

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

**KARBON NANOTÜP KATKILI ÇİNKO OKSİT KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ**  
**VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**MUHAMMET GÖKHAN ALBAYRAK**  
**121130101**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 30.06.2015**

**Tezin Savunulduğu Tarih: 11.08.2015**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ertan EVİN**  
**Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU**  
**Doç. Dr. Serdar ALTIN**

**AĞUSTOS - 2015**

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

**KARBON NANOTÜP KATKILI ÇİNKO OKSİT KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE  
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ**

**MUHAMMET GÖKHAN ALBAYRAK**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Malzeme Anabilim Dalı**

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON NANOTÜP KATKILI ÇİNKO OKSİT KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ  
VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ**  
MUHAMMET GÖKHAN ALBAYRAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MALZEME ANABİLİM DALI

Bu tez, ...../...../ 2015 tarihinde, aşağıda belirtilen jüri tarafından **oybirliği** ile **başarılı** olarak değerlendirilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. Ertan EVİN .....

**Üye:** Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU.....

**Üye:** Doç. Dr. Serdar ALTIN .....

Bu tezin kabulü fen bilimleri enstitüsü yönetim kurulunun ...../...../ 2015 tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

## **ÖNSÖZ**

Yaptığım bu çalışma süresince, ilk olarak hayat arkadaşım Canan ALBAYRAK ve aileme hiç bunalmadan, sabırla bana destek oldukları için teşekkür ediyorum.

Hem danışmanım hem de üzerimde manevi emeği olan Prof. Dr. Ertan EVİN 'e, gerek laboratuvar çalışmalarım sırasında, gerekse tez yazım aşamasında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU ve Yrd. Doç. Dr. Ömer GÜLER hocama teşekkür ediyorum.

**MUHAMMET GÖKHAN ALBAYRAK**

**ELAZIĞ - 2015**

## İÇİNDEKİLER

|                                                              | <u>Sayfa No</u> |
|--------------------------------------------------------------|-----------------|
| <b>ÖNSÖZ.....</b>                                            | <b>II</b>       |
| <b>İÇİNDEKİLER.....</b>                                      | <b>III</b>      |
| <b>ÖZET.....</b>                                             | <b>IV</b>       |
| <b>SUMMARY.....</b>                                          | <b>V</b>        |
| <b>ŞEKİLLER LİSTESİ.....</b>                                 | <b>VI</b>       |
| <b>TABLolar LİSTESİ.....</b>                                 | <b>VIII</b>     |
| <b>KISALTMALAR.....</b>                                      | <b>IX</b>       |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>                                         | <b>1</b>        |
| 1.1. Çalışmanın Amacı ve Yeri.....                           | 1               |
| <b>2. TOZ METALURJİSİ .....</b>                              | <b>3</b>        |
| 2.1. Toz Üretim Metotları.....                               | 4               |
| 2.1.1. Mekanik Yöntemler .....                               | 4               |
| 2.1.2. Kimyasal Yöntemler.....                               | 6               |
| 2.1.3. Elektroliz Yöntemi .....                              | 7               |
| 2.1.4. Atomizasyon Yöntemi .....                             | 8               |
| <b>3. KARBON NANOTÜP .....</b>                               | <b>11</b>       |
| 3.1. Koltuk Tipi.....                                        | 12              |
| 3.2. Zikzak Tipi .....                                       | 12              |
| 3.3. Chiral Tipi Nanotüpler.....                             | 13              |
| <b>4. ÇİNKO OKSİT .....</b>                                  | <b>16</b>       |
| 4.1. Çinko Oksit'in Bazı Özellikleri .....                   | 17              |
| 4.1.1. Çinko Oksit'in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ..... | 17              |
| 4.1.2. Piezoelektrik Özellikler .....                        | 19              |
| 4.1.3. Elektriksel Özellikler .....                          | 20              |
| 4.1.4. Manyetik Özellikler .....                             | 21              |
| 4.1.5. Optik Özellikler .....                                | 22              |
| 4.1.6. Fotokimyasal Özellikler .....                         | 22              |
| 4.2. Çinko Oksit'in Uygulama Alanları .....                  | 23              |
| 4.2.1. Çinko Oksit Gaz Sensörü .....                         | 23              |
| 4.2.2. Çinko Oksit Varistör .....                            | 25              |
| 4.2.3. Çinko Oksit Lazer.....                                | 28              |
| 4.2.4. Çinko Oksit Güneş Kremi .....                         | 28              |
| <b>5. DENEYSEL İŞLEMLER.....</b>                             | <b>30</b>       |
| 5.1. Numunelerin Hazırlanması.....                           | 30              |
| 5.2. Kompozitlerin Yapısal ve Elektriksel Durumları.....     | 33              |
| 5.3. Aktivasyon Enerjisi Hesaplanması.....                   | 40              |
| <b>6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>                         | <b>43</b>       |
| <b>7. KAYNAKLAR.....</b>                                     | <b>44</b>       |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                         | <b>47</b>       |

## ÖZET

### KARBON NANOTÜP KATKILI ÇİNKO OKSİT KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

Günümüzde teknolojiyi; insan hayatında karşılaşılan güçlüklerin üstesinden gelme sanatı olarak tarif etmek mümkündür. Bu tariften yola çıkılarak geliştirilen cihazlar için kullanılan malzemeler, sadece teknolojik gelişim olarak sınırlı kalmamakla birlikte, insanların ihtiyacı olan cihazların sınırlarını zorlayabilmektedir.

Bu çalışmada çinko oksit (ZnO) matrisli karbon nanotüp (KNT) takviyeli kompozit bir malzeme üretilerek, bu malzemenin elektriksel özelliklerinin incelenmesi yapılacaktır. Bilindiği üzere ZnO 'nun kristal yapısı içerisinde çinko (Zn) ve oksijen (O) atomları vardır. ZnO, hexagonal wurtzide kristal yapıda olup yarı iletkenlik özelliği göstermektedir. ZnO 3.37 eV band aralığı ve geniş bağlanma enerjisi gibi özelliklerinden dolayı yarı iletkenler arasında en önemlilerden biridir. Bu özelliğinden dolayı birçok alanda kullanılır.

ZnO 'nun kafes boşlukları içine yabancı atomlar girdiğinde kristal yapısında değişimler görülür. Katkılanan maddeler ile uyum sağlayan ZnO 'ya istenen ve gerekli miktarlarda katkılanma yapılmasıyla elektriksel özellikleri artırılabilir. Örneğin ZnO ile alüminyumun uyum sağladığı, kristal yapısının değiştiği ve iletkenliğinin arttığı yapılan çalışmalar sonucunda görülmüştür.

Bu tezin amacı; mevcut ZnO tozlarına, iletkenlik değeri yüksek olduğu bilinen Karbon Nanotüp (KNT) takviyesi yapılarak meydana gelecek olan elektriksel iletkenlik değişiminin incelenmesidir.

Yapılan literatür taraması neticesinde, konu hakkında geniş kapsamlı bir bilgi kaynağına rastlanamayışı, konunun çalışılması neticesinde çıkacak sonuçların ileri çalışmalara fayda sağlayacağına işaret etmektedir. Bu durum, ZnO kompozitinin özelliklerinin geliştirilmesinde Toz Metalürjisinin önemli katkılar sağlayacağını düşündürmektedir.

ZnO matris içerisine farklı oranlarda KNT 'ler katılarak hazırlanacak olan numuneler incelenecektir.

**Anahtar Kelimeler:** Çinko Oksit, Karbon Nanotüp

## SUMMARY

### PRODUCTION OF ZINC OXIDE COMPOZITE, REINFORCED WITH CARBON NANOTUBE, AND INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES

Nowadays, it is possible that we can define technology as an art of overcoming difficulties in human life. By this definition, developing materials for this aim not only a technological development, it also helps the device people needs.

In this study, a zinc oxide composite material insist of Carbon Nanotubes as a reinforcement material will be produced and done investigation of some properties of it. As it known that zinc oxide (ZnO) has both zinc (Zn) and oxygen (O) in the crystal structure. Zinc oxide is Wurtz crystal structure and shows semiconducting property. Due to its some properties such as 3,37 eV band gap and great binding energy, zinc oxide is the one of the most important materials among the semiconductors and it prefers many fields owing to them.

When inert atoms get into the lattice space, some changes about lattice structure observe. ZnO 's electrical properties, suit with additives, increase by adding necessary and sufficient additives. Reason of some studies, for example, scientists have found that ZnO orientates with Al, changes crystal structure and improve electric conductivity.

Aim of this project is; investigation of changing in conductivity by adding the Carbon Nanotubes (CNT) - known as high conductivity value - in ZnO present powders. ZnO has got an excellent potential in terms of nano-scale electro-mechanic productions. Addition to conductivity, investigation of optical properties and some mechanic testes will be done on samples.

Reason of literature scanning, there is no study related to this subject directly has been found and the project indicates that this study will be a touchstone for furthers. In this case, it can be thought that powder metallurgy may contribute development of ZnO composites.

In the project, different fractions of CNT adding into ZnO matrix, will be investigated.

**Keywords:** Zinc Oxide, Carbon Nanotube

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                                                          | <u>Sayfa No</u> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Şekil 2.1. TM Temsili Şekilleri .....                                                                                                                                                                                                    | 4               |
| Şekil 2.2. TM Mikroskop Görüntüsü.....                                                                                                                                                                                                   | 4               |
| Şekil 2.3. Bilyeli Öğütme İşlemi .....                                                                                                                                                                                                   | 5               |
| Şekil 2.4. Mekanik Alaşımlama Yöntemi .....                                                                                                                                                                                              | 6               |
| Şekil 2.5. Elektroliz Yöntemi ile Toz Üretimi .....                                                                                                                                                                                      | 7               |
| Şekil 2.6. Su Atomizasyonu Tekniği ile Toz Üretimi .....                                                                                                                                                                                 | 8               |
| Şekil 2.7. Gaz Atomizasyonu Yönteminin Şematik Gösterimi .....                                                                                                                                                                           | 9               |
| Şekil 2.8. Çeşitli Toz Taneleri Temsili Geometrik<br>Şekilleri.....                                                                                                                                                                      | 10              |
| Şekil 3.1. a) Koltuk tipi b) Zikzak Tipi c) Chiral Tipi KNT<br>.....                                                                                                                                                                     | 12              |
| Şekil 3.2. Koltuk Tipi Karbon Nanotüp<br>(Armchair).....                                                                                                                                                                                 | 12              |
| Şekil 3.3. Zikzak Tipi Karbon Nanotüp .....,                                                                                                                                                                                             | 12              |
| Şekil 3.4. Chiral Tip Karbon Nanotüp.....                                                                                                                                                                                                | 13              |
| Şekil 3.5. Odaklanmış İyon Demet Görüntüsü.....                                                                                                                                                                                          | 14              |
| Şekil 4.1. ZnO (würztit) (a) kristal yapısı, (b) [0001] yönü boyunca kesiti .....                                                                                                                                                        | 16              |
| Şekil 4.2. ZnO' nun tane boyutuna bağlı olarak bant boşluğu<br>değişimi.....                                                                                                                                                             | 18              |
| Şekil 4.3. Piezoelektrik Şeması .....                                                                                                                                                                                                    | 19              |
| Şekil 4.4. a) Tetrahedral yapıda, katyon ve anyondan oluşan kristal birimin<br>piezoelektrik davranışı, b) Hacimsel ve nano-kemer yapılı ZnO' in<br>piezoelektrik sabitlerinin karşılaştırılması, c) ZnO nano-kemer<br>mikroyapısı ..... | 20              |
| Şekil 4.5. Tane yüzeyi enerji bariyeri modeli .....                                                                                                                                                                                      | 23              |
| Şekil 4.6. ZnO varistörün I-V karakteristiği .....                                                                                                                                                                                       | 26              |

|             |                                                                   |    |
|-------------|-------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.7.  | Yüksek gerilim varistörü .....                                    | 27 |
| Şekil 4.8.  | ZnO varistör mikroyapısının şematik gösterimi .....               | 27 |
| Şekil 5.1.  | Bir Numune .....                                                  | 32 |
| Şekil 5.2.  | Ultrasonik karıştırıcı.....                                       | 32 |
| Şekil 5.3.  | Deneyde kullanılan KNT ‘nin HR-TEM görüntüsü.....                 | 34 |
| Şekil 5.4.  | $S_0$ (saf ZnO) ‘a ait elektrik iletkenliği-sıcaklık grafiği..... | 35 |
| Şekil 5.5.  | $S_1$ numunesine ait elektrik iletkenlik-sıcaklık grafiği.....    | 36 |
| Şekil 5.6.  | $S_1$ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü ..... | 36 |
| Şekil 5.7.  | $S_2$ numunesine ait elektrik iletkenlik-sıcaklık grafiği .....   | 37 |
| Şekil 5.8.  | $S_2$ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....  | 37 |
| Şekil 5.9.  | $S_3$ numunesine ait elektrik iletkenlik-sıcaklık grafiği .....   | 38 |
| Şekil 5.10. | $S_3$ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü ..... | 39 |
| Şekil 5.11. | $S_4$ numunesine ait elektrik iletkenlik-sıcaklık grafiği .....   | 39 |
| Şekil 5.12. | $S_4$ numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü ..... | 40 |
| Şekil 5.13. | $S_1$ numunesine ait $E_a$ grafiği .....                          | 40 |
| Şekil 5.14. | $S_2$ numunesine ait $E_a$ grafiği .....                          | 40 |
| Şekil 5.15. | $S_3$ numunesine ait $E_a$ grafiği .....                          | 41 |
| Şekil 5.16. | $S_4$ numunesine ait $E_a$ grafiği .....                          | 41 |
| Şekil 5.17. | Numunelerin İletkenlik-Sıcaklık Değerleri Grafiği .....           | 42 |

## **TABLÖLAR LİSTESİ**

|            |                                                      |    |
|------------|------------------------------------------------------|----|
| Tablo 3.1. | Mekanik Özellikler ve Yoğunluk Karşılaştırma Tablosu | 13 |
| Tablo 4.1. | ZnO' in Fiziksel Özellikleri                         | 17 |
| Tablo 4.2. | Elektriksel Direnci-Bağ Çeşidi İlişkisi              | 21 |
| Tablo 5.1. | Numuneler ve Ağırlıkça Oranları                      | 30 |
| Tablo 5.2. | Numuneler ve Hacimsel Oranları                       | 31 |
| Tablo 5.3. | Numunelerin Aktivasyon Enerjisi Tablosu              | 41 |

## KISALTMALAR

|      |                               |
|------|-------------------------------|
| T.M. | :Toz Metalurjisi              |
| KNT  | :Karbon Nanotüp               |
| TPa  | :Tetra Pascal                 |
| GPa  | :Giga Pascal                  |
| Pa   | :Pascal                       |
| ÇDNT | :Çok Duvarlı Karbon Nanotüp   |
| ZnO  | :Çinkooksit                   |
| Zn   | :Çinko                        |
| O    | :Oksijen                      |
| 1D   | :Tek Boyutlu                  |
| AFM  | :Atomic Forced Microscope     |
| GaN  | :Galyumnitrat                 |
| PVA  | :Poli Vinil Alkol             |
| CVD  | :Kimyasal Buhar Çöktürme      |
| SEM  | :Taramalı Elektron Mikroskobu |
| InS  | :In(Siemens)                  |

## 1. GİRİŞ

Farklılaşan yaşam tarzları, değişen ihtiyaçlar ve istekler bilim insanlarını daima pratik ve bir o kadar kullanışlı malzemeler bulmaya ve bulduklarını kolayca seri üretime geçirebilecek hale getirmeye zorlamıştır. Bunun neticesinde teknoloji adım adım ilerleyerek günümüze kadar gelmiştir. Bu noktada insan istekleri teknolojiye yön vermiş olmakla birlikte, gelişimin tetiği olmuştur.

