin elektriksel iletkenliği oda sıcaklığından yaklaşık olarak 300 °C 'ye kadar parabolik bir artış göstermiş olup, iletkenlik değeri düşük sıcaklık seviyesinde saf ZnO numunesine göre çok az bir miktar daha yüksektir.



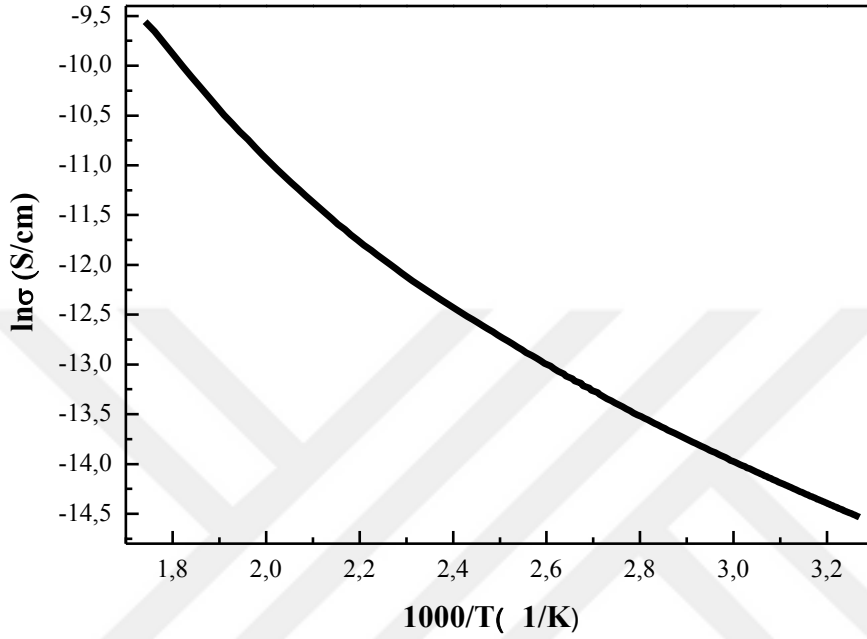
Şekil 6.13. S₁ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Şekilde gösterilen yapı Sol-jel ile üretilmiş ZnO matrisi içerisine % 0,1 oranında G+KNT ilave edilmiştir. Bu yapı içerisinde küresel forma sahip ZnO partikülleri arasında az miktarda G ve KNT mevcuttur.



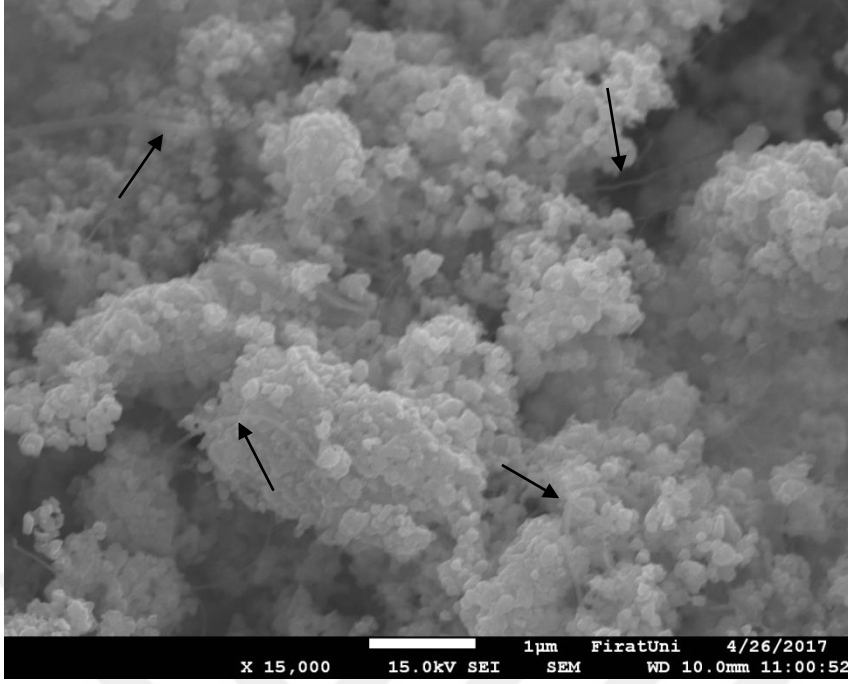
Şekil 6.14. S₁ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

S₁ numunesi % 0,1 oranında takviye malzemesi içermektedir. Sıcaklık artışıyla beraber elektriksel iletkenliğinde artış gözlenmektedir. S₁ numunesinin elektriksel iletkenliği S₀ numunesine göre düşük olup. H₁ numunesiyle kıyaslandığında ise yaklaşık 280 °C sıcaklıktan yüksek değerlerde daha iyi elektriksel iletkenliğe sahiptir.



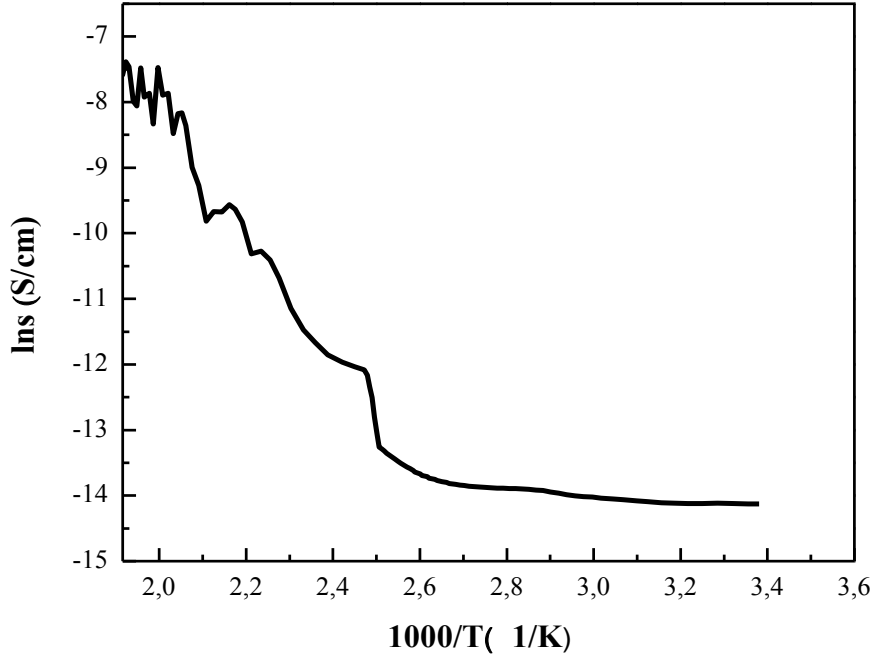
Şekil 6.15. S₂ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

S₂ numunesi % 0,4 oranında G+KNT takviye oranı içermektedir. Numunenin iletkenliği sıcaklık artışıyla beraber yükselmiştir. S₂ numunesinin diğer numunelerle olan iletkenlik kabiliyeti kıyaslanmasında, düşük ve yüksek sıcaklıklarda S₀ numunesinden daha düşük bir iletkenliğe, S₁ numunesinden ise daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca S₂ numunesi, H₂ numunesine oranla hem düşük sıcaklık hem de yüksek sıcaklık seviyelerinde daha üstün iletkenlik kabiliyetine sahiptir.



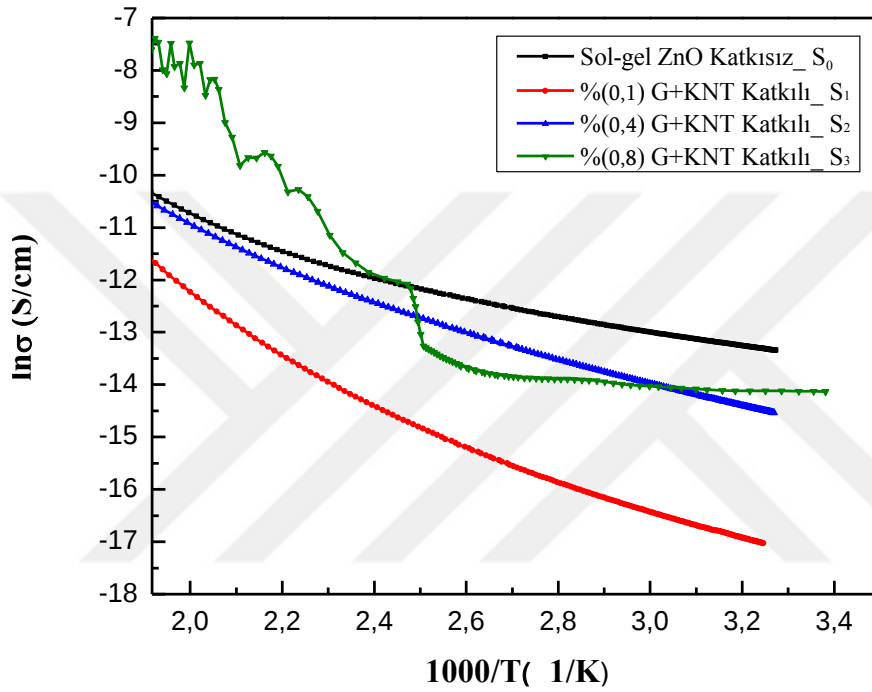
Şekil 6.16. S₃ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Şekilde görülen S₃ numunesinde, Sol-jel ile üretilmiş ZnO matrisi içerisinde % 0,8 oranında G+KNT takviyesi mevcuttur. Takviye oranı arttıkça yapı içerisindeki KNT ve G matris içerisine daha fazla dağılabilmişlerdir.



Şekil 6.17. S₃ numunesine ait elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

S₃ numunesi bünyesinde ağırlıkça % 0,8 G+KNT takviye malzemesi bulunmaktadır. Düşük sıcaklık seviyelerinde, iletkenlik özelliği çok az bir artış göstermesine rağmen 120 °C sıcaklığından itibaren iletkenlik değerinde ani artışlar olmuş ve 210 °C den yüksek sıcaklıklarda iletkenliğindeki dalgalanmalar sebebiyle grafik eğrisinde saçaklanmalar gözlenmiştir. Sıcaklık değeri arttıkça, özellikle 160 °C den sonra bütün numunelerden daha üstün bir iletkenlik kabiliyeti sergilemiştir.



Şekil 6.18. S grubu numunelerinin karşılaştırmalı elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği

Şekil 6.18.'de S grubu numunelerin iletkenlik sonuçları aynı grafikte verilmiştir. H grubu numunelerde karşılaşılan sonuçlara benzer bir durum burada da görülmektedir. ZnO'un iletkenliği % 0.8 KNT-G ilavesinden sonra artış göstermiştir. Bu durumun yine G'lerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

6.3. Aktivasyon Enerjisi Hesaplanması

Analizler neticesinde elde edilen grafiklerden yola çıkarak eğrilerin eğimleri tespit edilmiştir. Bu eğimler sayesinde aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-Ea/kT}$$

Denklem 6.1.

(6.1.) denkleminin $\ln$ değeri alınır;

$$\ln \sigma = - \frac{Ea}{kT} \quad \text{Denklem 6.2.}$$

$$Ea = -\tan \alpha \cdot k \cdot 1000 \text{ ifadesi elde edilir.} \quad \text{Denklem 6.3.}$$

k; Boltzman sabiti, $\tan \alpha$ ise $\ln \sigma$ -1000/T grafiğinin eğimidir.

Tablo 6.1. H grubu numunelerin Aktivasyon Enerjisi tablosu

Numune	İçerik	Ea_1	Ea_2
H ₀	Saf ZnO Katkısız	0,048	0,43
H ₁	% (0,1) G + KNT Katkılı	0,082	0,32
H ₂	% (0,4) G + KNT Katkılı	0,17	0,38
H ₃	% (0,8) G + KNT Katkılı	0,086	0,3

Tablo 6.2. S grubu numunelerin Aktivasyon Enerjisi tablosu

Numune	İçerik	Ea_1	Ea_2
S ₀	Sol-jel ZnO Katkısız	0,12	0,38
S ₁	% (0,1) G + KNT Katkılı	0,24	0,67
S ₂	% (0,4) G + KNT Katkılı	0,19	0,41
S ₃	% (0,8) G + KNT Katkılı	0,27	0,24

Aktivasyon Enerjisi I seviyesi sıg donör seviyesine tekabül etmekteyken, Aktivasyon Enerjisi II seviyesi ise derin donör seviyesine karşılık gelir.

6.4. Kompozit Numunelerin Optik Analiz Sonuçları

Yarı iletken bir malzeme yüzeyine gönderilen foton enerjisi; yarı iletkenin yasak enerji aralığına (E_g) eşit veya daha fazla bir değerde ise, bunun neticesinde valans bandındaki bir elektron uyarılarak iletim bandına geçer ve bu olay soğurma olarak adlandırılır[52].