Taş plakların içine hapsolmuş 3-5 şarkıdan çıkıp, birkaç milimetre boyutuna sahip taşınabilir bellekler içerisinde adeta 90 'lı yılların kasetçilerinin bile sahip olmadığı kadar çok şarkıyı ceplerimizde taşıyabilir hale bizi getiren teknoloji gün geçtikçe büyürken, sahip olduğumuz nesneler ise günden güne küçülmekte ama bir o kadar da işlevselleşmektedir. Bu örnekten yola çıkarak anlatmak istediğimiz aslında yeni bir gelişme olmayan nanotüplerdir.

İlk olarak 1991 yılında ortaya çıkan nanotüplerin yapısı, grafen düzlemi olarak bilinen örtülü yapının bir silindir gibi sarılması ve uçlarının küresel bir kapak şeklinde kapatılması şeklinde tasvir edilebilir.

Gelişen teknoloji doğrultusunda insan ihtiyaçlarına daha işlevsel ve aynı zamanda daha ergonomik cihazlara gebe kalındığı gerçeği ortaya çıkmaktadır. Teknolojik cihazlarda aranan bu yeni özellikler temelde malzemenin gelişmesi gerektiğini göstermektedir. Bu bağlamda yapılan bu çalışma ZnO tabanlı elektronik cihazların elektriksel iletkenliğini geliştirmek amacını gütmektedir.

### 1.1. Çalışmanın Amacı ve Yeri

Bu çalışmanın amacı; bahsedildiği gibi mevcut ZnO tozlarına, iletkenlik değeri yüksek olduğu bilinen Karbon Nanotüp (KNT) takviyesi yapılarak meydana gelecek olan elektriksel iletkenlik değişiminin incelenmesidir. Çinko oksit, nano boyutlarda elektro-mekanik üretimlerde mükemmel bir potansiyele sahiptir.

Bu alışma Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Anabilim Dalı ‘nda Metalürji ve Malzeme Mühendisi Muhammet Gökhan ALBAYRAK tarafından Prof. Dr. Ertan EVİN danışmanlığında yapılmıştır. Ayrıca bu alışma Fırat Üniversitesi FÜBAP tarafından MF.14.18 numaralı desteklenmiş bir projedir.

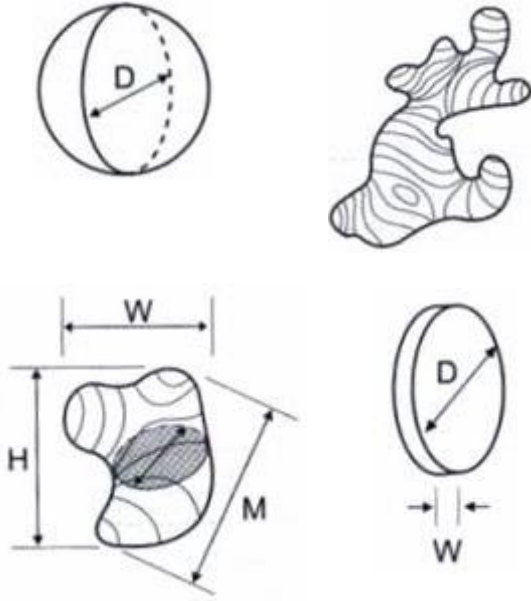
## 2. TOZ METALÜRJİSİ

Toz Metalürjisi, toz malzeme kullanarak metalleri şekillendirme yöntemi olarak tarif edilebilir. Bu tarifi biraz açacak olursak; metal ve metal türevi tozlarını belirli oranda karıştırılarak oda sıcaklığında hassas kalıplarda istenilen teknik değerlere uygun basınçlarda sıkıştırılması ve sonrasında kontrollü atmosfer şartlarında fırınlanmasıyla parça üretme yöntemi olarak da tanımlayabiliriz.

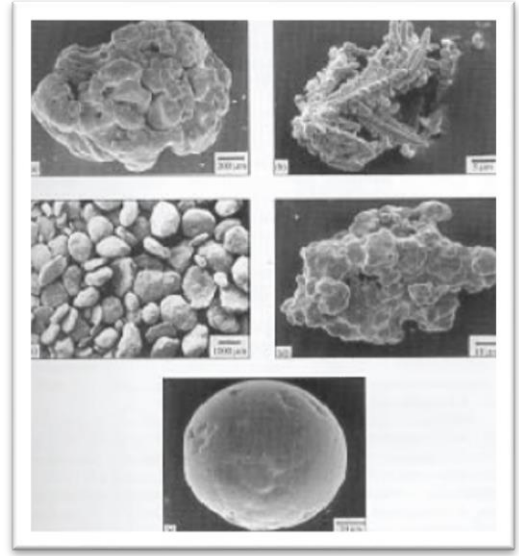
Modern toz metalürjisi tekniklerinin hammaddesi metal tozlarıdır. Çok geniş uygulama alanı olan bu teknik için ihtiyaç duyulan özelliklere sahip tozların elde edilmesi değişik yöntemler sayesinde mümkün olmaktadır. Farklı üretim yöntemleri kullanılarak üretimi yapılmış tozların özellikleri de kendi aralarında bile farklılık göstermektedir. Bilinen bazı önemli toz üretim tekniklerini sıralamadan önce Toz Metalürjisi 'nin etkin parametreleri;

1. Toz boyutu ve dağılımı,
2. Toz şekli,
3. Tozların temizliği şeklinde sayılabilir.

Yukarıda sıralanmış faktörler Toz Metalürjisi teknikleri için presleme, sinterleme ve gözenek oluşum davranışını etkileyen en önemli değişkenlerdir. Bu değişkenlerin başında toz şekli gelmektedir. Bunlar küresel şekilden düzensiz ve karmaşık şekilli tozlara kadar farklı geometrilere sahiptirler.



Şekil 2.1. TM Temsili Şekilleri[1]



Şekil 2.2. TM Mikroskop Görüntüsü[1]

Tozların genel özelliklerini toz imalatında kullanılan teknikler karakterize eder. Toz geometrisi farklı yapıda oluşabilir ki bu yapılar üretim yöntemiyle alakalı olarak küreselden dendiritik formlara kadar geniş bir yelpazededir.

## 2.1. Toz Üretim Metotları

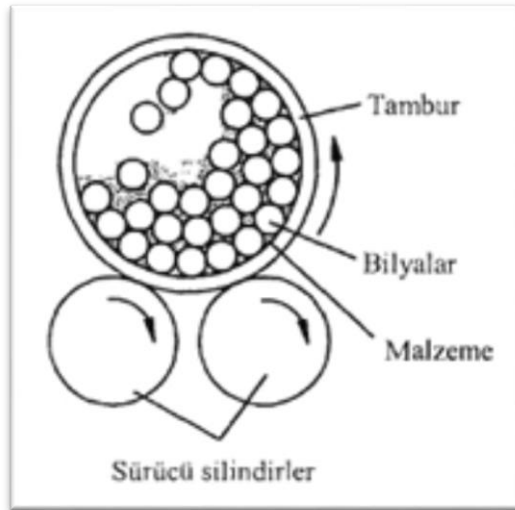
Üretim tekniği, malzemeden istenilen mekanik veya kimyasal özelliğe bağlı olarak seçilir ve prosese başlanılır. Bu prosesler ticari olarak;

### 2.1.1. Mekanik Yöntemler

Bu yöntemler; talaşlı üretim, öğütme ve mekanik alaşımlama olmak üzere üç grupta toplanır. Talaşlı üretim yönteminde; frezeleme, tornalama ve taşlama gibi talaş kaldırma teknikleri kullanılır. Çok grift ve iri şekilli tozlar üretilebilir. Bu tozlar, ince tozlar haline öğütülerek getirilebilir. Toz özelliklerinin kontrolündeki zorluk, oksitlenme, yağlanma, kir

tutma ve diğ er malzeme hurdaları ile karışarak kirlenme problemleri ile karşılaşılabilmektedir. Yüksek karbonlu  elik tozları ve dental gümüş amalgam tozları bu yöntemle üretilen tozlara örnek olarak verilebilir. Amalgam; bir alaşım çeşididir. Bu alaşım çok kuvvetli çözme özelliği olan cıvanın metaller ile yaptđı karışım olarak açıklanabilir. Sıvı cıva bakır, gümüş, altın gibi birçok alkali metalleri (potasyum, sodyum, lityum vs.)   zer, katı veya sıvı halde bulunabilir. Sertliği, ilave edilen metalin miktarına bağlı olarak değişir. Diş hekimliğinde gümüş amalgam dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır.

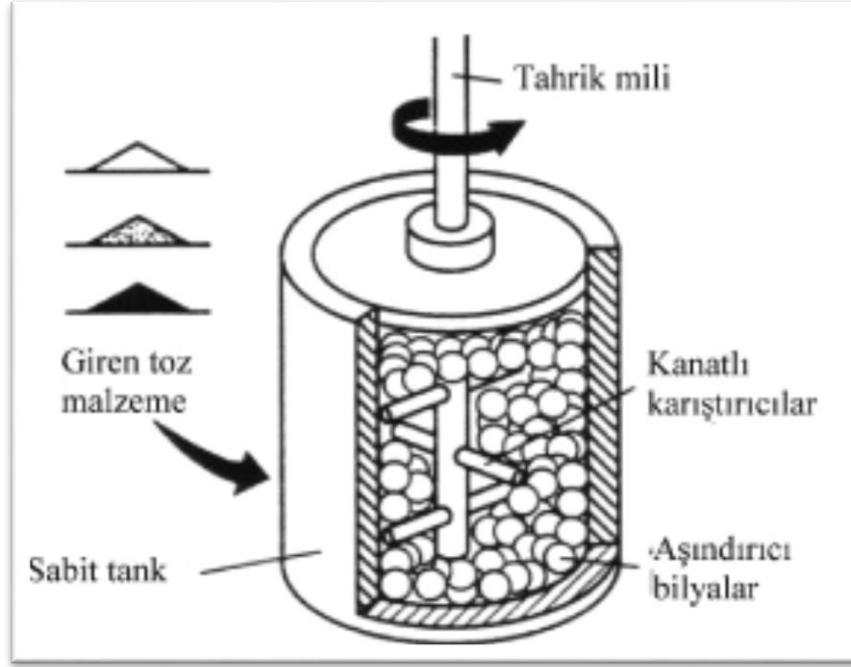
  ğ tmeyi sadece toz üretim metodu olarak değil, diğ er metotlarla üretilmiş metal tozlarının kırılması için kullanılan bir teknik olarak tanımlamak mümkündür. Gevrek malzeme üretimi için uygun bir tekniktir. Kırılacak malzemenin sert bir cisim (cidar-bilye) arasında darbeye maruz bırakma prensibine dayanmaktadır.   ğ t lecek metal parçacıkları ve büyük çaplı sert ve aşınmaya karşı dayanıklı bilyalar bir tambur içerisine uygun oranlarda -bu oran hacimce %35 ile %45 arasında olması uygun oran olarak kabul edilebilir- yerleştirilir ve tambur döndürülür. İri taneli   ğ t lecek malzeme   ğ t c  kap içinde büyük bilyeler arasında darbe etkisiyle çok k  k parçacıklara bölünür [2] (şekil 2.3).



şekil 2.3. Bilyeli   ğ tme İşlemi[1]

İstenilen özelliklere göre (daha ince-homojen mikroyapılı) yüksek dayanımlı toz imalatı için mekanik alaşımlama yöntemi kullanılır. Bu yöntem toz tanelerinin birbirine darbe etkisiyle kaynaklanıp tekrar kırılması prensibine dayanmaktadır.

Şekil 2.4 'de mekanik alaşımlama metodu şematize edilmiştir. Kapalı bir kap içerisine konulan uygun büyüklükte ve oranlı bilyeler, bir tahrik yardımıyla tozların birbirine kaynaklanmasını ve sonra tekrar darbe etkisiyle kaynakların kırılmasını sağlar. Deformasyon sırasında meydana gelen kırılma ve kaynaşma olağan bir olaydır[2].



Şekil 2.4. Mekanik Alaşımlama Yöntemi[1]

### 2.1.2. Kimyasal Yöntemler

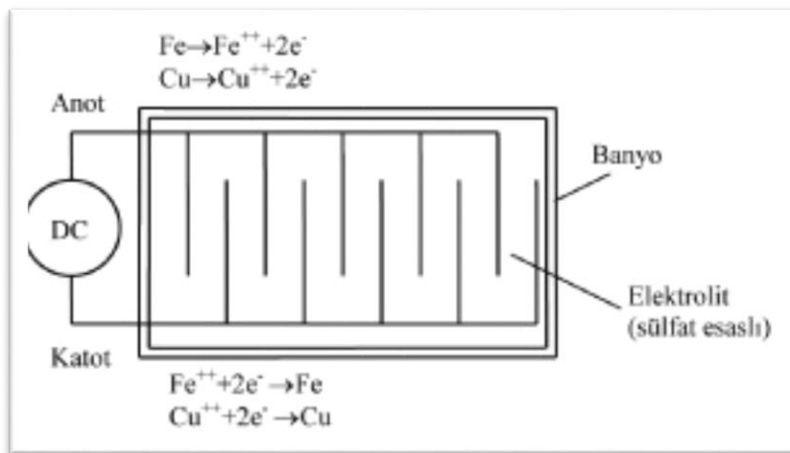
Metal tozlarının kimyasal yöntemle üretimi, metal oksitlerin (demir, bakır, tungsten, molibden, nikel ve kobalt) CO veya hidrojen gibi indirgeyici gazlarla kimyasal olarak indirgenmesi esasına dayanmaktadır [2]. Bu yöntemle en uygun örnek, kimyasal yöntemle üretilen sünger-demir tozu gösterilebilir.