Lineer soğurma katsayısı α ;

$$\alpha = A/d \quad \text{Denklem 6.4.}$$

ifadesi kullanılarak hesaplanır. Denklemde A absorbans değerini ve d ise malzemenin kalınlığını belirtmektedir. α malzemenin yoğunluğuna, gelen ışığın dalga boyuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir. Yarı iletkenlerde dört çeşit soğrulma olayı gözlemlenir. Bunlar; temel soğrulma olayı, ışığın eksitonlar tarafından soğrulması, ışığın serbest yük taşıyıcıları tarafından soğrulması ve katkı atomları tarafından soğrulmasıdır [53].

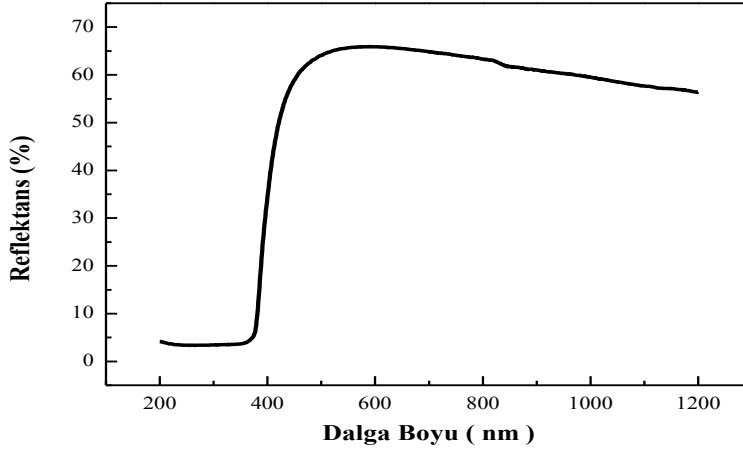
Yarı iletken malzemelerin optik ölçüm değerlerinden yararlanılarak belirlenen diğer bir parametreyse yasak enerji aralığıdır. Yarı iletkenlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde en basit yöntemlerden biri de temel soğurma spektrumundan yararlanarak optik metodu kullanmaktır. Enerjisi bilinen bir foton tarafından valans bandından iletim bandına uyarılması olarak bilinen ve absorpsiyonun keskin bir artış gösterdiği bölge temel soğurma bölgesi olarak belirtilir. Temel soğurma sınırında yarı iletkenlerde doğrudan band geçişi ve dolaylı band geçişi olmak üzere iki tür geçiş olayı ortaya çıkabilir[54].

Yarı iletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde kullanılan optik yöntem bunun yanında optik geçişlerle ilgili de bilgi vermektedir. Bu yöntemde yarı iletken malzemenin yasak enerji aralığı, temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden tespit edilir. Bu değişimde lineer kısmın doğrultusunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri, yarı iletkenin yasak enerji aralığını vermektedir.

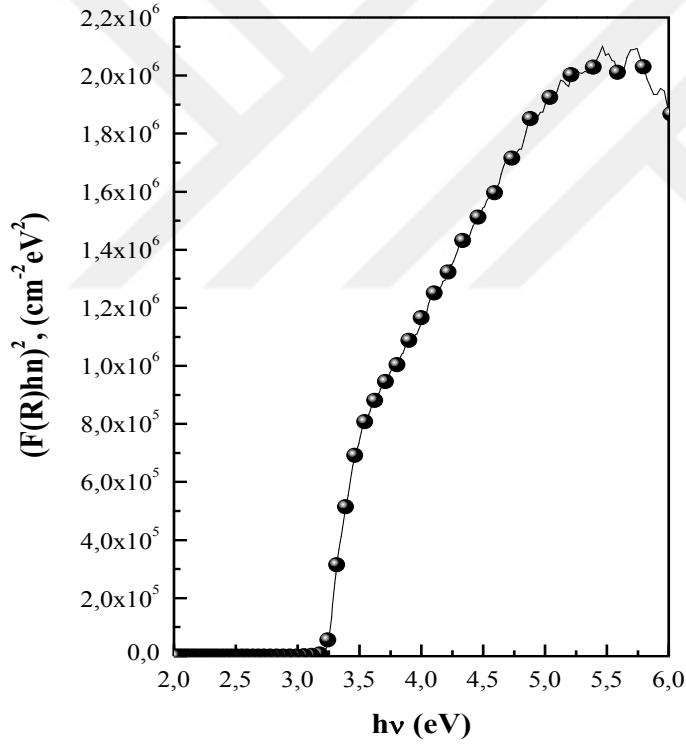
Direkt band geçişte soğurma katsayısı (α) ile gelen fotonun enerjisi ($h\nu$) arasındaki bağıntı;

$$n_0 \alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \quad \text{Denklem 6.5.}$$

6.4.1. H grubu Numunelerinin Optiksel Grafikleri

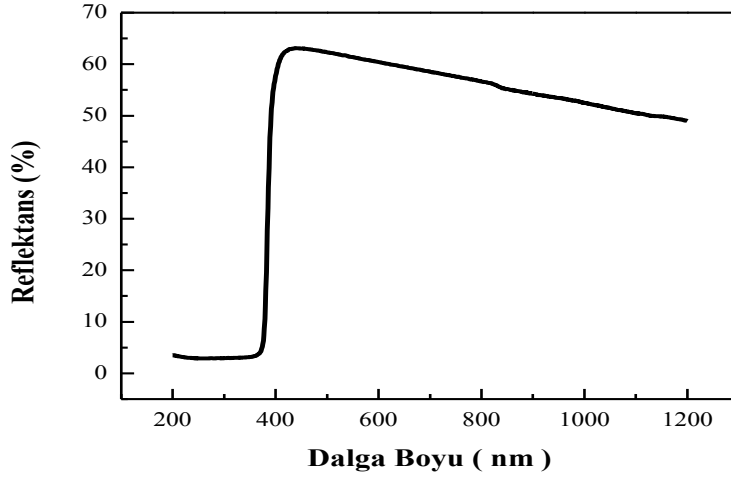


Şekil 6.19. H₀ numunesinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiği

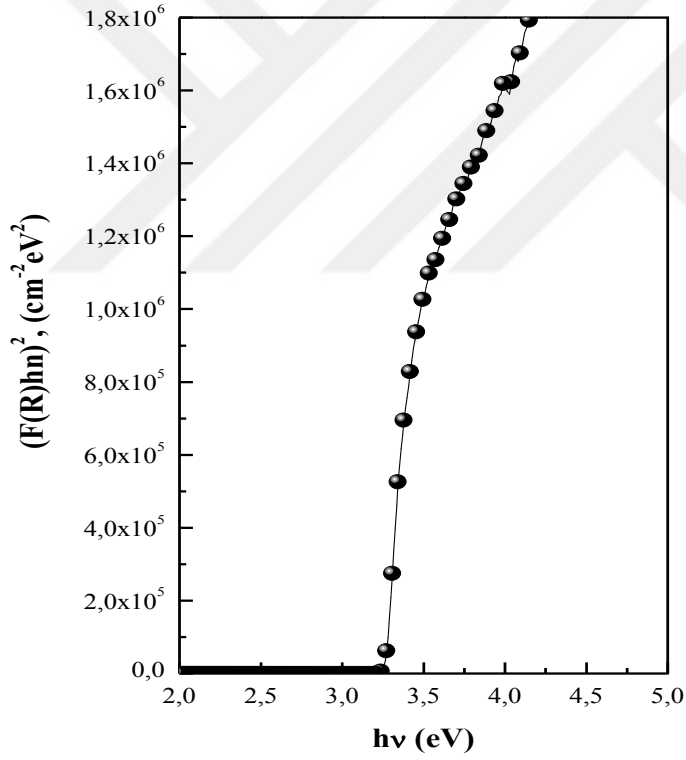


Şekil 6.20. H₀ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 6.19'da H₀ numunesinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 6.20'de ise $(\alpha h\nu)^2$ değerinin $h\nu$ (foton enerjisi) 'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. H₀ numunesi için yasak enerji aralığı Eg 3,19 eV olarak bulunmuştur.

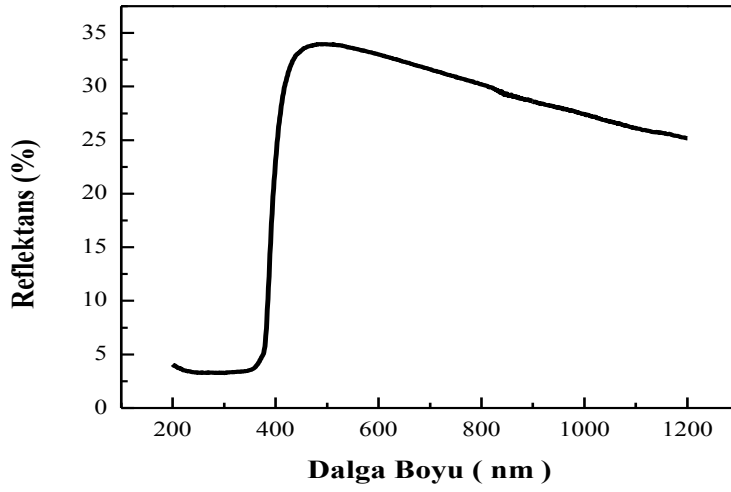


Şekil 6.21. H₁ numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği

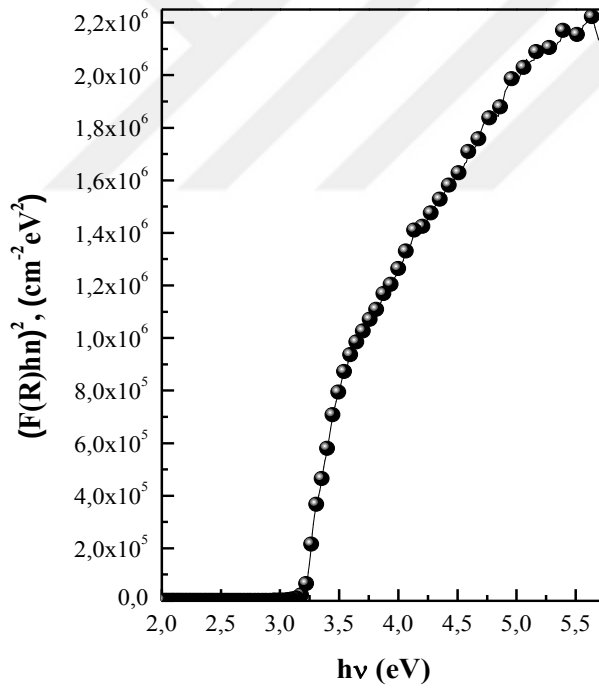


Şekil 6.22. H₁ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 6.21.'de H₁ numunesinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 6.22'de ise $(\alpha h\nu)^2$ değerinin $h\nu$ (foton enerjisi) 'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. H₁ numunesi için yasak enerji aralığı E_g 2,54 eV olarak bulunmuştur.

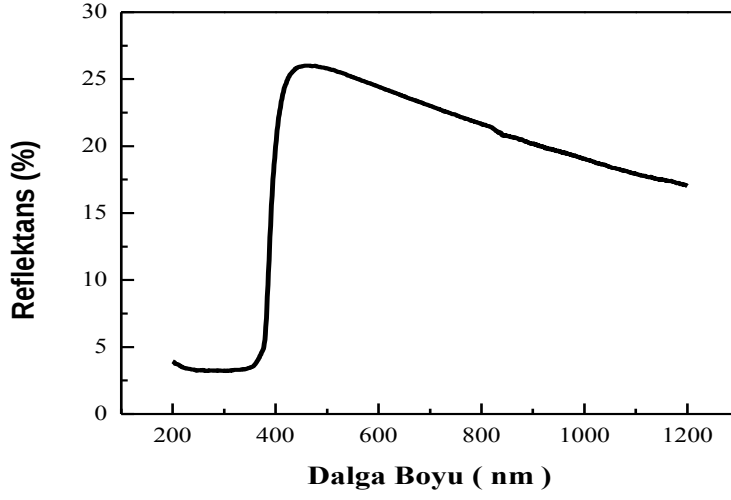


Şekil 6.23. H₂ numunesinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiği

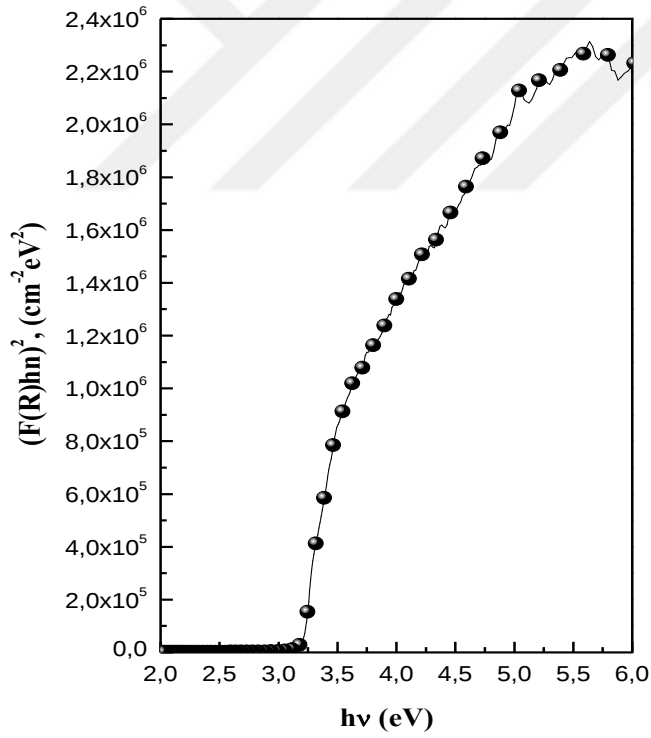


Şekil 6.24. H₂ numunesinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 6.23.'de H₂ numunesinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 6.24.'de ise $(\alpha h\nu)^2$ değerinin $h\nu$ (foton enerjisi) 'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. H₂ numunesi için yasak enerji aralığı E_g 3,2 eV olarak bulunmuştur.



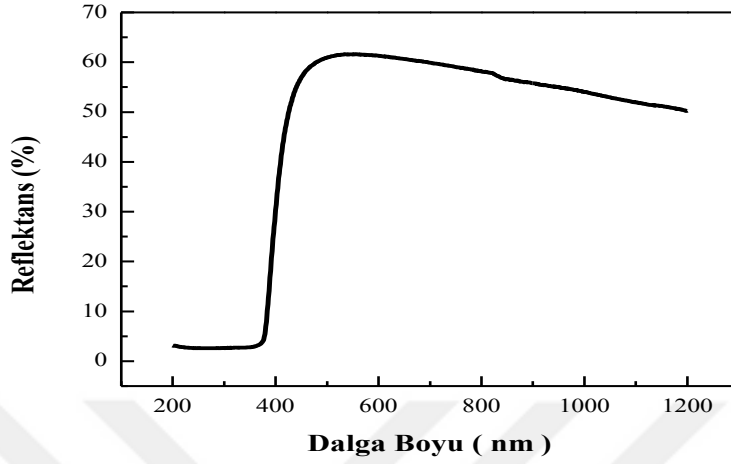
Şekil 6.25. H₃ numunesinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiği



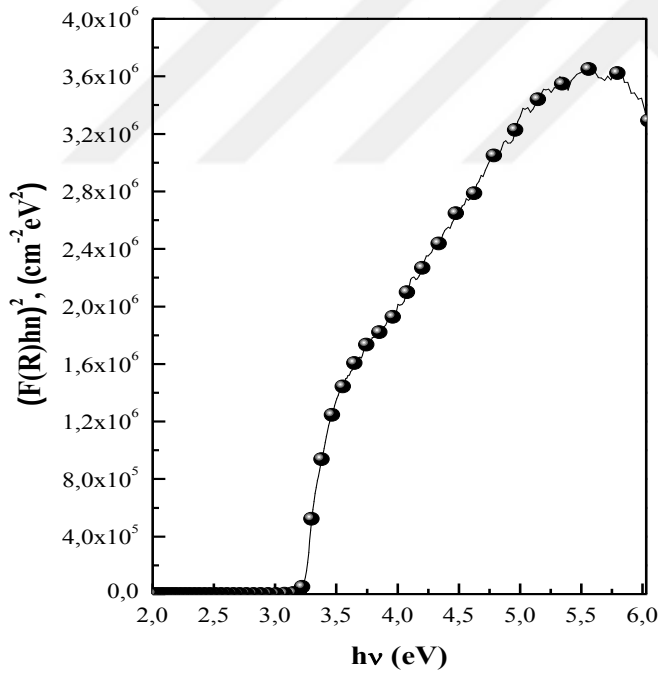
Şekil 6.26. H₃ numunesinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 6.25.'de H₃ numunesinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 6.26.'da ise $(\alpha hv)^2$ değerinin hv (foton enerjisi) 'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının hv enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. H₃ numunesi için yasak enerji aralığı E_g 3,21 eV olarak bulunmuştur.

6.4.2. S grubu Numunelerinin Optiksel Grafikleri

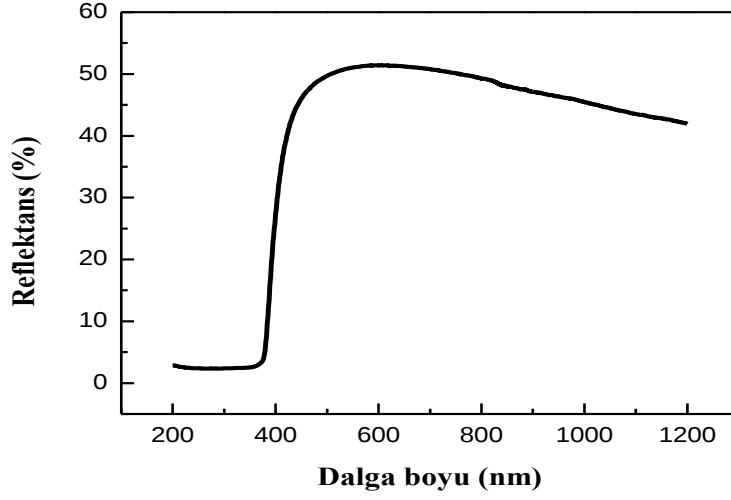


Şekil 6.27. S₀ numunesinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiği

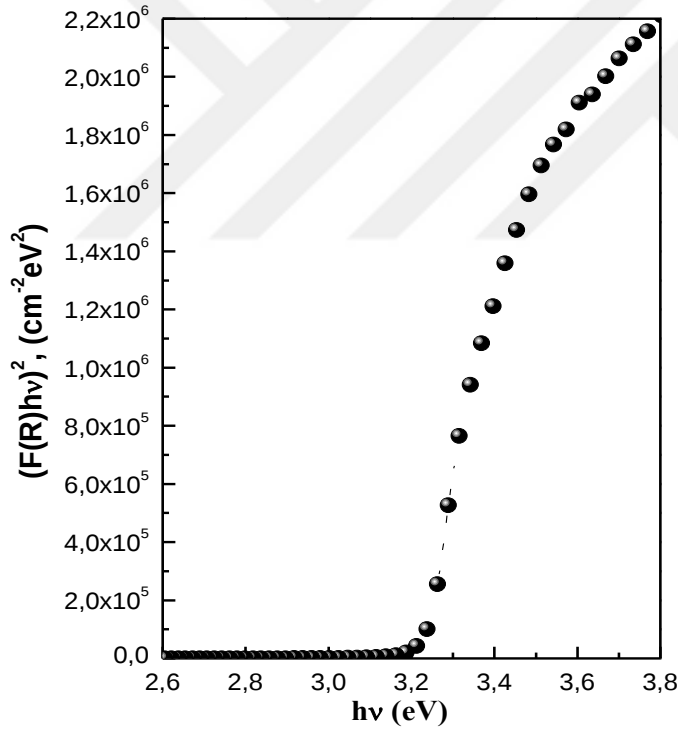


Şekil 6.28. S₀ numunesinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 6.27'de S₀ numunesinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 6.28.'de ise $(\alpha hv)^2$ değerinin hv (foton enerjisi) 'ye göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının hv enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. S₀ numunesi için yasak enerji aralığı Eg 3,2 eV olarak bulunmuştur.

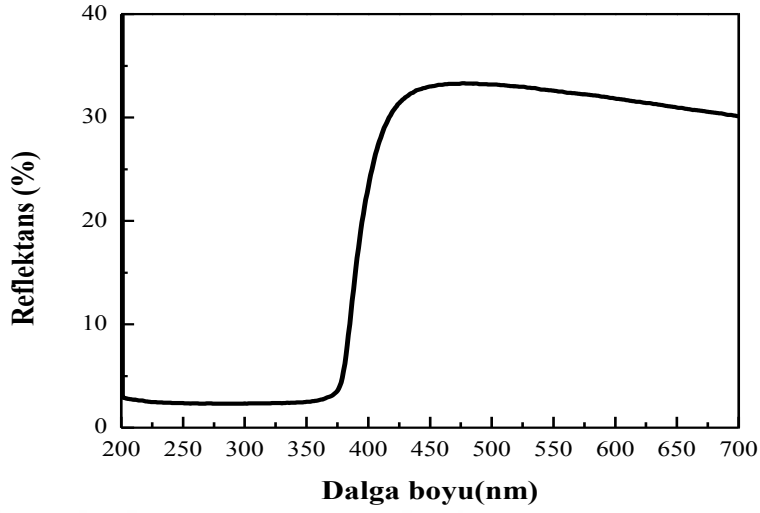


Şekil 6.29. S₁ numunesinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiği

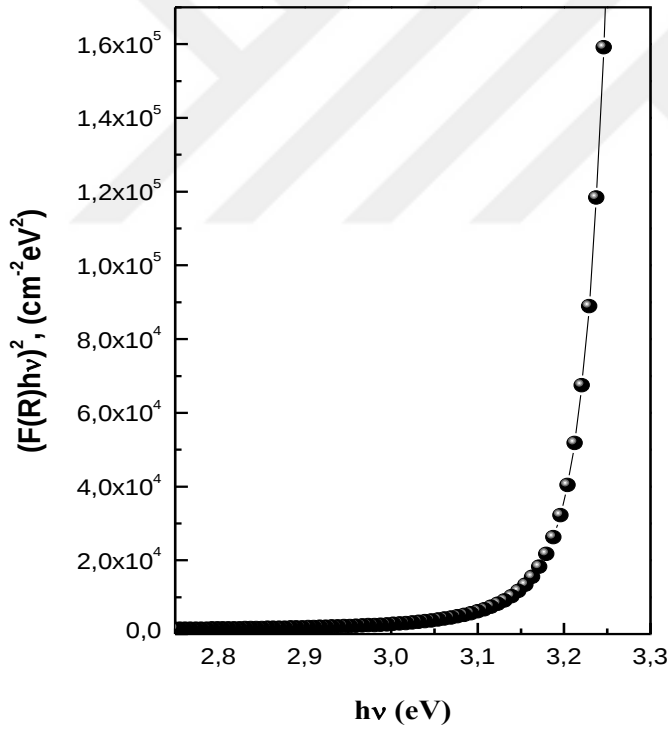


Şekil 6.30. S₁ numunesinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 6.29.'da S₁ numunesinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 6.30.'da ise $(\alpha hv)^2$ değerinin hv (foton enerjisi) 'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının hv enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. S₁ numunesi için yasak enerji aralığı Eg 3,09 eV olarak bulunmuştur.

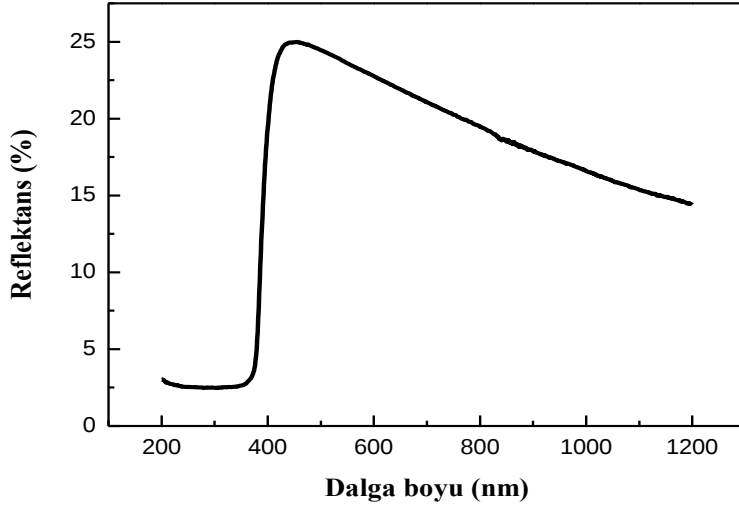


Şekil 6.31. S₂ numunesinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiği

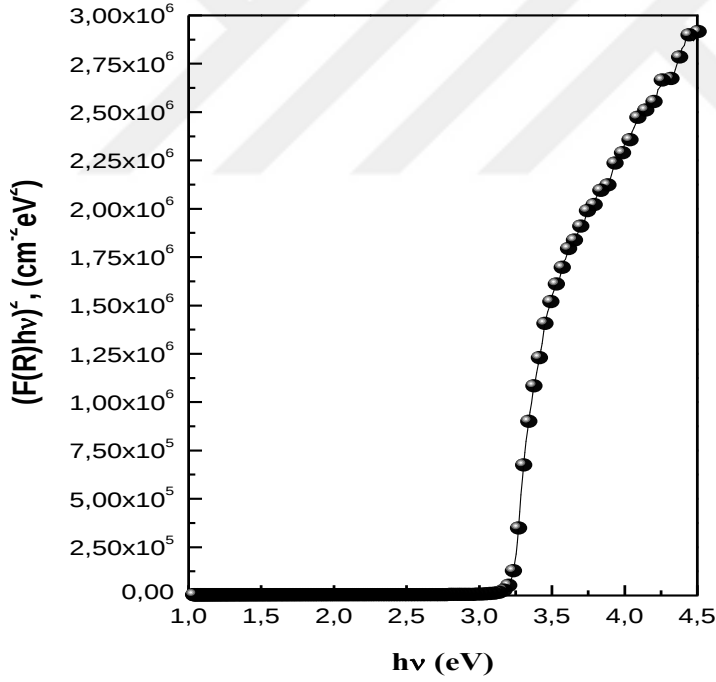


Şekil 6.32. S₂ numunesinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 6.31.'de S₂ numunesinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 6.32.'de ise $(\alpha hv)^2$ değerinin hv (foton enerjisi) 'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının hv enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. S₂ numunesi için yasak enerji aralığı E_g 3,16 eV olarak bulunmuştur.