Sünger demir, uygun nitelikte indirgeyici elemanlara demir oksit cevherinin indirgenerek süngerimsi bir kütleye dönüştürülmesiyle elde edilir. Magnetit ( $Fe_3O_4$ ), kok ve kireç taşı ile karıştırılır ve seramik kaplara doldurulur. Karışım seramik kaplar içerisinde  $1260^{\circ}C$  sıcaklıktaki fırınlarda 68 saat bekletilir[3]. İndirgenmenin tamamlanması ile sünger demir elde edilir. Elde edilen sünger demir külçeleri yüksek sıcaklıkta ( $1260^{\circ}C$ ) birbirine

kaynak olmuş parçacıklardan oluştuğundan öğütülerek istenilen tane büyüklüğüne getirilir. Hidrojen gazı altında 870°C’de tavlanaarak oksijen ve karbondan mümkün olduğu kadar arıtılır ve son olarak elekten geçirilir[3].

### 2.1.3. Elektroliz Yöntemi

Elektroliz yöntem anot ve katoda akım verilerek, anot olarak seçilmiş metalin toz halinde (parçacık) elektrolitik banyoda çökmesi ya da katot olarak seçilmiş metal üzerinde biriktirilmesi esasına dayanır. Proses elektrolitin kimyasal özellikleri, sıcaklık, mukavemeti ve akım yoğunluğu gibi parametreler uygun olarak seçilerek kontrol edilebilir. Elektroliz sonrası sırasıyla yıkama, kurutma, indirgeme, tavlama ve öğütme gibi işlemlere ihtiyaç duyulabilir. Bu yöntemle örnek olarak bakır, krom ve magnezyum üretimi gösterilebilir. Bakır tozlarının üretiminde elektrolitik sıvı olarak bakır sülfat ve sülfirik asit karışımı kullanılır. Anot bakır katot ise antimuanlı kurşundur. Elektrolitik tozların saflık derecesi çok yüksek olup tozlar dendritik şekillidir. Elektroliz yönteminde, elektrolitik banyoda çökertilen veya katotta toplanan metal kolaylıkla öğütülerek ince toz haline getirilir ve üretilen tozlar yıkanarak elektrolitten iyice temizlenir. Kurutma ortamında soygazlar kullanılarak olması muhtemel oksitlenmelerin önüne geçilmiş olunur. Elektroliz esnasında tozlarda dentritik yapı gözlemlenirken yapılacak ileri işlemler neticesinde bu yapı giderilebilir.



Şekil 2.5. Elektroliz Yöntemi ile Toz Üretimi[1]

#### 2.1.4. Atomizasyon Yöntemi

Atomizasyon iki ana aşamadan meydana gelmektedir. Bu aşamalardan ilki metalin ergitilerek sıvı hale getirilmesidir. İkinci aşama ise ergitilmiş metalin mekanik ya da belirli bir hıza sahip ikinci bir akışkan kullanılarak parçacıklara ayrılması işlemidir. Bu akışkanlar su veya gaz olabilir. Su kullanılan yöntem su atomizasyonu, gaz kullanılan yöntemde gaz atomizasyonu denilmektedir. Diğer toz üretim yöntemleriyle kıyaslandığında atomizasyon yöntemi metal ve alaşım toz üretiminde en çok tercih edilen yöntemdir. Atomizasyon yöntemleri arasında ise su veya gaz atomizasyonu en çok tercih edilen tekniktir. Toz şekli olarak ele alındığında gaz atomizasyonu ürünleri küresel, su atomizasyonu ürünleri ise düzensiz şekillidir. Atomize tozlar diğer üretim yöntemleri ile elde edilemeyecek özelliklere ve avantajlara sahiptir. Bunlardan en önemlileri üretim hızının yüksek olması ve değişkenlerin kontrolü ile toz boyutunun daha iyi kontrol edilebilmesi sayılabilir[1].

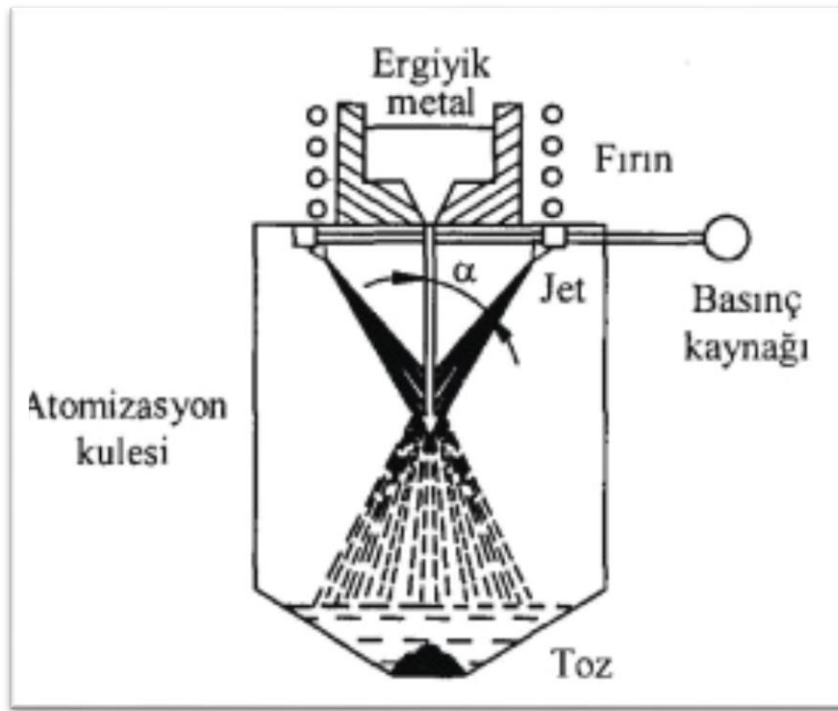


Şekil 2.6. Su Atomizasyonu Tekniği ile Toz Üretimi

Endüstriyel manada düşük kurulum ve işletme giderleri nedeniyle atomizasyonla toz üretim yönteminde su jeti sıvı atomizasyonu üretim miktarı açısından kullanılan en yaygın toz üretim yöntemidir. Pota çıkış ağzından eriyik metal düşey yönde akıtılırken yüksek basınçlı ve özel tasarımlı su jetleri ile parçalanır (Şekil 6). Uygulamalı çalışmalar sonucu elde edilen ampirik ilişkiler bu yöntemle elde edilen toz malzemelerin ortalama tane boyutu ve dağılımına, suyun basıncı ve hızı, metal eriyik akış açısı, eriyik viskozitesi, eriyik yoğunluğu, eriyik yüzey gerilimi, sıvı metal akış hızının soğutma suyu akış hızına oranı gibi parametreler etki etmektedir. Su atomizasyon yöntemi ile elde edilen tozların genelde ortalama tane boyutu 30-1000  $\mu\text{m}$  arasında olmaktadır. Proses parametrelerinin değiştirilmesi suretiyle toz şekli farklılık gösterebilir. Tipik toz şekli düzensiz olup bu tozların sıkıştırma sonrası ham

dayanımları yüksektir ve yapısal parçaların imalinde kullanılır. Atomize edilen metal ve kullanılan suyun reaksiyonu ise sistemin dezavantajlarından biridir.

Atomizasyon tekniği olarak kullanılan bir diğer yöntemde Gaz Atomizasyonudur. Bu yöntem 1920 'li yıllardan beri demir dışı metallerinin toz üretiminde kullanılmaktadır. 1960 'lı yılların başından itibaren yüksek mukavemetli, yüksek sıcaklıklara mukavim ve aynı zamanda düşük genleşme karakteristiğe sahip alüminyum tozları bu yöntemle üretilmektedir. Kimyasal homojenlik ve düzgün mikroyapı gibi özelliklerden dolayı günümüzde gaz atomizasyonu ile metal tozu üretimi tercih edilmektedir. Kısa bir tanımla gaz atomizasyonu; yüksek hızlara sahip gaz akışının etkisiyle sıvı metalin küçük damlacıklara ayrılması işlemidir. Bu sıvı parçacıklar aniden küreselleşir ve katılaşır. Parçacıklarımızın tane boyutu geniş bir skalada elde edilebilir( $\mu\text{m}$  'den  $\text{mm}$  'ye kadar).



Şekil 2.7. Gaz Atomizasyonu Yönteminin Şematik Gösterimi[1]

Basıncılı gaz ile atomizasyon da prensip olarak su atomizasyonu yöntemine benzer, ancak burada akışkan olarak su yerine gaz kullanılır. Sistemin birbirine nozul ile irtibatlı düşey olarak üst üste bulunan iki odası vardır (Şekil 2.7). Üstteki odada sıvı metal potası bulunmakta, alttaki odada ise atomizasyon işlemi yapılmaktadır. Her iki oda da vakum pompasına bağlantılı olup oksidasyonu engellemek için işlem vakum altında

yapılabilmektedir. Basınçlı gaz sıvı metali beraberinde sürükleyerek atomizasyon odasına pulverize ederek parçacıklara ayırır. Soğuyan parçacıklar bu odanın tabanındaki bir hazne içinde toplanır. Bu yöntemde gaz olarak hava, azot ve argon gazları kullanılır ve üretilen tozlar genellikle küresel şekillidir. Tozların temizliği önemli değilse ergiyik malzeme hava ile atomize edilir. Temiz toz üretimi için çoğunlukla azot gazı kullanılır. Azot ile reaksiyona giren malzemelerde ise argon gazı tercih edilir.

Aşağıdaki şekillerde ise üretilen çeşitli tozların tane şekilleri temsili olarak betimlenmiştir.



Şekil 2.8. Çeşitli toz taneleri temsili geometrik şekilleri[1]

### 3. KARBON NANOTÜP

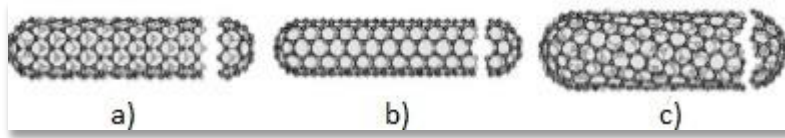
Teknolojinin gelişmesindeki en önemli itici güç insanoğlundan gelen taleplerdir. Bu talepler doğrultusunda teknoloji kanallıze edilir. Günümüz çağında insanların teknolojiden beklentisi kullandığı cihazlarda yüksek fonksiyonellik, bir o kadar da boyutsal küçüklük ve kütlese hafifliktir. Artan bu talepleri karşılamak için son zamanlarda çok popüler olan “nanoteknoloji” terimi bu ihtiyaçları gidermek ve bilim insanlarına farklı alanlarda kılavuzluk edecek bir ışık saçmaktadır. Mikronun binde biri, milimetrenin yüzbinde biri boyutunda olan bu terimi köken olarak incelediğimizde, Yunancada “cüce” anlamına gelmektedir. Teknolojik olarak atom seviyesinde gerçekleştirilen işleme teknolojisi olarak tanımlanmaktadır[2].

Kronolojik sıralamayla incelediğimizde Richard Smalley isimli bir araştırmacının 1985 yılında yaptığı bir çalışma esnasında bulduğu karbon atomlarının 60 ‘lı gruplar halinde birbirine bağlanmasıyla oluşmuş yapının (Buckyball) kütesine birkaç kobalt ya da nikel atomu eklendiğinde mevcut şekli değişerek kimyasal olarak kararlı ve duvar kalınlığı bir nanometre boyutundaki nanotüp şekline dönüştüğünü görmüştür.

Grafen düzlemi olarak bilinen örülü yapının bir silindir şeklinde sarılması ve uçlarının küresel bir silindir kapağı şeklinde kapatılmasıyla oluşan Nanotüpler, ilk defa 1991 yılında Iijima tarafından keşfedilmiştir[31].

Uzunluk/Çap oranı yüzmilyon ‘a kadar çıkabilen karbon nanotüplerin çapı birkaç nanometre boyutundadır. Karbon atomlarının yanyana dizilmesiyle oluşmuş yapılardır.

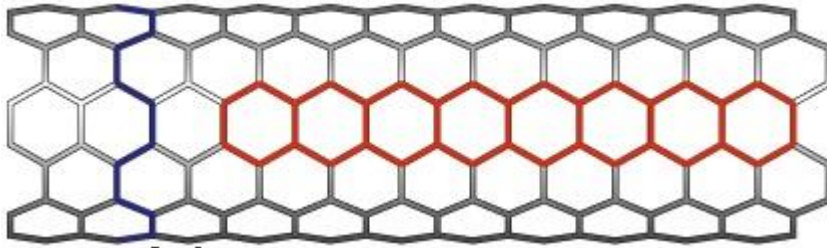
Koltuk tipi, zikzak tipi ve bu iki tipin farklı şekillerde birleşmesiyle oluşmuş chiral tipi olmak üzere nanotüpler 3 farklı şekilde oluşum gösterir. Bu yapılardan biri veya birkaçının mukavemet artırmak amacıyla üst üste sarılması esasına dayanan sarmal karbon nanotüpler de mevcuttur.



**Şekil 3.1.** a) Koltuk tipi b) Zikzak Tipi c) Chiral Tipi KNT

### 3.1. Koltuk Tipi

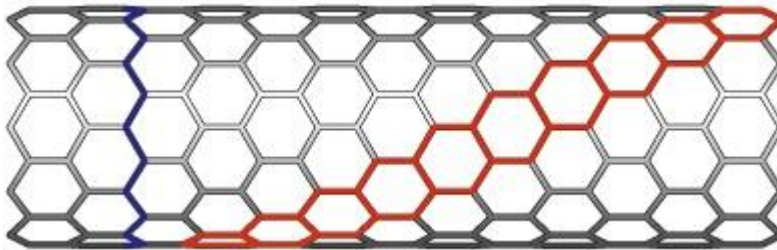
Tabakaların düzgün ve simetrik kıvrılması ile koltuk tipi karbon nanotüp oluşur ve bu yapı metalik özellik gösterir.