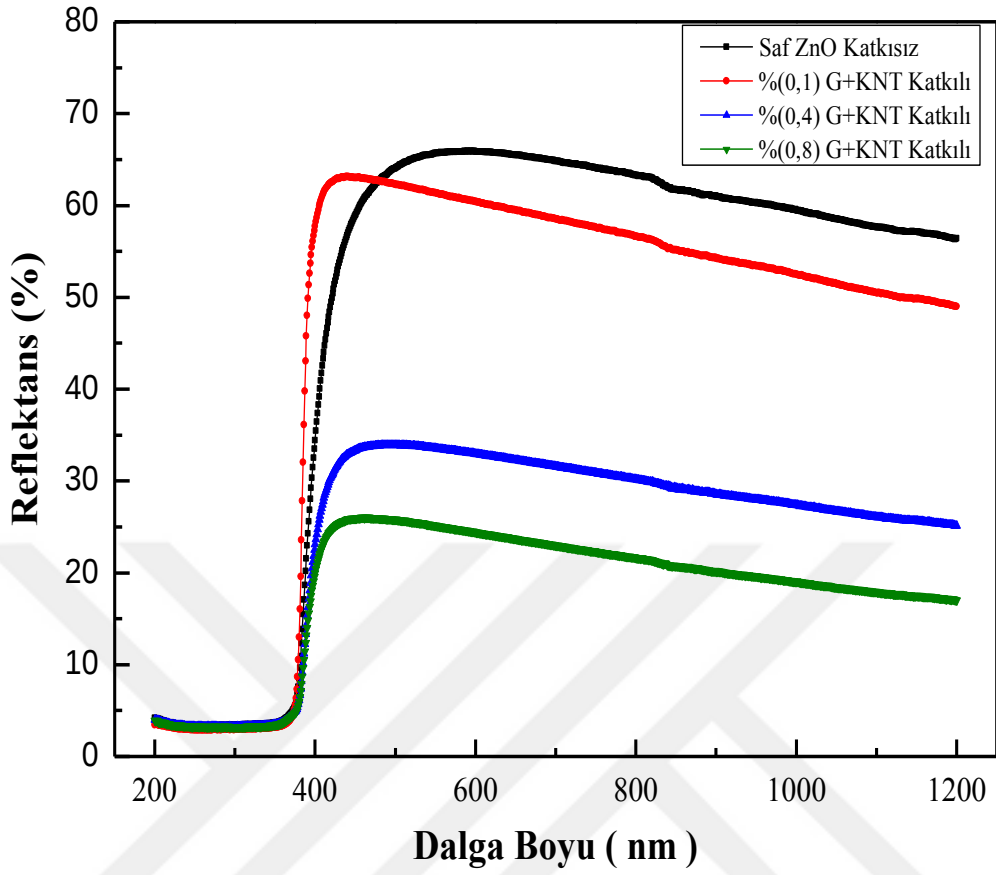


Şekil 6.33. S₃ numunesinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiği



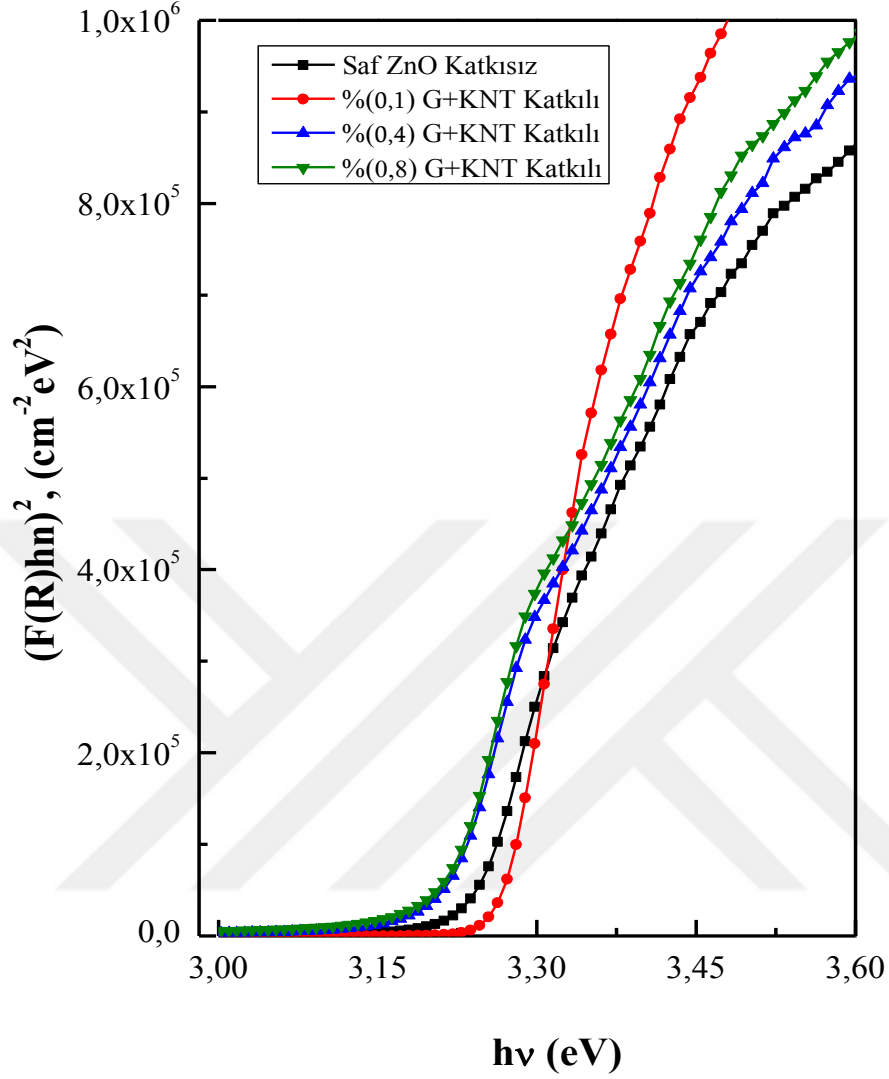
Şekil 6.34. S₃ numunesinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 6.33.'de S₃ numunesinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiği gösterilmiştir. Şekil 6.34.'de ise $(\alpha hv)^2$ değerinin hv (foton enerjisi) 'e göre değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmının hv enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. S₃ numunesi için yasak enerji aralığı E_g 3,3 eV olarak bulunmuştur.



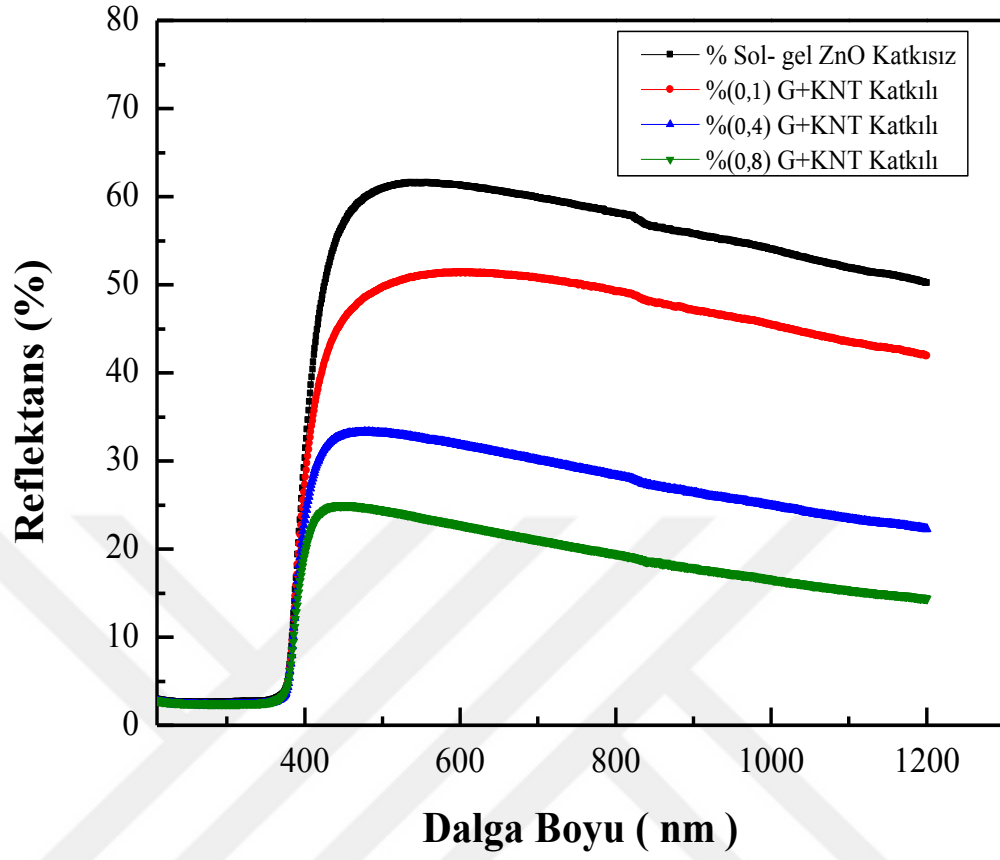
Şekil 6.35. H grubu numunelerinin yansıma – dalga boyu spektrum grafiği

Şekil 6.35.'de gösterilen grafikte numunelere ilave edilen takviye oranının artmasıyla reflektans değerinde ters orantılı bir durum söz konusu olmuştur. % 0,8 KNT-G takviyeli numunede reflektans değeri % 15 seviyesine kadar düşmüştür.



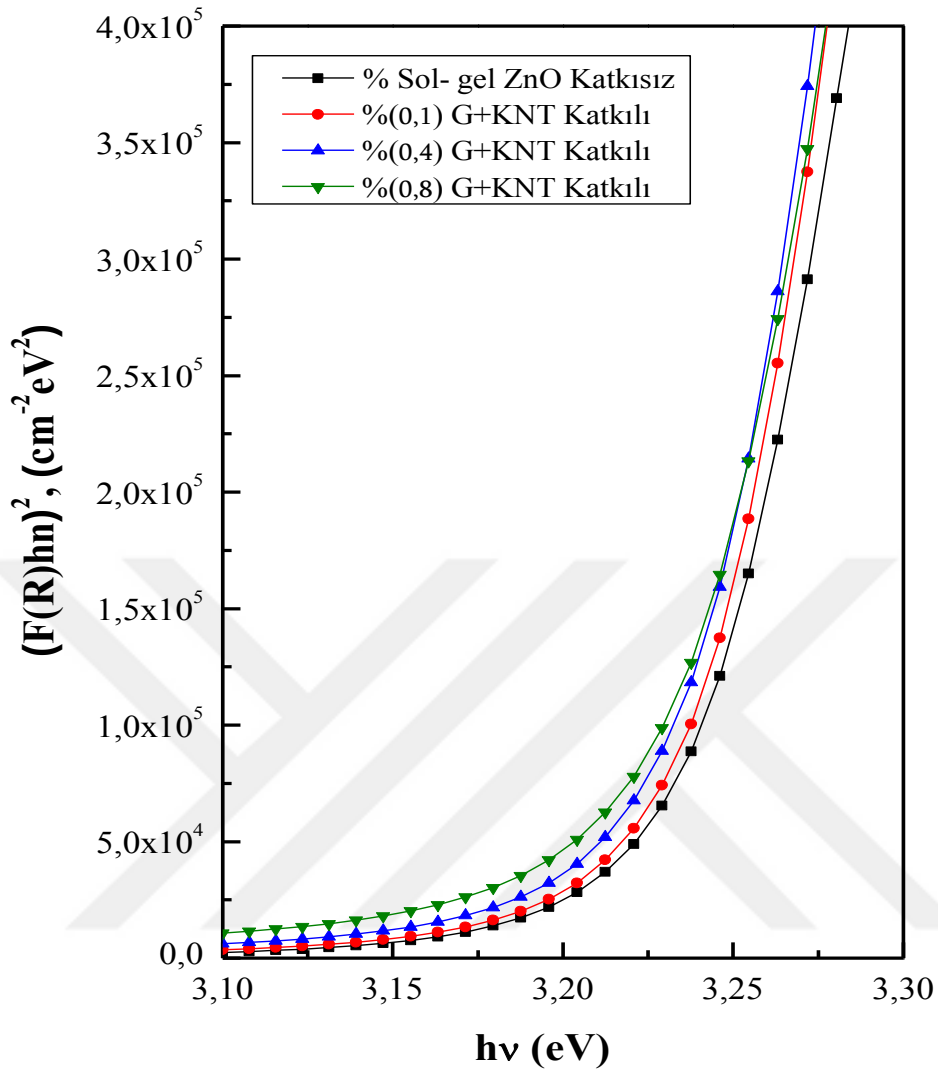
Şekil 6.36. H grubu numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 6.36.'da H grubu numunelerinin karşılaştırmalı $(\alpha h\nu)^2$ 'in $h\nu$ (foton enerjisi)' e göre değişim grafiği verilmiştir, grafikteki değerlerden fayadalanıp numunelerin e.V değerleri ölçülmüştür. Takviye oranının en yüksek olduğu (% 0,8 G+KNT) H₃ numunesinin yasak enerji aralığı değeri 3,21 e.V ölçülerek en yüksek değeri vermiştir.