**Şekil 3.2.** Koltuk tipi karbon nanotüp (Armchair)

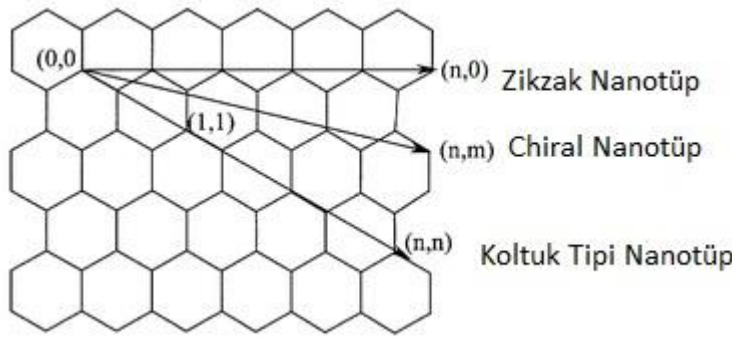
### 3.2. Zikzak Tipi

Tabakanın zikzak kıvrılmasıyla bu yapı oluşur ve bu yapı yarıiletken özellik gösterir.



**Şekil 3.3.** Zikzak tipi karbon nanotüp

### 3.3. Chiral Tipi Nanotüpler



Şekil 3.4. Chiral tip karbon nanotüp

Karbon Nano Tüplerin (KNT) bilinen başlıca özellikleri, çok hafiftir. Yüksek elastiklik modülüne sahiptir. En dayanıklı (bilinen) fiber malzeme listesinin başlarındadır.  $\sigma$  bağları bilinen en mukavim bağ çeşididir. Yapılan testler neticesinde çok yüksek Young modülü ve çekme değerleriyle sertliğinin elmasın sertliğine eşit ya da büyük olduğu ortaya konmuştur [26].

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda KNT 'lerin 1-1,8 TPa arasında elastiklik modülüne ve TEM esaslı çekme ve eğme deneyleri neticesinde 0,8-150 GPa arasında değişen çekme dayanımına sahip olduğu gözlemlenmiştir [3]. Bir başka yapılan çalışmada, 13-52 GPa arasındaki kırılma dayanımı sonucu KNT 'lerin dış yüzeylerinde taşıdığı yükler vasıtasıyla oluşturulan gerilme-gerinim eğrilerinden elde edilmiştir [4]. Aynı yöntemi kullanarak çok cidarlı KNT 'ler için yapılan çalışmada ise 13-63 GPa arasında çekme dayanımı, 0,27-0,95 TPa mertebesinde elastiklik modülü saptanmıştır. Spesifik olarak çelikten çok daha yüksek dayanıma sahip olduğu yapılan çalışmalar neticesinde varılabilir bir gerçektir.

**Tablo 3.1.** Mekanik Özellikler ve Yoğunluk Karşılaştırma Tablosu[28].

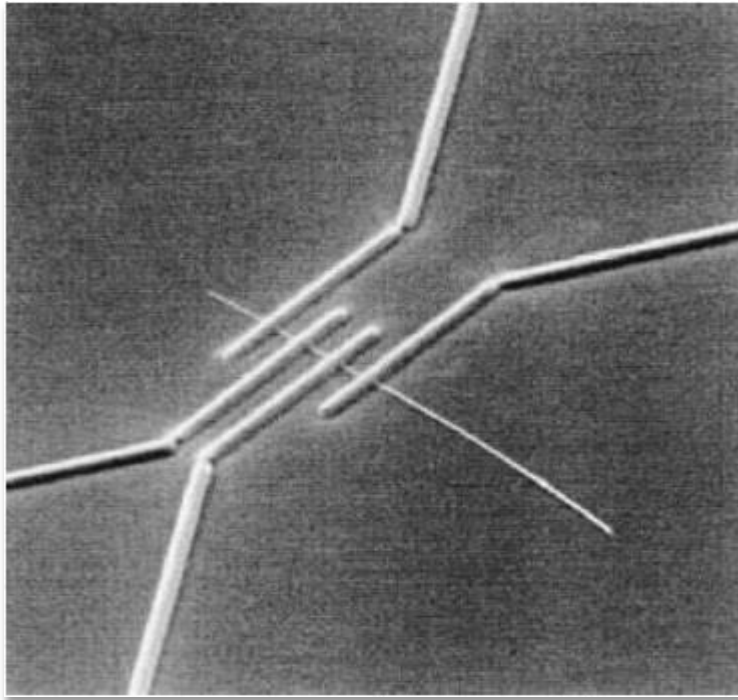
|             | Young Modülü (GPa) | Gerilme Kuvveti (GPa) | Yoğunluk ( $gr/cm^3$ ) |
|-------------|--------------------|-----------------------|------------------------|
| ÇDNT        | 1200               | ~150                  | 2.6                    |
| TDNT        | 1054               | 75                    | 1.3                    |
| TDNT Yığını | 563                | ~150                  | 1.3                    |
| Grafit      | 350                | 2.5                   | 2.6                    |
| Çelik       | 208                | 0.4                   | 7.8                    |

Karbon nanotüpler bakır gibi iyi bir iletken ve aynı zamanda da silikon gibi harika bir yarı-iletken olarak kullanılabilir. Teorik olarak iddia edilen bu özelliği, deneysel

Çalışmaların tamamlanmasıyla birlikte bir iddia olmaktan çıkmıştır. Kronolojik olarak bakıldığında 90 'ların sonunda diot ve alan etki transistörü gibi cihazlar tasarlanmış, 2001 yılına gelindiğinde ise tek nanotüp demetine dayalı ilk mantık geçidi çalışması tamamlanmıştır. Bilim dünyasındaki hızlı gelişimi baş döndüren nanotüpler, yapılan ilk çalışmalarının bulguları, günümüz bilim adamlarının çalışmalarına ışık tutabilecek seviyededir[26].

Elektriksel olarak yapılan ilk değerdendirmelerde çok Duvarlı Nanotüp (ÇDNT) kullanılmıştır. 1996 'da Louvain Katolik Üniversitesi'nde, oksitlenmiş silikon wafer destek üzerinde ark-boşalım yöntemiyle üretilen ÇDNT'lerde elektriksel direncin,  $T = 30 \text{ mK}$  değeriine kadar sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu tespit edilmiştir[26]. Kullanılan nanotüpün yarı-iletken olup olmadığı sonucuna sıcaklık düşüşü ile direncin artması neticesinde varılmıştır.

Ebbesen T. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sekiz değışik nanotüpün elektriksel özellikleri incelenmiş. Deneysel metod olarak öncelikle  $2850 \text{ }^{\circ}\text{C}$  'da tavlama yapılarak olası hatalar giderilmiş, sonrasında oksitlenmiş silikon yüzey üzerine altın tabletler arasına çökertilmiş. Nanotüplerin görüntüsü alınmış, alınan görüntü doğrultusunda uygun bir nanotüpün tespit edildiği yere 4 adet 80nm genişliğinde tungsten kablo şekil 3.5. 'de düzeneğin elde edilmesi amacıyla kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Odaklanmış iyon demet görüntüsü[5]

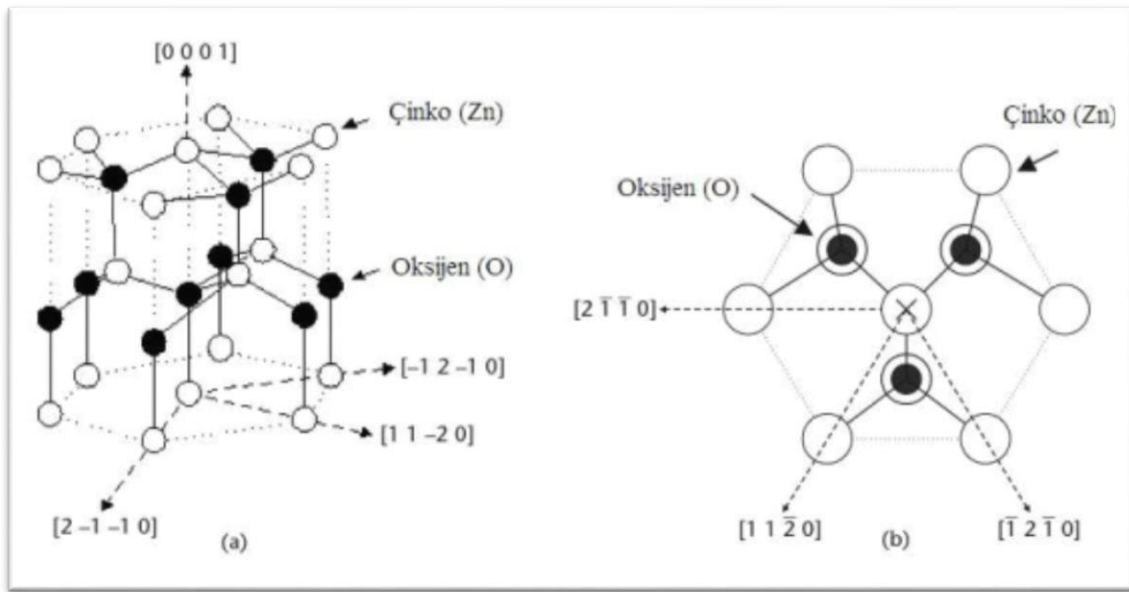
Tüp üzeri bağlantılar arası mesafe 0.3 – 1.0  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Deney düzeneğinde tespit edilen bulgular arasında bütün dirençlerin değerlerinin birbirinden farklı olduğu vardır. En yüksek çapı 10nm olan dirençte  $108\Omega$  olarak, en düşüğünün ise sırasıyla 18.2nm ve  $102\Omega$  olarak ölçülmüştür (bağlantılar arası mesafe  $10\mu\text{m}$ 'dir). Ölçülen değerlerin öz direnç değerleri yine sırasıyla 8 ve  $0.051\text{m}\Omega\text{m}$  olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin grafitle kıyası yapıldığında ( $0.4\text{m}\Omega\text{m}$ ) daha düşük olduğu kanısına varılmıştır[26].

Rice Üniversitesi'nden Pasquali M. ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışma neticesinde siyah pamuk iplik görünümünde, metal tel özelliklerinde ve karbon fiber sağlamlığında bir nanotüp geliştirildiğini ve en iyi grafit fiber malzeme seviyesinde ısı iletkenliği ve 10 katı kadar daha iyi bir elektrik iletkenliğine sahip olduğunu açıklamıştır[27].

Mekanik özelliklerinin yanı sıra KNT 'ler sahip oldukları elektriksel özellikleriyle de birçok alanda etkin kullanım alanlarına sahiptir. Elektrik akımı taşıyan telleri saf nanotüpler ve nanotüp-polimer kompozitler ile imal edilebilmektedir[5]. Bu kablolarla taşınan akım, bakır ve alüminyum tellere göre 1000 kat daha yüksektir [6].

#### 4. ÇİNKO OKSİT

ZnO, periyodik tabloda II A grubunda bulunan Çinko (Zn) 'nun metalik bir oksididir. Karakteristik olarak iyonik ile yarıiletken malzeme sınırında yer alan ZnO, genelde n-tipi yarı-iletken özellik sergilemesine rağmen, belirli şartlar altında p-tipi özellik sergilemektedir. ZnO hegzagonal (Wurtzite) veya kübik (Kaya Tuzu) yapısında kristalleşir. Kararlı koşullarda (oda şartları gibi) hegzagonal yapıdayken yüksek basınç altında kübik yapıya sahiptir. Hegzagonal kristal yapısı ve [0001] yönü boyunca kesiti Şekil 4.1. 'de verilmiştir[7].



Şekil 4.1. ZnO (würtzit) (a) kristal yapısı, (b) [0001] yönü boyunca kesiti [7].

[0001] yönündeki bağları kovalent, bu yöne dik doğrultuda ise iyonik bağlara sahipken tetrahedraller biçiminde birbirine bağlıdır. Latis parametreleri  $a = 0.32495$  nm ve  $c = 0.52069$  nm' dir (300K 'de) ideal sıkıpaket hegzagonal oranı olan 1.633 'e yakın  $a/c$  oranına sahiptir. Bu oran 1.602 'dir.birim hücre konumları Zn için (0:0:0.3825) ve (0.6667; 0.3333;)  $a/c$  oranına bakıldığında çinkooksit 1.602' lik oran ile ideal sıkı paket hegzagonal yapısına

(1.633) yakındır. Birim hücrede Zn (0 ; 0 ; 0.3825) ve (0.6667 ; 0.3333 ; 0.8825) konumlarında iken O (0;0;0) ve (0.6667;0.3333;0,5) konumlarında yer almaktadır. Sıkı paket (0001) düzlemleri her biri katyonik Zn ve anyonik O türünde iki farklı alt-düzlemden (A ve a) oluşmaktadır. Bunun sonucunda (0001) ile (000 $\bar{1}$ ) düzlemleri arasında dikkate değer özellik farklılıkları gözlenmektedir. (0001) düzlemi  $Zn^{+2}$  katyonları ile son bulurken, (000 $\bar{1}$ ) düzlemi  $O^{-2}$  anyonları ile bitmektedir ve bu düzlemler polar özellik göstermeleri nedeniyle en yüksek yüzey enerjisine sahiptir [7].

#### 4.1. Çinko Oksitin Bazı Özellikleri

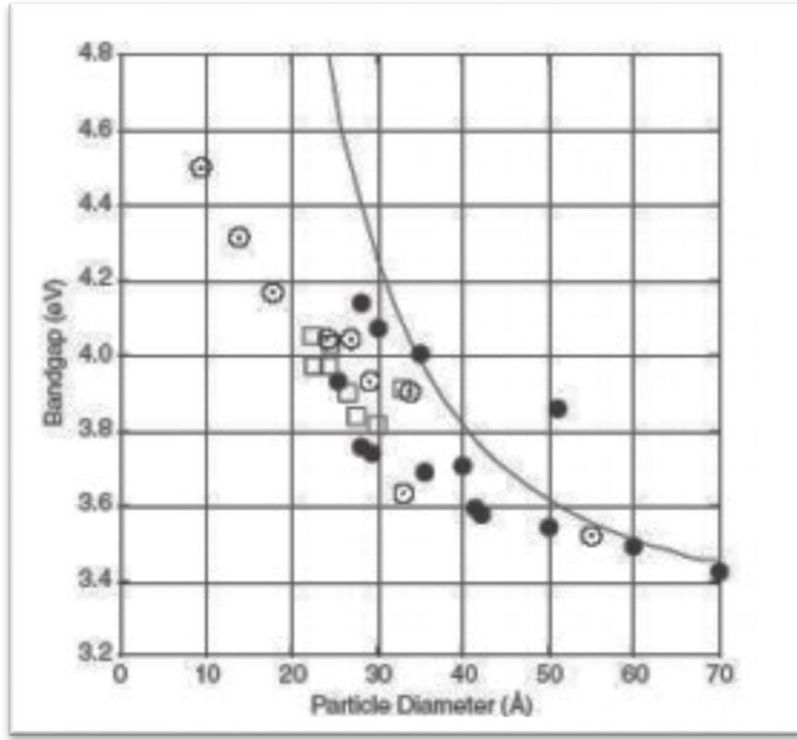
##### 4.1.1. Çinko Oksidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tablo 4.1 'de ZnO 'nun temel fiziksel özellikleri verilmektedir. Bu tablodan anlaşılacağı üzere hem piezoelektrik, hem yarı-iletken hemde optik özellikleri aynı anda barındıran ender malzemelerden biridir[7].