Şekil 6.37. S grubu numunelerinin yansım – dalga boyu spektrum grafiği

Şekil 6.37.'de sol-gel metoduyla üretilen kompozit malzemelerine ilave edilen takviye oranı artışıyla, reflektans değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu durum hazır olarak temin edilen saf ZnO matrisli numunelerde de aynı şekilde gözlemlenmiştir.



Şekil 6.38. S grubu numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekil 6.38.'de S grubu numunelerinin karşılaştırmalı $(\alpha h\nu)^2$, in $h\nu$ (foton enerjisi)' e göre değişim grafiği verilmiştir, grafikteki değerlerden fayadalanıp numunelerin e.V değerleri ölçülmüştür. Takviye oranının en yüksek olduğu (% 0,8 G+KNT) S₃ numunesinin yasak enerji aralığı değeri 3,3 e.V ölçülerek en yüksek değeri vermiştir.

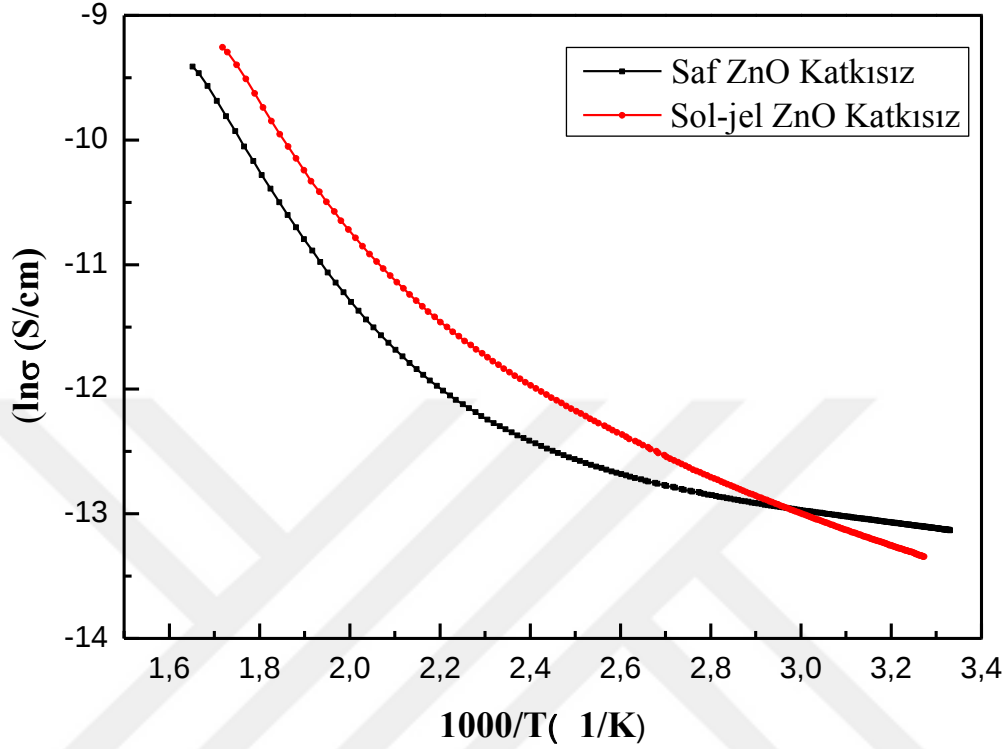
Tablo 6.3. H ve S grubu numune içerikleri ve Eg değerleri

Numune	ZnO	G + KNT Miktarı (% ağı.)	Eg (eV)
H ₀	Saf ZnO	0	3,19
H ₁	G + KNT Katkılı	(0,1)	2,54
H ₂	G + KNT Katkılı	(0,4)	3,2
H ₃	G + KNT Katkılı	(0,8)	3,21
S ₀	Sol-jel ZnO	0	3,2
S ₁	G + KNT Katkılı	(0,1)	3,09
S ₂	G + KNT Katkılı	(0,4)	3,16
S ₃	G + KNT Katkılı	(0,8)	3,3

Ticari olarak üretilmiş ZnO kullanılarak hazırlanan kompozit numunelerinin yasak enerji aralıklarında G+KNT takviyesi ile düşüş ve takviye oranı arttıkça az miktarda artış gözlenip, en yüksek değer H grubunda H₃ numunesinde, S grubunda ise S₃ numunesinde hesaplanmıştır. Benzer durum sol-jel metodu uygulanarak üretilen ZnO matrisli numunelerde de söz konusu olmuştur. Takviyeli malzemelerin Eg değerlerinde çok az miktarlarda düşüş ve artış belirlenmiş olup, en yüksek yasak enerji aralığı değerine S₃ numunesinde rastlanmıştır.

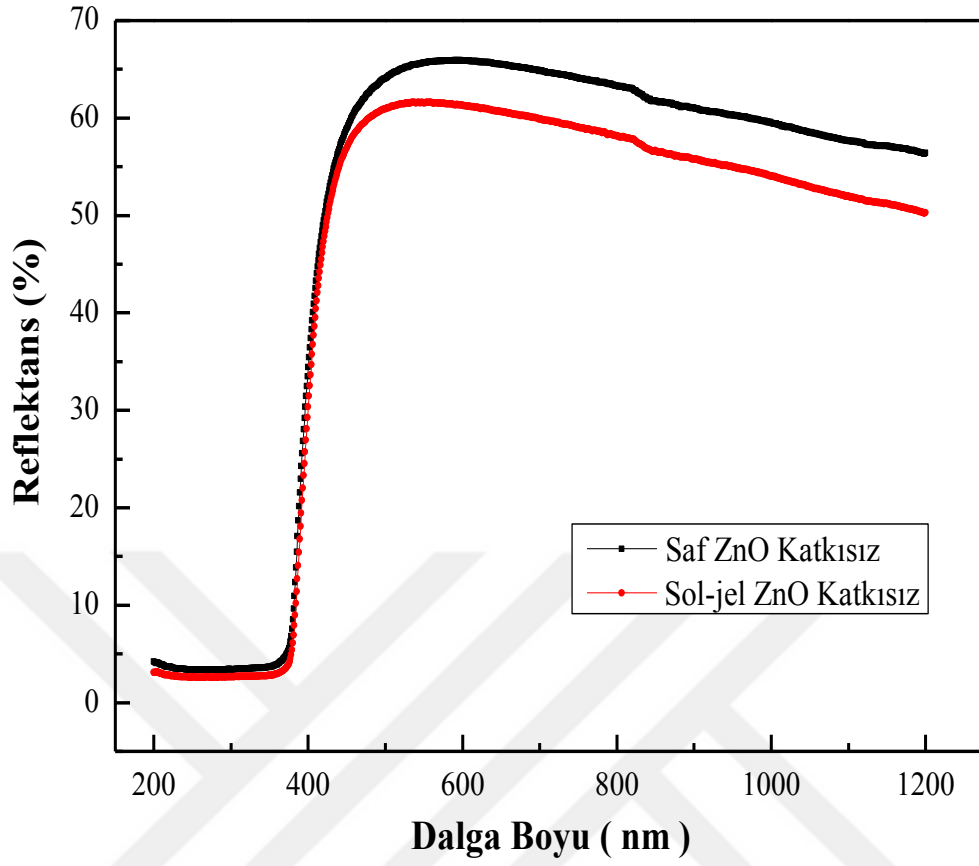
6.5. Eşit Takviye Oranlarına Göre H ve S grubu Numunelerinin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin Karşılaştırmalı Grafikleri

6.5.1. H₀ ve S₀ Numunelerinin Elektriksel ve Optiksel Grafikleri



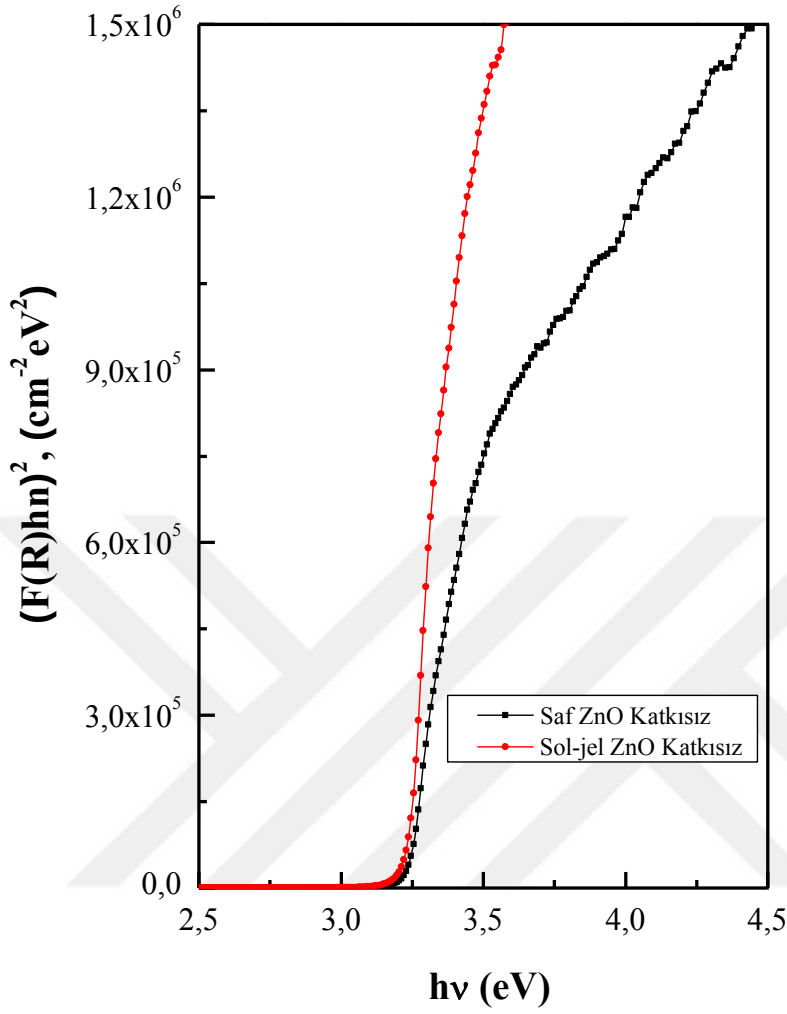
Şekil 6.39. H₀ ve S₀ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği

Şekilde verilen H₀ ve S₀ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiğinde oda sıcaklığından yaklaşık 60 °C sıcaklığa kadar H₀ numunesinin iletkenliği daha yüksek olmasına rağmen 60 °C 'den itibaren sıcaklık artışıyla S₀ numunesinin elektriksel iletkenliği H₀ numunesine göre daha fazladır.



Şekil 6.40. H_0 ve S_0 numunelerinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiği

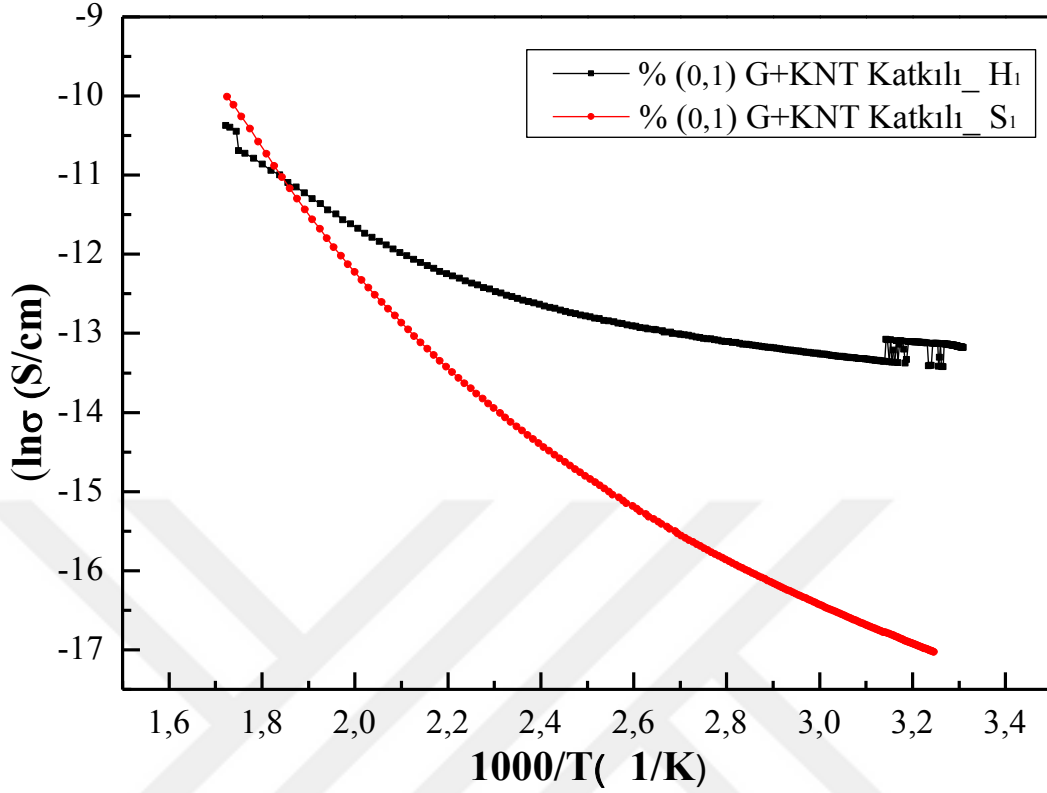
Şekilde gösterilen H_0 ve S_0 Numunelerinin yansımaya – dalga boyu spektrum grafiğinde yaklaşık 430 nm dalga boyu değerine kadar reflektans değerleri hemen hemen eşitken, bu değerden sonraki dalga boylarında H_0 numunesinin reflektans değeri daha yüksektir.