**Tablo 4.1.** ZnO' nun fiziksel özellikleri[13]

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

Hacimsel ZnO için geçerli olan bu özellikler, partikül boyut ve şekillerindeki değişim ile beraber farklılık göstermektedir. Bu özellik “Kuantum Boyut Etkisi” olarak adlandırılır. Örneğin hacimsel ZnO için sabit olan bant boşluğu (3,4 eV), tek boyutlu (1D) taneler için boyuta bağlı değişim göstermektedir. Şekil 4.2 ‘de bu özellik görülmektedir [8].

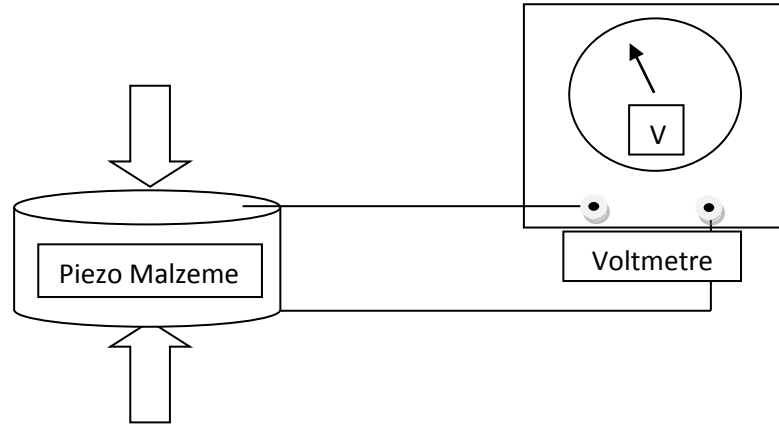


**Şekil 4.2.** ZnO’ nun tane boyutuna bağlı olarak bant boşluğu değişimi. Çizgi Kayanuma eşitliği’ ne göre çizilmiştir. •: Literatür çalışması (Kayanuma eşitliği), : UC, Θ: XRD sonucuna göre belirlenen bant aralık değerleri [8].

Kimyasal sensör çalışmalarında bant aralığının yanı sıra yüzey özellikleri tarafından önemli ölçüde etkilenen taşıyıcı konsantrasyon tanelerine sahip olduğu kanıtlanmıştır. Temel kimyasal ve fiziksel özelliklerinin doğru belirlenip iyi analiz edilmesi neticesinde gelecek çalışmalarda farklı prensiplerde kullanılabilir bir malzeme olarak yer alması olağandır. ZnO ‘nun manyetik, optik, elektriksel, piezoelektrik ve kimyasal özellikleri ilerleyen kısımlarda detaylandırılacaktır.

#### 4.1.2. Piezoelektrik Özellikler

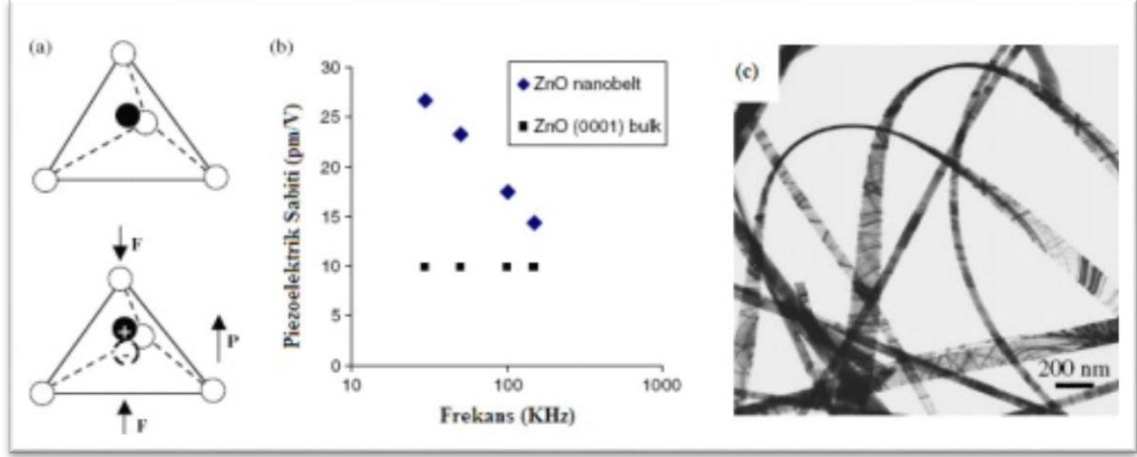
Piezo kelimesi Yunanca ‘da “sıkıştırmak, basınç uygulamak” manası taşımaktadır. Malzeme bilimi olarak piezoelektrik özellik; uygulanan mekanik basınç sonucunda malzemede meydana gelen elektrik alan ya da elektrik potansiyel olarak tanımlanır. Bu malzemeler tersinir özellik gösterir, yani harici verilen elektrik potansiyeliyle mekanik basınç oluşturabilir[29].



Şekil 4.3. Piezoelektrik şeması

ZnO’ nun sahip olduğu piezoelektrik özelliği günümüz yaşantısında farklı alanlarda sensör malzemesi olarak kullanılmaktadır. Basınç farklılığından elektrik potansiyeli oluşturma temeline dayanan bu özellikler neticesinde bir uyarı ya da değer okuma olarak neticelenmektedir. Basınç algılama, ses dalga üretimi gibi farklı uygulama alanları örnek olarak gösterilebilir. Bu piezo davranış kökeni kristal yapıdan kaynaklanmaktadır. Çinko ve oksijen atomlarının tetrahedral yapıda bağlanmasıyla oluşan bu piezo davranış cebri basınç kaynakları altında pozitif ve negatif yük merkezlerini kafes deformasyonu sayesinde değiştirebilmektedir (Şekil 4.3.-a). Deformasyon neticesinde latiste dipol momentleri oluşur ve bu sayede bölgesel kutuplaşma gerçekleşir. Şekil 4.3.-b ‘de ZnO nano kemerin (nanobelt) AFM altında (0001) yüzeyinin piezo açısından incelenmesi gösterilmiştir. Sonuç olarak kemer yapısının hacim (bulk) yapısına göre daha yüksek piezo davranış ihtiva ettiği gözlemlenmiştir.

Hacimsel ZnO' in piezoelektrik sabiti 9.93 pm/V olarak ölçülürken, aynı frekans aralığında ZnO nano-kemerin piezoelektrik sabiti 14.3-26.7 pm/V arasında değişmektedir [9]



Şekil 4.4. a) Tetrahedral yapıda, katyon ve anyondan oluşan kristal birimin piezoelektrik davranışı, b) Hacimsel ve nano-kemer yapılu ZnO' in piezoelektrik sabitlerinin karşılaştırılması, c) ZnO nano-kemer mikroyapısı [10].

#### 4.1.3. Elektriksel Özellikler

Elektriksel özellikler bakımından ZnO 'nun incelenmesi neticesinde farklı şartlarda farklı iletkenlik özellikleri gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu özellikler ışığında hem yalıtkan hemde iletken olarak tanımlama yapılabilir. Kristal yapısındaki oksijen boşlukları, arayer Zn atomu gibi kusurlar n-tipi yarıiletken sınıfında, buna karşın yüksek basınç gibi belirli şartlar altında ise p-tipi yarıiletken sınıfında yer bulmasına olanak sağlamıştır[10].

Wagner ve arkadaşlarının 1930 yılında yaptığı çalışmada, atmosfer koşullarında 900 °C 'de iletkenlik ölçümü yapılmıştır. Neticede zayıf bir iletkenliğe sahip olduğu ortaya konmuştur. Öte yandan, aynı sıcaklıkta indirgeyici atmosfer koşullarında yapılan çalışmada ise iletkenlik değerinin önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Bu gözlemlerini kafeste yer alan oksijen boşluklarının yüksek sıcaklık ve indirgeyici ortam sayesinde taşıyıcı hale gelmesiyle açıklamışlardır. Bu çalışmanın neticesi ZnO yapısındaki iletkenlik potansiyeli kaynaklı hataların iletken ince film teknolojisinin temelini atmıştır[11].

ZnO ‘nun sahip olduğu doğrusal olmayan akım-voltaj (I-V) özelliği 60 ‘ların başında Matsuoka tarafından keşfedilmiştir. Değişen gerilime karşı malzemenin direncinin değişmesi olarak açıklanan bu özellik günümüzde elektronik devreleri korumak için kullanılan varistör cihazlarının icadına ışık tutmuştur[12].

ZnO ‘nun yönlerle bağlı olarak elektriksel direnç değerlerinin değişimi sahip olduğu anizotropik kristal yapısından gelmektedir.

**Tablo 4.2.** Elektriksel direnci-Bağ çeşidi ilişkisi [12].

|                            |                     |                       |
|----------------------------|---------------------|-----------------------|
|                            | İyonik Bağlı        | Kovalent Bağlı        |
| Kristalin Elektrik Direnci | 3 $\Omega\text{cm}$ | 8.1 $\Omega\text{cm}$ |

#### 4.1.4. Manyetik Özellikler

Hollandalı Snoek ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma neticesinde günümüz televizyon teknolojisi kayda değer bir gelişme göstermiştir. Bu gelişim ZnO ile Ni-Fe alaşımlarına manyetik özellikleri temeline dayanmaktadır. 40 ‘lı yıllarda yapılan bu araştırma neticesinde ZnO ‘nun belirli oranda Nikeloksit ile yer değiştirdiğinde mevcut manyetik özellikleri büyük ölçüde artmıştır. Bir örnekle açıklamak gerekirse, %35 ‘lik ZnO ilavesinin manyetik geçirgenliği 30 kat artırdığı tespit edilmiştir. Bu dramatik artışın sebebi 1948 yılında Neel[14] tarafından şöyle açıklanmıştır. İlave edilen  $Zn^{+2}$  iyonları  $Fe^{+3}$  iyonlarını tetrahedral pozisyonlardan  $Ni^{+2}$  tarafından boşaltılan oktohedral pozisyona geçmesiyle bu alandaki atomların (manyetik özellik taşıyan) sayısında artışa sebep olmuştur.

Manyetik özellikteki bu 30 katlık artışın en büyük sebebi oktohedral bölgelerin tetrahedral bölgelere sayıca daha fazla manyetik atoma sahip olmasıdır. Bu özelliğin yanısıra yapıya eklenen ZnO ‘nun Curie sıcaklığını düşürüp elektriksel kayıpların önüne geçmiştir. Curie sıcaklığı; malzemenin ferromanyetik özellik sergilerken, belirli bir sıcaklıkta paramanyetik özelliğe geçtiği sıcaklık olarak tanımlanır. Bu sıcaklıktan sonra malzeme kalıcı mıknatıslık özelliğini kaybeder. ZnO ‘ya yapılan katkılarla (Mn, Co, ve Fe gibi atomlar) yapının ferromanyetik özellik kazandığı gözlemlenmiştir. Çalışmalar neticesinde ZnO sadece katkı malzemesi olarak değer, birkaç katkı yardımıyla ferromanyetik malzeme olarak kullanılmaya başlanabilir hale gelmiştir[14].

#### 4.1.5. Optik Özellikler

20. yüzyıl bilim adamları ZnO kullanarak ışık üretmek için çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar içinde Destriau isimli bir fizikçi geliştirdiği iki plakalı düzenekle ışınım gözlemlemeyi başarmıştır. Plakalar arasında bulunan yağ-ZnO karışımı sayesinde uygulanan farklı gerilim değerlerinde bir ışınım gözlemlemiştir[15]. Gözlemlenen ışınım değerleri(3.4 eV bant aralığı, 60meV aktivasyon enerjisi) Galyum-Nitrat ile kıyaslandığında (25 meV) yüksek aktivasyon enerjisine sahip olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Bu sonucun bir kazanımı olarak günümüzde mavi-UV ışık aralığında kullanılan verimli (az enerji harcanarak) bir fotonik malzeme olarak kullanılmaktadır. ZnO ‘nun optik özelliklerinden olan kırınım indisine bakıldığında elmastan sonra en yüksek kırınım indisine sahip olduğu görünmektedir (~2.0). Bu nedenle boya sanayide beyaz renk eldesinde ve UV koruyucular içerisinde geniş bir kullanıma sahiptir[16].

#### 4.1.6. Fotokimyasal Özellikler

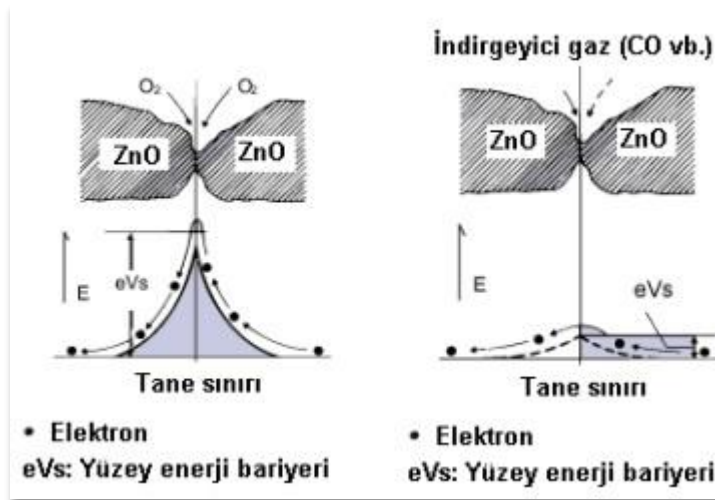
Araştırmacıların yapmış olduğu son 50 yıllık çalışmalar içerisinde ZnO ‘nun ışık altında kimyasal reaksiyonlara verdiği tepkiler incelendiğinde oksitleyici, bazen indirgeyici ve kimi zamanda hem oksitleyici hem de indirgeyici olarak reaksiyonları tetikleyebildiği gözlemlenmiştir. Bu ender özelliğin açıklaması, ışığa maruz kalındığında yapıda meydana gelen serbest elektronların ortamdaki bileşenlerle etkileşimine dayanmaktadır. Bu etkileşim bir kimyasal reaksiyonla ortaya çıkar. Reaksiyon sırasında ortamdaki organik bileşenler oksit hale gelir. Günümüz teknolojisinde bu özelliğin kullanıldığı alan olarak kendi kendini temizleyen dış cephe yalıtım sistemlerini örnek olarak verebiliriz[17].

## 4.2. Çinko Oksidin Uygulama Alanları

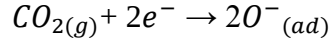
Önceki bölümlerde ZnO ‘nun çeşitli özellikleri anlatılmıştır. Bu özelliklere bakıldığında günümüzde bilim adamlarının buldukları bulgular, mühendisler tarafından ekonomiye katma değer olarak kazandırılmıştır. Farklı uygulamalarda kimyasal, manyetik, piezoelektrik, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır. Polimer sentez sektörü, pigment endüstri, filtreleme, boya sanayi, eczacılık, elektrik-elektronik, enerji ve elektro-optik gibi farklı sektörler örnek olarak gösterilebilir[17]. Bu örneklerden bazıları ilerleyen bölümlerde detaylı olarak açıklanacaktır.

### 4.2.1. Çinko Oksit Gaz Sensörü

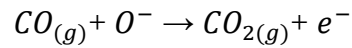
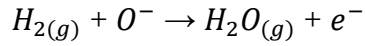
1962 yılında yapılmış bir çalışmada ZnO ‘nun, yüksek sıcaklıklarda çok etkin olmak üzere, bulundukları atmosfer içindeki gazlara karşı çok hassas oldukları gözlemlenmiştir. Yalnız ZnO değil, bazı metal oksitlerinde bu özelliğinin olduğu saptanmıştır. Bu özellik ZnO ‘nun elektriksel direnci temeline dayanmaktadır. Dirençte meydana gelen değişikliğin bir fonksiyonu olarak gaz tanımlaması yapmak mümkündür. Şekli 4.5. ‘deki bariyer modeli tane yüzeyi arasına giren oksijen molekülleri bize bu tanımlamayı açıklamaktadır[18].



ZnO ‘dan imal edilmiş sensör, atmosferdeki oksijen gazı tane yüzeylerine aşağıdaki reaksiyona uygun olarak yapışır.



Tane yüzeylerinden oluşan enerji bariyerinin sebebi bu yapışma esnasında tanelerden elektron çekilmesidir. Bariyer, sensörün atmosfer koşullarındaki direncini yükseltir. Yanıcı bir gazı örneğin  $H_2$ , CO gibi, iyonik hale gelmiş  $O^-$  molekülleri aşağıdaki gibi tüketilir.



Bu reaksiyonlar bir nevi ZnO ‘yu tersinir hale getirir ve böylece harcanan elektronlar tanelere döner, bariyer enerjisini kaybeder. Kayıpla beraber direnç değişmiş olur, değişimlerin analiz edilmesi neticesinde ise ortamdaki gazın cinsi ve miktarı belirlenir[19]. Bu sensörler yakıt hüclerinde, yakıt hücrelerinin güvenliğinde, otomotiv sanayinde, yanıcı gaz ihtiva eden ortamların güvenliği gibi yerlerde kullanılmaktadır[20].

ZnO ‘nun avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Bu olumsuz yanlarından en önemli ikisinden ilki yüksek çalışma sıcaklığıdır. Diğer olumsuz özelliği ise sınırlı sayıda gaz için sensör olarak kullanılabilir. Bu dezavantajların iyileştirilebilmesi için günümüzün popüler çalışma alanı nanoteknoloji kullanılmaktadır. Nano-çubuk (nanorod) ve Nano-tel (nanowire) gibi yeni teknoloji malzemelerin yüksek yüzey/hacim oranı kullanılarak sensörlerin hassasiyetini artırmak hedeflenmektedir. Yüksek yüzey/hacim oranı malzemenin elektriksel direncini daha hassas seviyelere indirmesi beklenmektedir[10].

#### 4.2.2. Çinko Oksit Varistör

Kullandığımız elektrikli aletler çeşitli sebeplerden dolayı (açma-kapama, doğal bir afet olan yıldırım, elektrostatik boşalma gibi) gerilim dalgalanmasına maruz kalabilirler. Bu gibi durumlar cihazlarda tahribata ve bu tahribatın büyüklüğüne göre çalışma ömrünün azalmasına ve hatta tamamlanmasına neden olabilirler. Bu zararın önlenmesi için elektronik aletlerde varistörler kullanılmaktadır.

Varistörlerin çalışma prensibi; belirli bir eşik değerin üzerinde devreye giren akımın yönünü değiştirmektir[12]. ZnO ‘dan imal edilmiş varistörler, ZnO ‘nun sahip olduğu doğrusal olmayan gerilim prensibi (I-V) temeline dayanarak devreyi olası gerilim dalgalanmalarına karşı korur. Bu prensip farklı gerilim değerlerine göre farklı direnç göstermesi olarak açıklanabilir. Olası eşik değerin geçilmesi neticesinde ise akımın yönünü kendi üzerinden, en önemlisi ise düşük bir direnç uygulayarak, akımı kendi üzerine kanalize eder[21].

I-V prensibini formülize edersek;

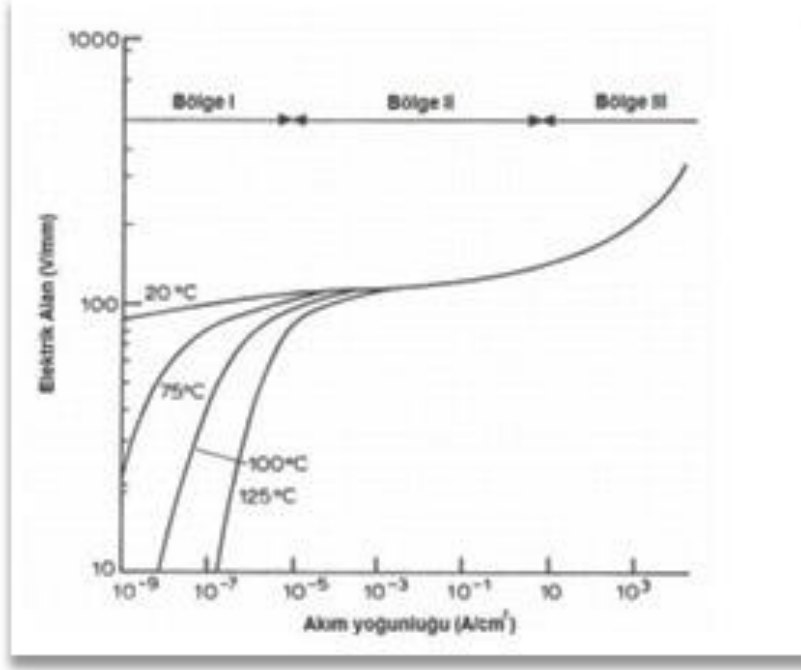
$$I = K.V^{\alpha} \text{ (Denk. 1)}$$

I : akım (A)

V : voltaj (V)

K : oransal sabit

$\alpha$  : doğrusal olmama katsayısı



Şekil 4.6. ZnO varistörün I-V karakteristiği [12]

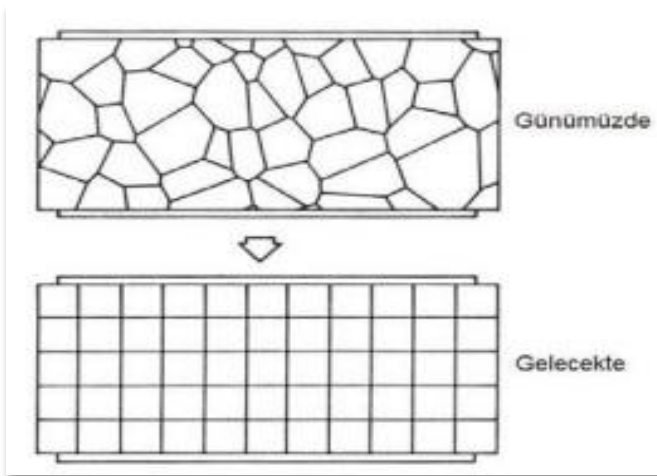
Şekil 2.19 ‘da ZnO varistörünün I-V karakteristiği gösterilmiştir. Grefiğe göre Elektrik Alan- Akım Yoğunluğu ilişkisi 3 bölgeden oluşmaktadır. Bölge I; düşük akım bölgesi olarak adlandırılır. Bu bölgenin bir diğer özelliği ise akım ile gerilim arasında doğru orantı olmasıdır. Akım ile gerilim değerlerinin beraber arttığı görülmektedir. Bölge II; korumanın gözlemlendiği bölge olarak isimlendirilebilir. Gerilimdeki çok küçük bir yükseliş ile direncin düşüp devredeki akımın yükseldiği görülmektedir. Bu eşik değerin de aşıldığı, devrenin korumaya alındığı, artık akımın varistör üzerinden geçtiği manasına da gelmektedir. Bölge III; Bölge I ‘e benzerlik göstermektedir. (I-V) arasındaki doğrusallık bu bölgede de görülmektedir[12].

ZnO ‘dan imal edilmiş varsitörler, sahip olduğu (I-V) özelliği sebebiyle birçok önemli alanda kullanılmaktadır. Yüksek gerilim hatları, yıldırım riskli enerji tesisleri bunlara birer örnektir.



Şekil 4.7. Yüksek gerilim varistörü[30]

Varistörlerin çalışma verimliliğini ve sistem güvenliğini etkileyen parametre mikroyapı kontrolüdür. Doğrusal olmayan özellik, tane ile tane sınırları arasındaki direnç değerinin farklılaşmasından, artmasından, ortaya çıkmaktadır. Günümüzdeki varistör performansı üzerine yapılan çalışmalarda toz karakteristiği üzerine durulmaktadır. Tane ve tane sınırları varistör teknolojisi için en önemli faktör olduğundan bu yapıların homojen dağıtılması ile verimin artacağı öngörülmektedir. Kullanılan ve hedeflenen varistör mikroyapıları Şekil 4.7 ‘de gösterilmiştir[12].



Şekil 4.8. ZnO varistör mikroyapısının şematik gösterimi [12]

#### 4.2.3. Çinko Oksit Lazer

Lazer uygulamalarında kullanılan Galyumnitrat (GaN) ile benzer kafes yapısına sahip olan ZnO, GaN 'a iyi bir alternatif olup olmayacağı konusunda günümüzde birçok araştırma yapılmaktadır. Gerek Zn-O bağ yapısının daha kuvvetli, gerekse uyarım enerjisinin daha yüksek (60meV) oluşu ZnO 'yu GaN ile kıyaslanabilir bir düzeye taşımıştır. Düşük enerji ile ışıma değerleri, sahip olduğu tetrahedral yapıya ve O ile Zn arası mesafenin daha yakın olması ile valans bandındaki taşıyıcı hareketliliğin kolaylaşmasından iler gelmektedir[22].

Uzun araştırmalar neticesinde elde edilen bulgular, ışıyım değerlerinin kullanılan ZnO 'unu tanelerinin boyut ve şekillerine göre değişiklik gösterdiği keşfedilmiştir. Örnek olarak; yeşil ışıyım şiddetinin kullanılan nano-telin çapındaki azalma ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedenini nano-telin sahip olduğu yüksek y/h oranının, hata konsantrasyonunu ve etkin yüzey alanını arttırması şeklinde açıklayabiliriz. 60-80 nm çapındaki ZnO nano-telin eşik enerjisinin 40-100 kW/cm<sup>2</sup> aralığında olduğu ve verimin %60 seviyelerinde olduğu belirlenmiştir[10].

Nanotellerin geometrisi ve yüksek kırınım indislerinin verdiği bir diğer avantaj ise kontrollü ışıyım üretimidir. Bu işlem oda sıcaklığında yapılabilir. Kullanılacak kristalin geometrisel olarak kusursuz oluşu, ışıyım için ihtiyaç duyulan eşik enerjisinin de düşmesine sebep olmaktadır. Geleceğin ZnO lazer teknolojisinin temelini tek boyutlu (1D) nanotel tanelerinin oluşturacağı beklenmektedir[10].

#### 4.2.4. Çinko Oksit Güneş Kremi

Önceki bölümlerde anlatıldığı gibi ZnO 'nun lazer ve UV ışıyım uygulamalarının yanında UV ışınlarını yutma özelliği de bulunmaktadır. Şüphe yok ki bu özellik kozmetik sektöründe kendine uygulama alanı bulmuştur. Yapılan dermatolojik testler neticesinde insan vücuduna zararı olmadığı anlaşılan ZnO, UV ışını yutma kabiliyeti sayesinde güneş kremi olarak kullanılmasının önü açılmıştır. Güneş kremlerinin üretiminde %5 ile %25 oranında 200nm boyutundaki ZnO tozları kullanılmaktadır. Kremlerdeki koruyuculuk oranı, kullanılan ZnO tozunun yüzdesiyle orantılı olarak artmaktadır[23].

Son yılların popüler bilim dallarından biri olan nanoteknoloji araştırmaları nanotel ve nanoçubuk gibi tek boyutlu yapılar üzerine yoğunlaşmıştır. Geçen 10 sene içerisinde tek boyutlu yapılar sahip oldukları ve kendilerini hacimsel malzemelerden ayıran fiziksel özelliklerinden dolayı araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir. Geniş uygulama alanına sahip, birçok eşsiz özelliği içinde barındıran ZnO malzemesinin gelecek çalışmalarda yeni teknoloji üretimi alanında büyük bir önem taşıyacağına şüphe yoktur[25].

## 5. DENEYSEL İŞLEMLER

Yapılan çalışmada hedefler doğrultusunda Çinko oksit (ZnO) matrisli Karbon Nanotüp (KNT) takviyeli kompozit malzeme üretilmiştir. Üretilen her bir malzemeye  $S_x$  olarak kodlanmaktadır. “S” numune olduğu, indis olarak yazılmış “x” ise ihtiva ettiği KNT ‘nin yüzdesi anlamına gelmektedir.