Şekil 6.41. H_0 ve S_0 numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

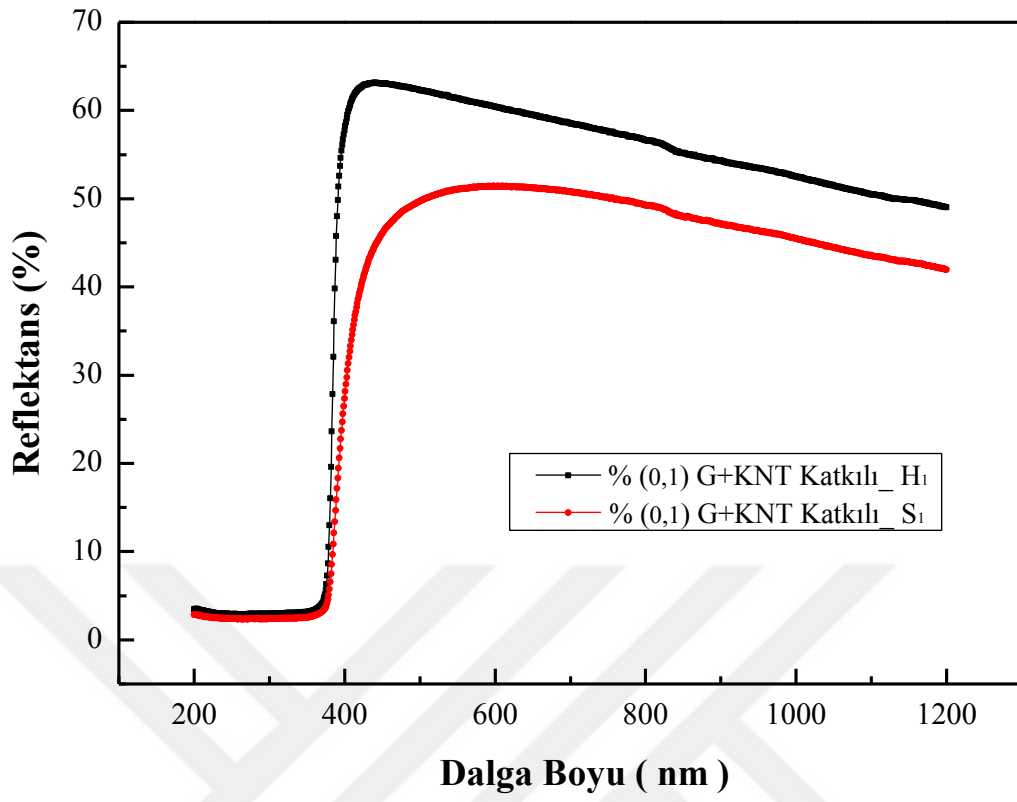
Şekilde gösterilen H_0 ve S_0 Numunelerinin foton enerjisi değişim grafiğinden faydalanılarak, H_0 numunesinin yasak enerji aralığı değeri 3,19 e.V, S_0 numunesinin yasak enerji aralığı değeri ise 3,2 e.V olarak hesaplanmıştır,

6.5.2. H₁ ve S₁ Numunelerinin Elektriksel ve Optiksel Grafikleri



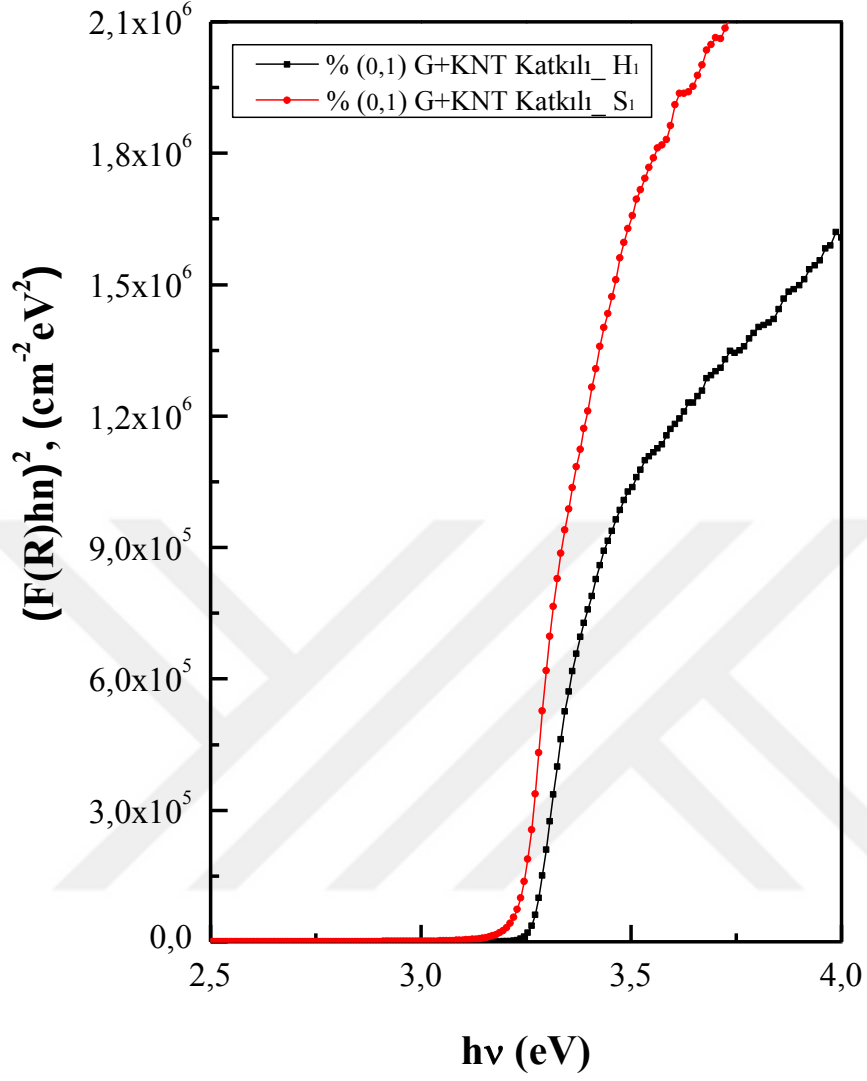
Şekil 6.42. H₁ ve S₁ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği

Şekilde gösterilen elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiğinde, oda sıcaklığından yaklaşık 250 °C sıcaklık değerine kadar hazır olarak temin edilen ZnO matrisli ve % 0,1 G+KNT takviyeli H₁ numunesinin iletkenlik özelliği daha yüksek olup, 250 °C sıcaklık değerinden sonra sol-gel metodu ile üretilen S₁ numunesinin elektriksel iletkenlik değeri daha yüksek değerde olduğu görülmektedir.



Şekil 6.43. H₁ ve S₁ numunelerinin yansıtma – dalga boyu spektrum grafiği

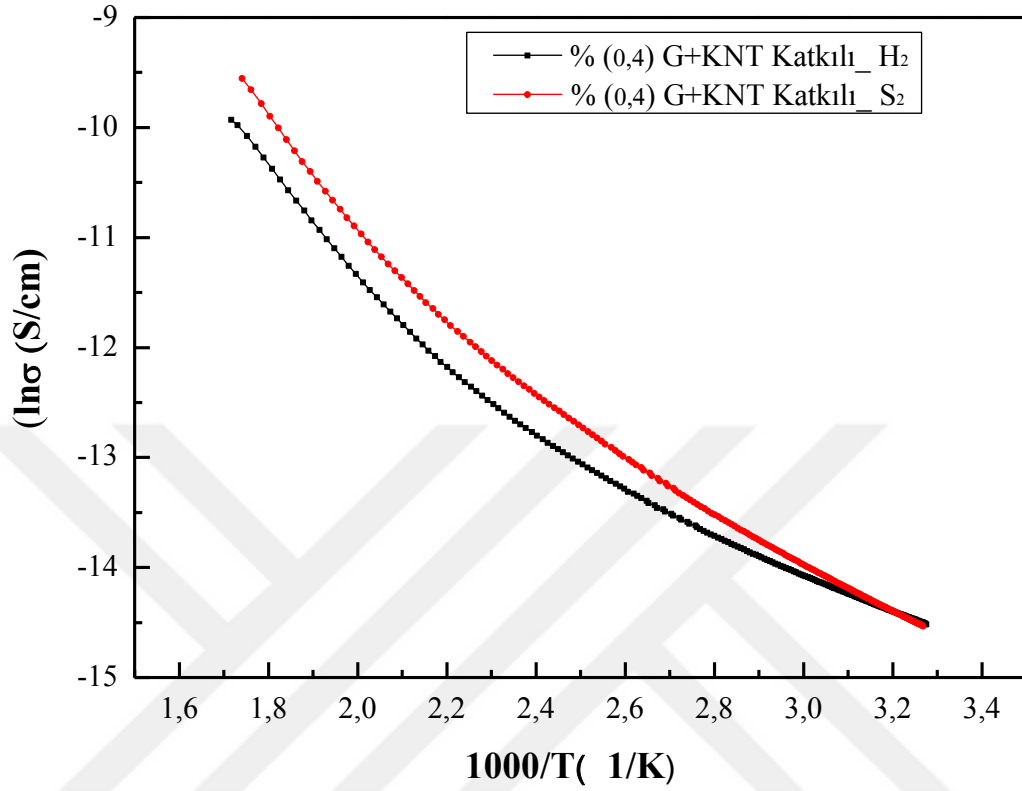
Şekildeki grafikte görüldüğü gibi yaklaşık 400 nm dalga boyu değerinden sonra H₁ numunesinin yansıtma yüzdesi değeri S₁ numunesine göre daha yüksektir.



Şekil 6.44. H₁ ve S₁ numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

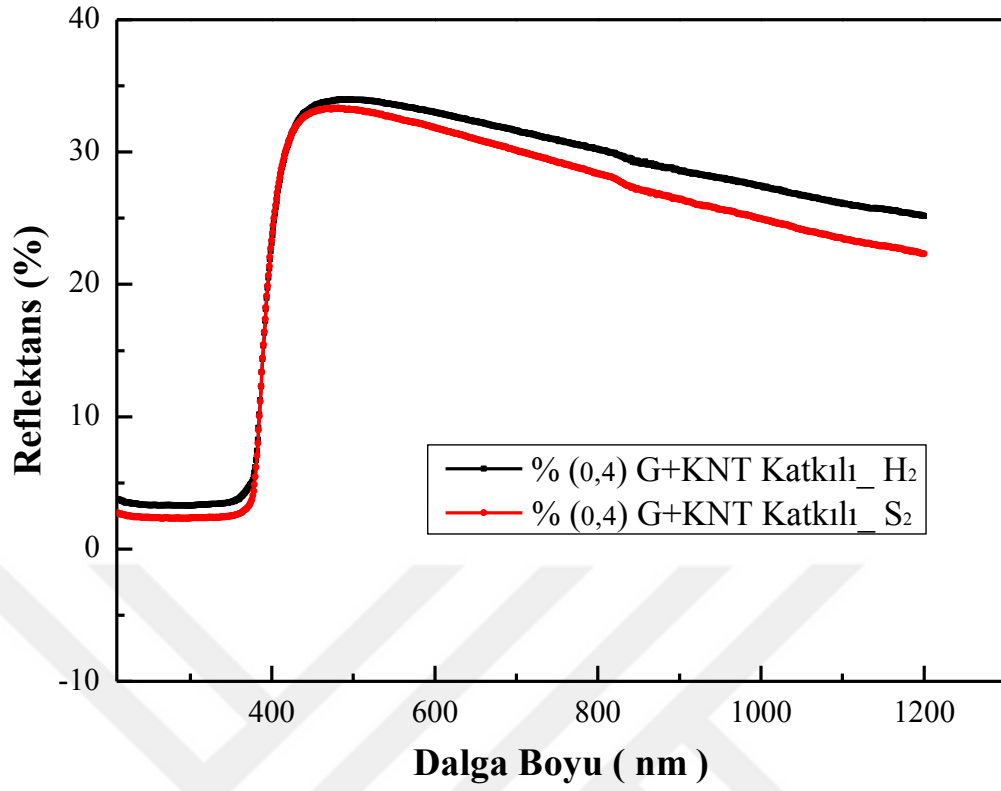
Şekilde gösterilen grafikten elde edilen yasak enerji değerlerine göre, H₁ numunesinin e.V değeri 2,54 olup, S₁ numunesinin ise 3,09 e.V 'dir.