Numune hazırlamada kullanılan malzemeler, yüksek saflıkta ZnO tozu, CVD (kimyasal buhar çöktürme) metoduyla üretilmiş KNT[33], Poli Vinil Alkol (PVA) ve saf sudur.

### 5.1. Numunelerin Hazırlanması

Deneyisel çalışmalara numunelerin ihtiva edeceği KNT oranlarını belirlemeyle başlanılmıştır. % olarak farklı oranlarda KNT kullanılması ve bu oranların sırasıyla (%ağırlıkça) 0 – 0,02 – 0,04 – 0,06 ve 0,08 olarak belirlenmesiyle numune hazırlama çalışmalarına başlanılmıştır. Toplam numunenin ağırlığı yaklaşık 1 gr olarak belirlenmiştir. Kullanılacak olan malzemeler ve ağırlık oranları aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

**Tablo 5.1.** Numuneler ve ağırlıkça oranları

| Numuneler | KNT (gr) | ZnO (gr) |
|-----------|----------|----------|
| $S_0$     | 0        | 1        |
| $S_1$     | 0,0002   | 0,9998   |
| $S_2$     | 0,0004   | 0,9996   |
| $S_3$     | 0,0006   | 0,9994   |
| $S_4$     | 0,0008   | 0,9992   |

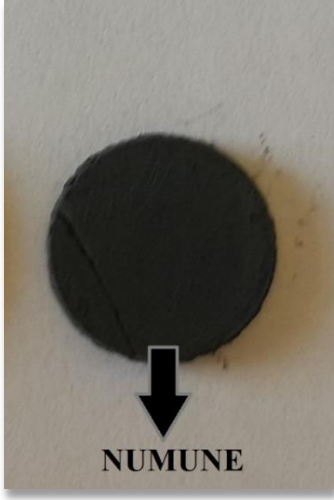
Belirlenenler doğrultusunda bir behere 100ml saf su konularak hassas terazide tartılmış 5 gr ZnO tozu ilave edildi. Bu çözelti ultrasonik karıştırıcı tarafından 45 dakika karıştırıldı. Karışma sonrasında bir başka beherde 40ml saf su içerisine hassas terazide tartılmış 0,008gr KNT ve aynı ağırlığa sahip PVA konulmuştur. Bu çözelti her 5 dakikada bir 2 dakika duraklar yaparak toplamda 45 dakika ultrasonik karıştırıcıda karışmıştır. Numune hazırlama işlemleri esnasında saf su içerisinde KNT ‘lerin homojen dağılımını sağlamak için ağırlıkça KNT ‘lerle aynı oranda Poli Vinil Alkol (PVA) kullanılmıştır. PVA; vinil asetat ve bir katalizörün polimerizasyonu sonucu üretilen bir polimerdir. Özellik olarak termoplastik, suda çözünebilir ve reçinemi bir polimerdir[32]. Çalışmamızda saf suda KNT ‘lerin topaklaşmasını önlemek için kullanılmıştır.

5 farklı behere KNT çözeltisinden sırasıyla 0 – 1 – 2 – 3 ve 4ml pipetle çekildi. Tablo 5.2. ‘de hazırlanan çözeltilerin hacimsel oranları verilmiştir.

**Tablo 5.2.** Numuneler ve hacimsel oranları

| <b>Numuneler</b> | <b>KNT</b> | <b>ZnO</b> | <b>KNT (%)</b> | <b>ZnO(%)</b> |
|------------------|------------|------------|----------------|---------------|
| $S_0$            | 0ml        | 20ml       | 0              | 100           |
| $S_1$            | 1ml        | 20ml       | 4,762          | 95,238        |
| $S_2$            | 2ml        | 20ml       | 9,09           | 90,91         |
| $S_3$            | 3ml        | 20ml       | 13,043         | 86,957        |
| $S_4$            | 4ml        | 20ml       | 16,667         | 83,333        |

Daha sonra her behere 20ml olmak üzere ZnO çözeltisi pipetle çekildi. Bu şekilde hazırlanan 5 ayrı numune, ultrasonik karıştırıcıda herbiri 30 dakika olmak üzere karışım işlemine tabi tutuldu. Karıştırma neticesinde içlerine atılan manyetik balıkla beraber ısı düzlemi (hot plate) cihazına konularak ihtiva ettiği su uçurulmuştur. Daha sonra 12 saat 105°C ‘ ye ayarlanmış etüv içerisinde ileri buharlaştırma yapılmıştır.



Şekil 5.1. Bir Numune.



Şekil 5.2. Ultrasonik karıştırıcı

Etüv çıkışı hazırlamış olduğumuz toz numune preslenmek üzere pres kalıbına alınmıştır. Çinko stearat yağlayıcı kullanarak yağlamış olduğumuz pres kalıbımızın iç çapı 15mm, dış çapı ise 35mm 'dir. Uygulanmış basma kuvveti 100 Pa. 'dır.

Presleme sonrasında hazırlanmış numuneler vakum ortamına alınmıştır. Yaklaşık olarak -300 atm basınçta 24 saat vakum altında kalan numunelerimiz, vakum sonrası sinter için yatay fırına konmuştur. 600 °C 'de, Azot (N) ortamında 0,2 L/h hız altında 3 saat sinterlenmiştir.

Bu çalışmada yapılmış olan elektriksel iletkenlik ölçümü Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Laboratuvarında KEITHLEY marka 6517A electometre/high resistance metre model cihaz tarafından 2-kontak metoduyla alınmıştır. Ölçüm esnasında her bir numune kademeli olarak 150°C 'a kadar ısıtılmış, her kademede ölçüm alınmıştır. Ölçülen bu değerler (akım ve voltaj) bilgisayar ortamında geliştirilen bir program (OriginPro 8.5) yardımı ile elektriksel direnç değerine çevrilmiştir. Nihai olarak bu değer  $S/cm$  cinsinden hesaplanmış ve  $\ln S$  olarak gösterilmiştir.

Ayrıca, çalışma içerisinde yer alan Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri ise Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Laboratuvarında JOEL marka JSM 7100F FeSEM model cihaz tarafından alınmıştır.

## 5.2. Kompozitlerin Yapısal ve Elektriksel Durumları

İletkenlik birimi olan Siemens (S), ismini ünlü alman bilim adamı ve aynı zamanda iş adamı olan Ernst Werner von Siemens 'den alır. SI birim sisteminde Siemens; 1 volt gerilimle üretilen 1 amperlik akımdaki elektrik iletkenliği olarak tanımlanır.

Elektrik alan etkisinde, elektron ve boşlukların hızları (yarıiletken içerisindeki) elektrik alanla orantılı bir şekilde değişir. Birim elektrik alandaki yük taşıyıcılarının hızına mobilite ( $\mu$ ) denir.  $\mu_e$ ; elektronların mobilitesi,  $\mu_h$ ; boşlukların mobilitesini,  $v_e$ ; elektronların sürüklenme hızı,  $v_h$ ; hollerin sürüklenme hızını  $J$  ise akım yoğunluğunu temsil etmektedir.

$$\vec{J} = e(n \cdot \mu_e + p \cdot \mu_h) \vec{E} \quad (5.1.)$$

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad \rightarrow \quad \sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n \cdot \mu_e + p \cdot \mu_h) \quad (5.2.)$$

bir boşluk bir elektronun uyarılmasıyla oluşacağından elektron yoğunluğu ile boşluk yoğunluğu birbirine eşittir ( $n = p = n_i$ ).

$$\sigma_i = e \cdot n_i(\mu_e + \mu_h) \quad (5.3.)$$

$$n_i = 2 \left( \frac{m_e + m_h}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad [35]. \quad (5.4.)$$

$m_e$ ; elektron etkin kütlesi,  $m_h$ ; holl etkin kütlesi.

$$\sigma_{oi} = 2e(\mu_e + \mu_h) \rightarrow \sigma_i = \sigma_{oi} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \text{ (Katkısız)} \quad (5.5.)$$

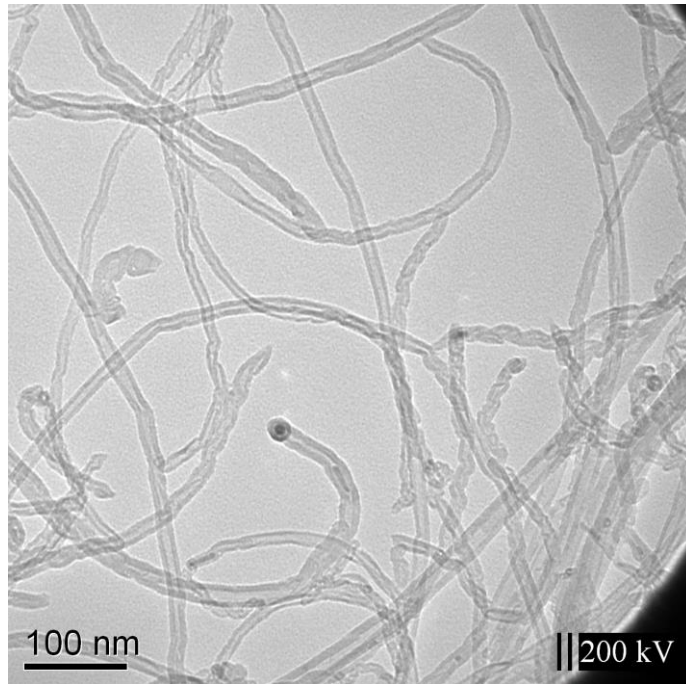
$$\sigma_k = \sigma_{ok} e^{-\frac{E_k}{kT}} \text{ (Katkılı)} \quad (5.6.)$$

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_k \quad (5.7.)$$

$$\sigma_T = \sigma_{oi} e^{-\frac{E_g}{2kT}} + \sigma_{ok} e^{-\frac{E_k}{kT}} \text{ 'dir.} \quad (5.8.)$$

Yüksek sıcaklıklarda denklemin sağ tarafındaki ilk ifade etkin durumdadır, sıcaklık düştükçe ikinci ifade etkin duruma geçer.

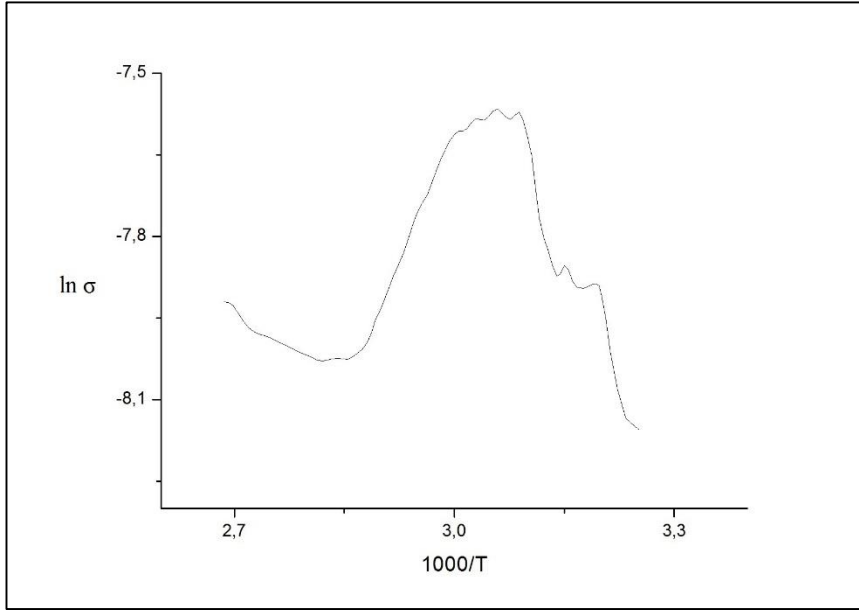
Yukarıda yapılan açıklamalar ve formüllere uygun olarak grafiklerde yorumlanacaktır. İletkenlik dikey ekseninde  $\ln S$  olarak verilmiş, sıcaklık etkisi ise  $1000/T$  olarak düşey ekseninde belirtilmiştir. Değişen sıcaklığa göre iletkenlikler ölçülmüş ve grafikler çizilmiştir. Sıcaklık ekseninde soldan sağa doğru gidildikçe sıcaklık azalmakta, dikey ekseninde ise yukarıdan aşağı doğru inildikçe elektrik iletkenliği azalmaktadır.



Şekil 5.3. Deneyde kullanılan KNT 'nin HR-TEM görüntüsü[33]

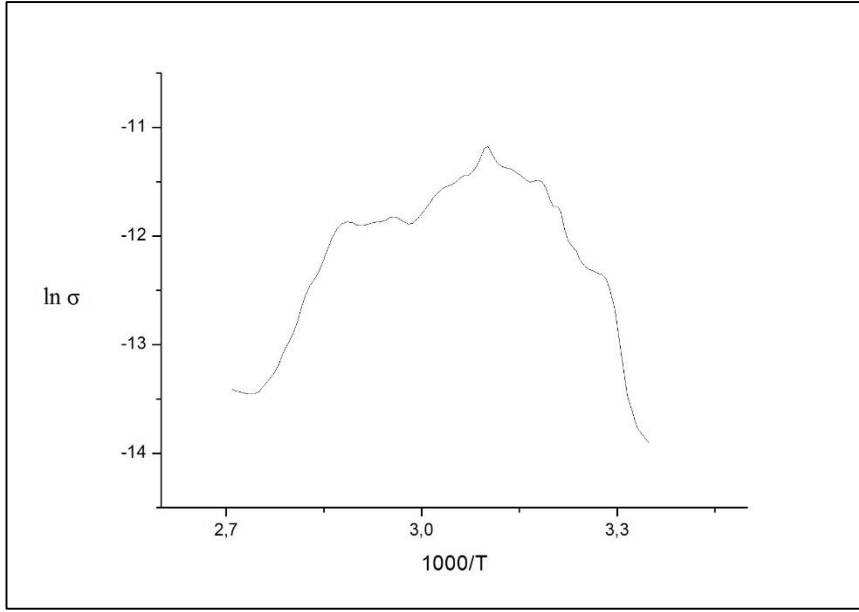
Numunelerin oda sıcaklığından başlayarak  $100^\circ\text{C}$  'ye kadar alınan analizleri neticesinde sıcaklık-iletkenlik grafikleri aşağıda sıralanmıştır. Şekil 5.4. 'de saf ZnO ( $S_0$ ) için iletkenlik-sıcaklık grafiği verilmiştir. Oda sıcaklığından yaklaşık olarak  $45^\circ\text{C}$  sıcaklığına

kadar iletkenliğin arttığı görülmektedir. Artan sıcaklıklarda ise iletkenlikte bir düşüş görülmekte, yaklaşık 75°C 'den sonra iletkenlik değerinde bir miktar artış devam etmektedir.