6.5.3. H₂ ve S₂ Numunelerinin Elektriksel ve Optiksel Grafikleri



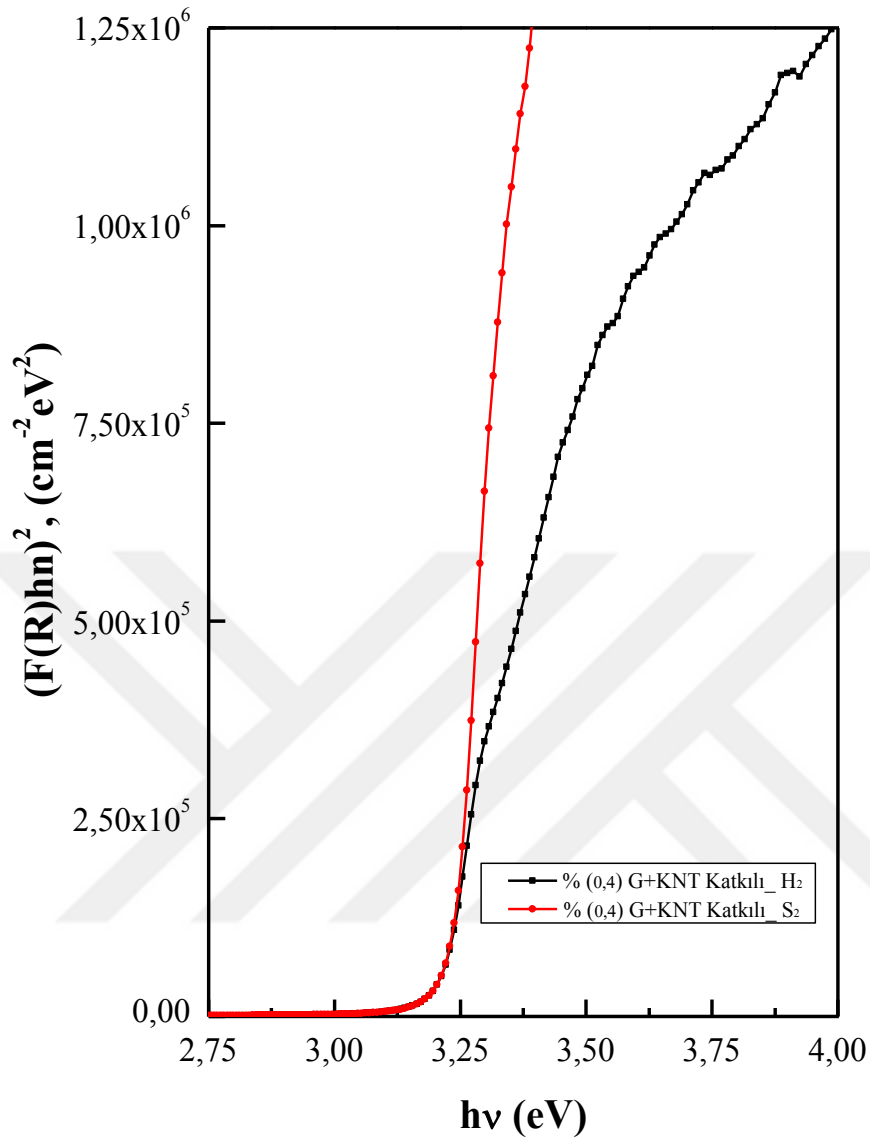
Şekil 6.45. H₂ ve S₂ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği

Şekilde gösterilen grafikte, gerek düşük sıcaklık gerekse yüksek sıcaklık değerlerinde sol-gel matrisli, % 0,4 G+KNT takviyeli S₂ malzemesinin elektriksel iletkenlik kabiliyeti daha yüksektir.



Şekil 6.46. H₂ ve S₂ numunelerinin yansımada – dalga boyu spektrum grafiği

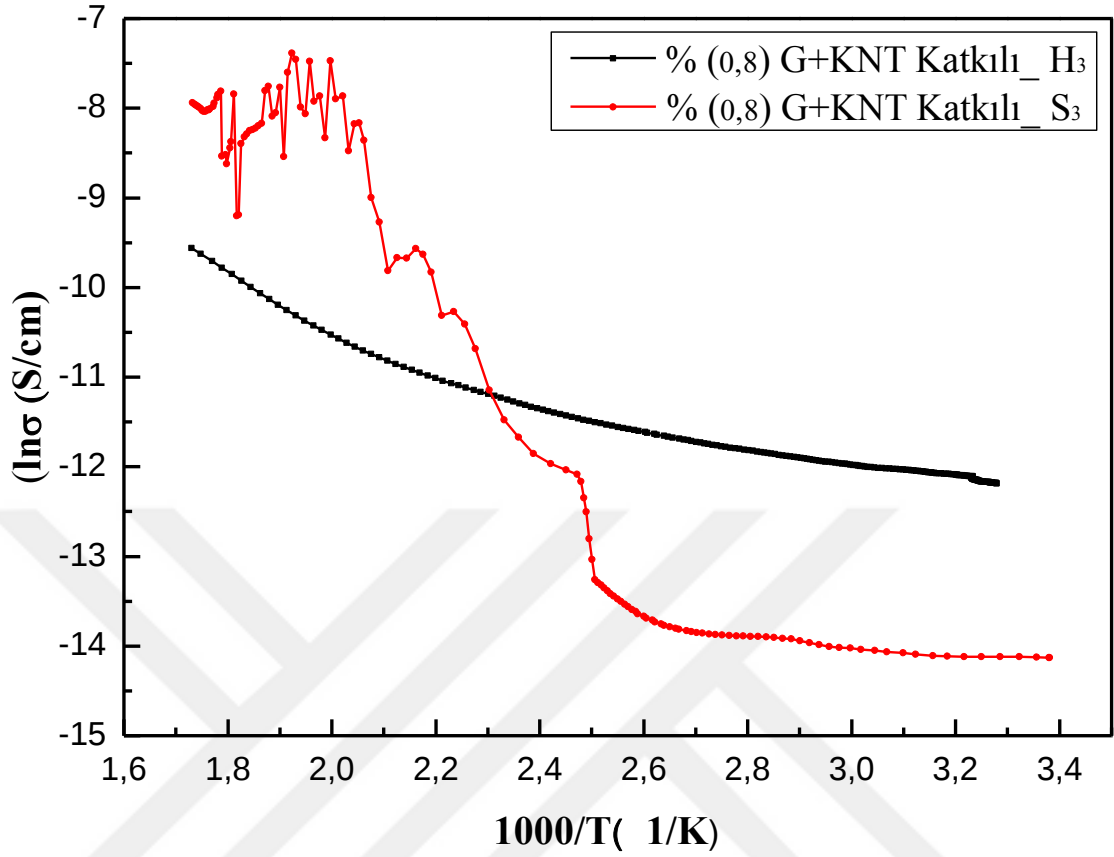
Şekildeki yansımada – dalga boyu spektrum grafiğinden de anlaşılacağı üzere, H₂ numunesinin yüzde reflektans değeri S₂ numunesine göre daha yüksektir.



Şekil 6.47. H₂ ve S₂ numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

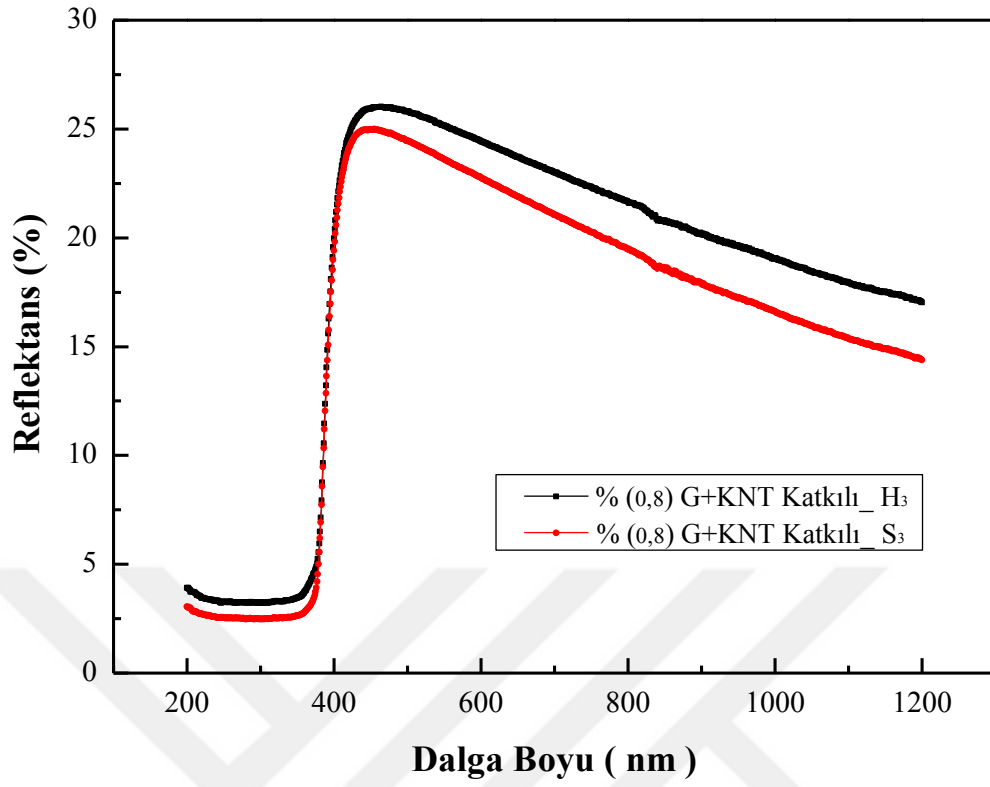
Şekildeki grafikten, H₂ numunesinin yasak enerji aralığı değeri 3,2 e.V olup, S₂ numunesinin yasak enerji aralığı değeri ise 3,16 olarak hesaplanmıştır.

6.5.4. H₃ ve S₃ Numunelerinin Elektriksel ve Optiksel Grafikleri



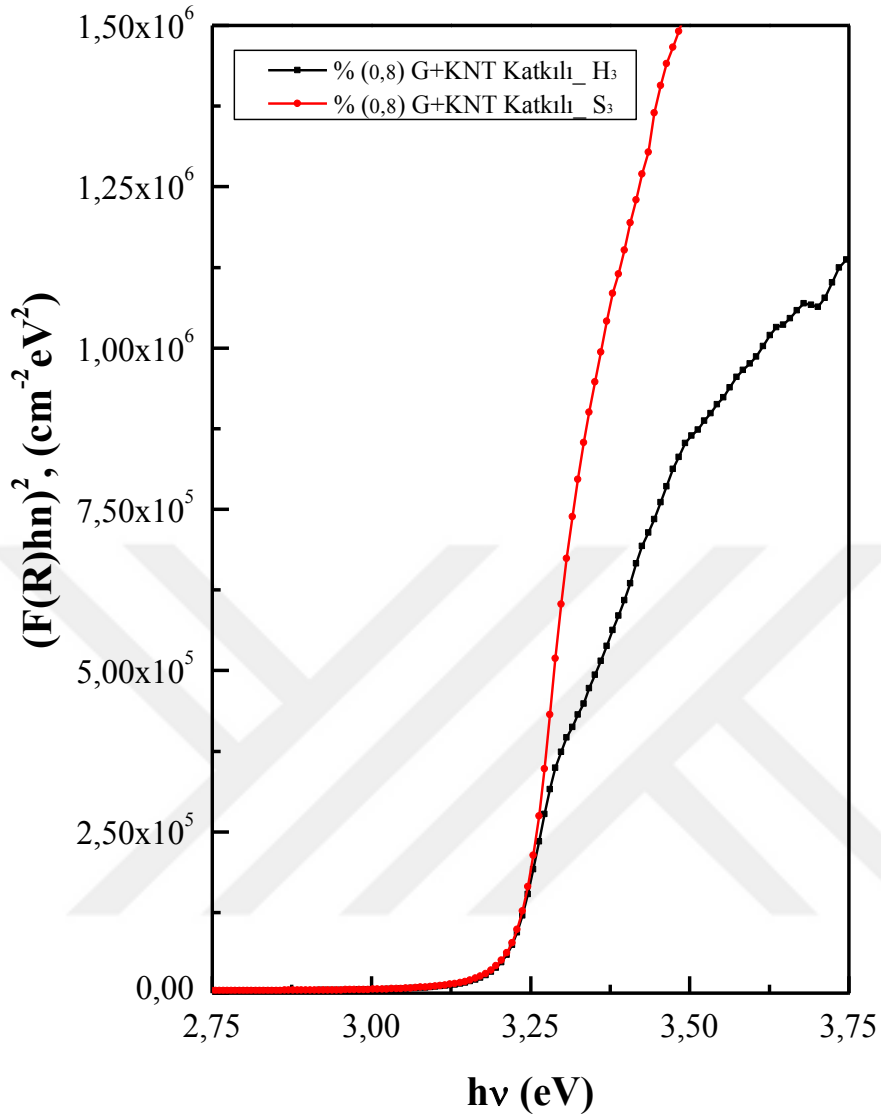
Şekil 6.48. H₃ ve S₃ numunelerinin elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiği

Şekilde gösterilen elektriksel iletkenlik - sıcaklık grafiğinde, oda sıcaklığından yaklaşık olarak 160 °C sıcaklığa kadar H₃ numunesinin elektriksel iletkenliği daha iyi olup, 160 °C değerinden sonra S₃ numunesinin iletkenlik özelliği daha fazla artarak H₃ numunesine göre daha üstün bir iletkenlik özelliği sergilemiştir.



Şekil 6.49. H₃ ve S₃ numunelerinin yansımada – dalga boyu spektrum grafiği

Şekildeki grafikte gösterildiği üzere diğer grup numunelerinin yüzde reflektans değerlerinde olduğu gibi H grubundaki numunenin yansımada değeri S grubundaki numuneye göre daha yüksek bir değere sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.50. H_3 ve S_3 numunelerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ (foton enerjisi) değişim grafiği

Şekildeki foton enerjisi değişim grafiğinden hesaplandığı üzere, H_3 numunesinin yasak enerji aralığı değeri 3,21 e.V olup H_x grubundaki en yüksek değere sahiptir, S_3 numunesinin yasak enerji aralığı değeri 3,3 e.V olup, bu değer de S grubu içerisindeki en büyük e.V değeridir.

7. SONUÇ

Yapılan deneysel çalışmalarda, fiziksel çöktürme yöntemiyle grafit malzemesinden grafen üretilmiştir. Elde edilen grafen, karbon nanotüp malzemesiyle karıştırılarak ticari olarak temin edilen saf ZnO ve sol-jel metoduyla üretilen ZnO matrisleri içerisine takviye elemanı olarak ilave edilmiştir. Ticari olarak hazır alınan ZnO kompozit malzemeleri grubu H, sol-jel yöntemiyle üretilen ZnO kompozit malzemeleri grubu ise S grubu olarak sınıflandırılmıştır.

Üretilen kompozit malzemelerinin SEM görüntüleri alınmış, sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikleri ve optiksel özellikleri ölçülerek aktivasyon enerjileri ve yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır.

Yapılan deneyler ve elde edilen grafikler neticesinde, her iki grupta da ilave takviye oranları arttıkça (% 0,1 ve % 0,4 G+KNT takviye oranları için) elektriksel iletkenlik değerlerinde düşüş gözlenmiş ancak en yüksek takviye oranına sahip H₃ (% 0,8 G+KNT) ve S₃ (% 0,8 G+KNT) numunelerinde elektriksel iletkenlik değerleri her bir grup için en yüksek değere ulaşmıştır. Ayrıca her iki grup arasında kıyaslama yapılacak olunursa, takviye oranları eşit olmak koşuluyla S grubu numunelerinin elektriksel iletkenliklerinin H grubuna göre daha yüksek değerlerde olduğu söylenebilir.

Numunelerin optik incelemeleri neticesinde tüm numunelerin yasak enerji aralıkları tespit edilmiştir. H ve S grubu yasak enerji aralığı değerleri her bir grubun numuneleri kendi içerisinde birbirlerine yakın değerlerde hesaplanmıştır ancak H grubundaki en yüksek yasak enerji aralığına sahip numune G+KNT takviye oranı en fazla olan H₃ numunesinde gözlenmiş olup aynı durum S grubunda da en yüksek değerin en fazla takviye oranına sahip olan S₃ numunesinde olduğu hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Kozal, B.**, 2012. Karbon Tabanlı Petek Örgülerin Elektronik Özellikleri, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- [2] **Pierson H.**, 1992. Handbook of Chemical Vapor Deposition Principles, Technology and Applications, Noyes Publication, New Jersey, U.S.A
- [3] **Robertson J.**, 2002. Diamond-Like Amorphous Carbon, *Journal Material Science and Engineering*, R37, pp 129-281.
- [4] **Lettington A.**, 1999. Applications of diamond like carbon thin films, *Carbon* vol: 36 No:5-6, 555-560.
- [5] **Doğan, N.**, 2013. Karbon Nanotüplerin Isıl Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- [6] <http://www.biyoloji.egitim.yyu.edu.tr/teknopdf/Karbon20016S.pdf>. 3 Mayıs 2017
- [7] **Doğan, Ö.H.**, 2014. Grafit Oksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi ile Grafen ve Metal-Grafen Kompozit Sentezi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- [8] **Ifakat, S.E.**, 2009. Karbon Esaslı Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
- [9] **Yılmaz, M.**, 2003. Fullerenlerin Yapısına Si ve Ge Katkılanması, Fen Bilimleri Enstitüsü, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- [10] **Karaduman, I.**, 20013. Grafen Yapıların Karbon Oksit Ortamında Elektriksel Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [11] **Dresselhaus M. S., G. Dresselhaus and P. C. Eklund**, 1996. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes; Academic Press: New York.
- [12] **Yetim, A.**, 2011. Karbon Nano Tüpler, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [13] **Harris, Peter J. F.**, 1999. Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century. Cambridge: Cambridge University Press.
- [14] **Treacy M.M.J., Ebbesen T.W. and Gibson J.M.**, 1996. Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes, *Nature*, 381, pp.678-680
- [15] **Krishnan A, Dujardin E, Ebbesen TW, Yianilos PN, Treacy MMJ**, 1998. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B*;58(20):14013-9

- [16] **Wang E.W., Sheehan P.E. and Lieber C.M.**, 1997. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes and Carbon Nanotubes, *Science*, 277, pp.1971 -1973.
- [17] **Wernik J. M., Meguid S. A.**, 2009. Atomistic-based continuum modeling of the nonlinear behavior of carbon nanotubes; Springer-Verlag
- [18] **Uygur, G.**, 2010. Grafen Benzeri Tabaka Eldesi İçin Sıvı Fazda Grafit Ayrıştırması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul
- [19] **Bayat, D.**, 2010. Grafen Tabanlı Nano Yapılarda Safsızlık Etkileri, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı, Ankara
- [20] **Taşaltın, N.**, 2010 ‘Palladyum, Niobyum, Tantalyum Nanotellerin Üretilmesi ve Hidrojen Gazını Algılama Özelliklerinin incelenmesi’, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Fizik Anabilim Dalı.
- [21] **Arseven, M.**, 2010 İleri Malzemeler Araştırma Grubu, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, Beytepe, Ankara. 1-37
- [22] <http://elektronikvearduino.blogspot.com.tr/2015/12/grafen-1-grafen-karbon-atomunun-bal.html> 8 Mayıs 2017
- [23] **Adams, J., Pendlebury, D.** 2011. Global Research Report Materials Science and Technology, Thomsons Reuters, UK.
- [24] **Anwar, A.W., Majeed, A., Ikbale, N., Ullah, W., Shuaib, A., Ilyas, U., Bibi, F., Rafique, H.M.**, 2015. Specific Capacitance and Cyclic Stability of Graphene Based Metal/Metal Oxide Nanocomposites: A Review. *Journal of Materials Science & Technology* 31 (2015) 699-707.
- [25] **Z. Xu, Y. Bando, L. Liu, W.L. Wang, X.D. Bai, D. Golberg**, *ACS Nano* 5 (2011) 4401-4406
- [26] **Y. Zhu, D.K. James, J.M. Tour**, *Adv. Mater.* 24 (2012) 4924-4955.
- [27] **N.O. Weiss, H.L. Zhou, L. Liao, Y. Liu, S. Jiang, Y. Huang, X.F. Duan**, *Adv. Mater.* 24 (2012) 5782-5825.
- [28] **Albayrak G.**, 2015. Karbon Nanotüp Katkılı Çinko Oksit Kompozitlerin Üretimi ve Elektriksel Özellikleri, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- [29] **Snoek, J.L.**, “Non-metallic Magnetic Material for High Frequencies”, *Philips Technical Review*, 8, 353-360, 1946.

- [30] **Thota, S., Dutta, T., Kumar, J.,** On the Sol–Gel Synthesis and Thermal, Structural and Magnetic Studies of Transition Metal (Ni, Co, Mn) Containing ZnO Powders, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, 2473–2486, 2006.
- [31] **Gao, X. P., Wang, L. Z.,** Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide, *Journal of Applied Physics*, 97, 4, 2005.
- [32] **Aktürk C.,** 2013. ZnO Nano Sistemlerinin Sentezlenmesi ve Manyetik Özelliklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi ile İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
- [33] **Fan, Z. ve Lu, J.G.,** “Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 1561 -1573, 2005.
- [34] **Wagner, C. ve Schottky, W.,** “Theorie der geordneten mischphasen”, *Z. Physik. Chem.*, 11, 163-210, 1930.
- [35] **Steele, B.C.H.,** *Electronic Ceramics*, Elsevier Science Publishing Co., London, 1991.
- [36] **Destriau, G.,** “The New Phenomenon of Electrophotoluminescence”, *Philosophical Mag.*, 38, 700-739, 1947.
- [37] **Wang, Z.L.,** “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications”, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 16, 829-858, 2004.
- [38] **Brinker, C.J., Scherer, G.W.,** 1990. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc, Boston, s462.
- [39] **Carter, C.B. and Norton, M.G.,** 2007. *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer, New York.
- [40] **Aurobind S.V., Amirthalingam K.P., Gomathi H.,** “Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 121, 1 –7, 2006.
- [41] **Mackenzie J.D., Bescher E.P.,** “Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol–Gel Process”, *Acc. Chem. Res.*, 40 (9), 810–818, 2007.
- [42] **Znaidi L.,** “Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review”, *Materials Science and Engineering B*, 174, 18–30, 2010.
- [43] **Maruszewski K., Strek W., Jasiorski M.,** “Technology and Applications of Sol-Gel Materials”, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 158, 439–450, 2003
- [44] **Morpurgo M., Teoli D., Palazzo B.,** “Influence of synthesis and processing conditions on the release behavior and stability of sol–gel derived silica xerogels embedded with bioactive compounds”, *Il Farmaco*, 60, 675–683, 2005.

- [45] **Livage J.**, “Sol-gel processes”, Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2, 132-138, 1997
- [46] **Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y.**, 2013. General Principles Of Sol - Gel, Journal of Engineering and Natural Sciences, Sigma 31, 456-476
- [47] **Güler Ö., Güler S.H., Selen V., Albayrak M.G., Evin E.**, Sentezlenen Genişletilmiş Grafit, Fullereneler, Nanotupler ve Karbon Nano, vol düşük sonikasyon güç ve sonikasyon zaman sıvı faz dökülmesiyle Grafen Katman üretimi. 24, sayı 2, 2016, 123-127
- [48] **Güler S.H., Güler Ö., Evin E.**, Frezeleme kullanarak Grafen Nano Katmanlar imalatı - Eksfoliasyon hibrid işlemi, Fullereneler, nanotüpler ve Karbon Nanoyapılar, Vol. 25 iss. . 1 2017, 34-39.
- [49] **Güler Ö., Güler S.H., Yakuphanoglu F., Aydin H., Aydın H., El-Tantawy F., El-Shazly M. Duraia & AN Fouda**, Elektrik ve Değirmen Tekniği, fullerenes Hazırlayan Karbon Nanotüp Hibrid Çinko Oksit Nanokompozitlerinin Optik Özellikleri, Nanotupler ve Karbon Nano (2015) 23, 865-869
- [50] **Güler Ö.**, Çinko oksit, Karbon nanotüp Kompozit Elektriksel ve Optik Özellikler Üzerinde Farklı Yöntemler Kullanılarak Üretilen Karbon Nanotüplerin Etkisi Malzeme Araştırma, Cilt 106, Sayı 6 International Journal of (Haziran 2015), s. 641-646.
- [51] **Güler S.H., Güler Ö., Evin E., Islak S.**, Elektrik ve Optik Özellikleri ZnO-Öğütülmüş Toz Metalurjisi Yoluyla, Optik Tarafından üretilen Fe₂O₃ nanokompozitler - Işık ve Elektron Optik, Cilt 127, Sayı 6, 2016 Mart ayı Uluslararası Dergisi, 3187-3191
- [52] **Takgün M.**, Kadmiyum Oksit Karbon Nanotüp Nanokompozitinin Elektriksel ve Optik Özellikleri, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- [53] **Park, S.S. and Mackenzie, J.D.**, 1995, Sol-gel-derived tin oxide thin films, Thin Solid Films, 258, 268-273.
- [54] **Demir, M.**, 2005. “SnO₂ filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine taban sıcaklığının etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

ÖZGEÇMİŞ

28.06.1989 yılında Elazığ'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Elazığ'da tamamladı. 2013 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Özel bir firmada üretim mühendisi olarak çalıştı. 2014 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Malzeme Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı ve halen aynı bölümde devam etmektedir.