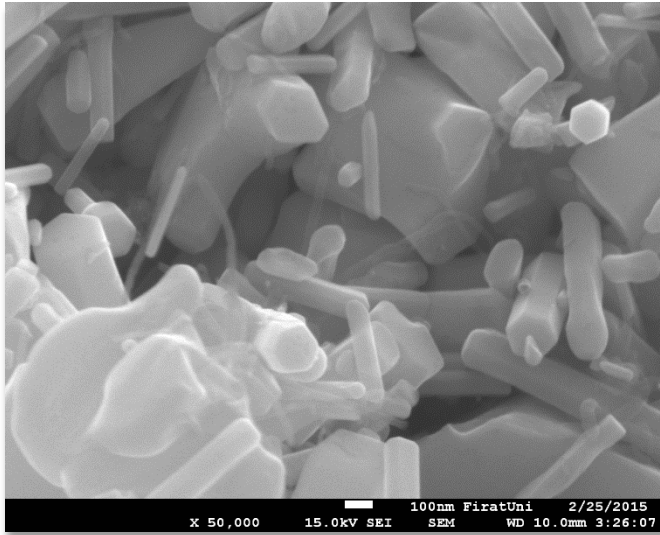
Şekil 5.4.  $S_0$  (saf ZnO) 'a ait elektrik iletkenliği-sıcaklık grafiği

n-tipi yarıiletken özelliği gösteren ZnO, düşük ve yüksek sıcaklıklarda farklı iletkenlik özellikleri göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda iletim bandının hemen altında bulunan donör gibi davranan atomlar veya oksijen boşluklarından kaynaklanan bir iletim başlar[30]. Sıcaklık arttıkça iletim bandına geçen donör seviyelerinden iletim bandına geçişler artmaktadır. Bunun neticesinde iletkenlik artmaktadır. Bundan sonra iletim bandına geçişler hızla artar. Sıcaklık belirli bir kritik değeri aştıktan sonra enerji yoğunluğu ile beraber iletkenlik de artar.



Şekil 5.5.  $S_1$  numunesine ait elektrik iletkenlik-sıcaklık grafiği

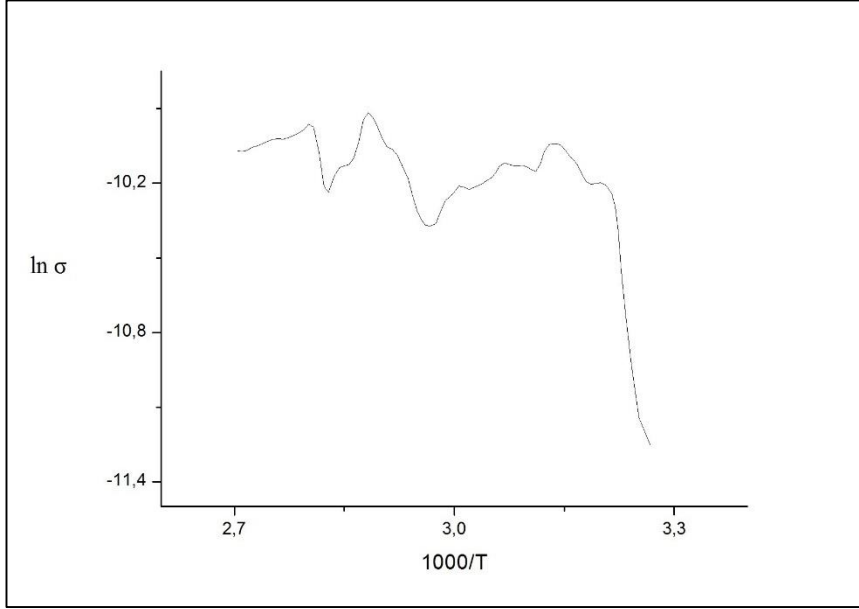
Şekil 5.5 'de  $S_1$  numunesine ait iletkenlik-sıcaklık grafiği verilmiştir.  $25^{\circ}\text{C}$  'den başlayan iletkenlik ölçümü yaklaşık olarak  $50^{\circ}\text{C}$  'ye kadar sürekli artan bir davranış göstermiştir. Bu sıcaklıkta ulaşabileceği en yüksek iletkenlik değerine ulaştıktan sonra sürekli azalan iletkenlik değerinin  $50 - 75^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığındaki azalışının  $75 - 100^{\circ}\text{C}$  aralığına göre daha az olduğu görülmektedir.



Şekil 5.6.  $S_1$  numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

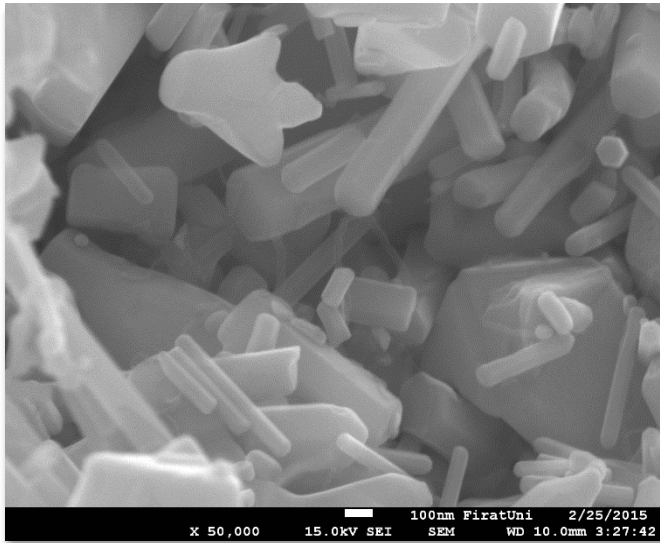
Şekil 5.6. 'da verilen  $S_1$  numunesine ait elektron mikroskobu incelendiğinde ZnO matrisinin farklı geometrilerden oluştuğu söylenebilir. Homojen dağıtılmış KNT 'lerin

parçacıklar arasında olduğu elektron mikroskobu görüntüsünden anlaşılmaktadır. Elektrik iletkenlik grafiğinde ise yapının tipik bir yarıiletken davranışı gösterdiği ve artan sıcaklıkla iletkenliğinin arttığı, bunun tersi olan direncinin ise azalmakta olduğu tespit edilmiştir.



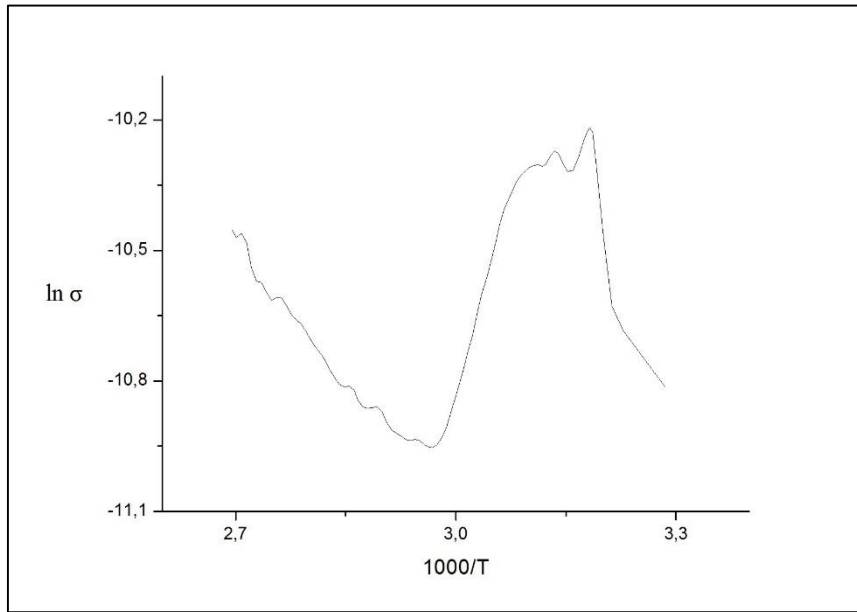
Şekil 5.7.  $S_2$  numunesine ait elektrik iletkenlik-sıcaklık grafiği

Şekil 5.7. 'de oda sıcaklığından itibaren  $S_2$  numunesinden alınan iletkenlik-sıcaklık grafiği verilmiştir. Bu grafikte 27 – 40°C arasında iletkenlikte ciddi bir artış görülmesine rağmen bu artışın 50°C 'den sonra zikzak çizdiği görülmektedir.



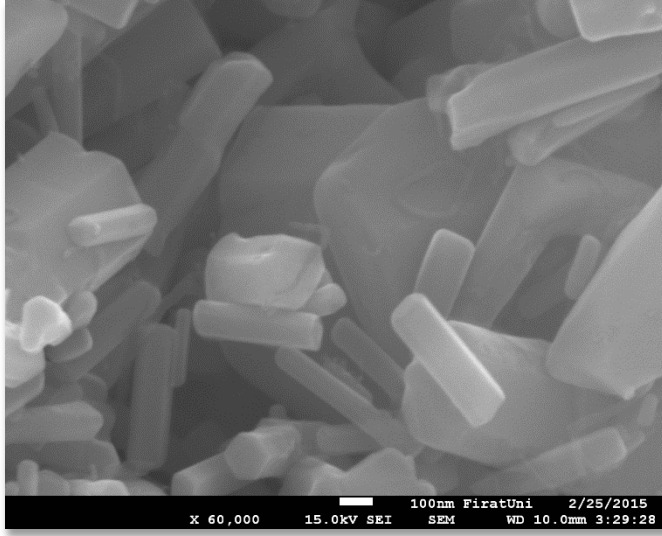
Şekil 5.8.  $S_2$  numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

$S_2$  numunesinin elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde ZnO matrisinin hegzagonal yapılı ve farklı kalınlık ve boylardaki çubuklardan oluştuğu ve bu yapıların oranlarının yüksek olduğu görülmektedir. Aynı zamanda yapı içerisinde levha şeklinde 2 boyutlu sayılabilecek yapılarda görülmektedir. Karbon nanotüpler ise yapıda daha flu olarak görülmekte ve tüp yapılarını korudukları ve homojen olarak dağıldıkları görülmektedir. KNT 'lerin yapıda homojen olarak dağıldıkları elektrik iletkenliği ölçümleri açısından önemlidir. KNT 'lerin çaplarının yaklaşık 50nm civarında olduğu söylenebilir.

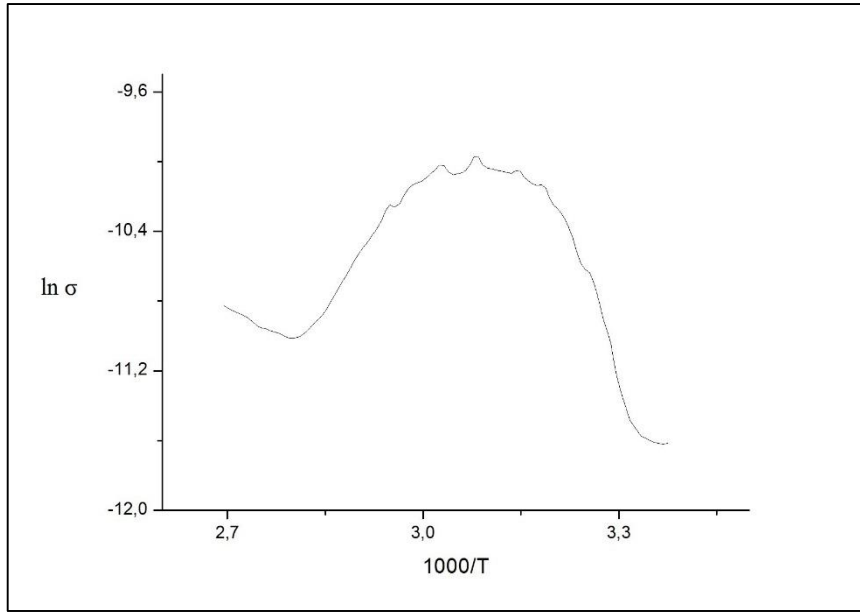


Şekil 5.9.  $S_3$  numunesine ait elektrik iletkenlik-sıcaklık grafiği

Şekil 5.9. 'da  $S_3$  numunesine ait iletkenlik-sıcaklık grafiği verilmiştir. Grafikte iletkenliğin 25°C 'den başlayarak yaklaşık olarak 45°C 'ye kadar arttığı, sonrasında ulaştığı en yüksek noktadan büyük bir düşüş gösterdiği, bu düşüş yaklaşık olarak 61°C de yerini sakin bir artışa bıraktığı görülmektedir.

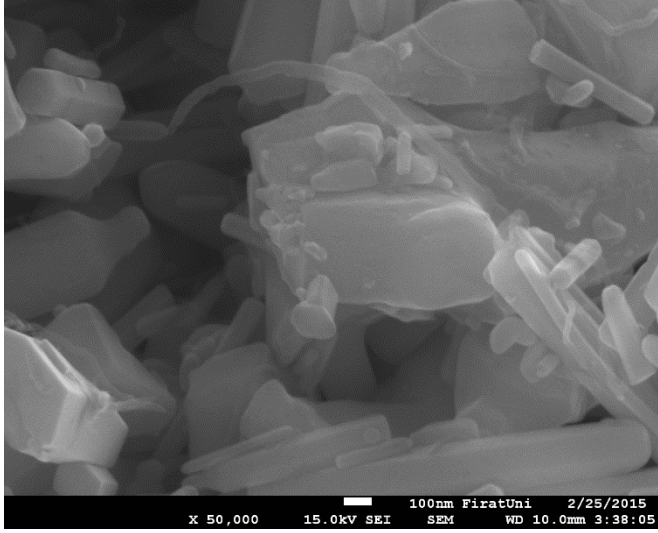


Şekil 5.10.  $S_3$  numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 5.11.  $S_4$  numunesine ait elektrik iletkenlik-sıcaklık grafiği

Şekil 5.11. 'de  $S_4$  numunesine ait iletkenlik-sıcaklık grafiği verilmiştir. 20°C 'den başlayan iletkenlik-sıcaklık grafiğinde yaklaşık olarak 55°C 'de iletkenliğin en yüksek değerine ulaştığı, artan sıcaklıkla beraber iletkenliğin yaklaşık olarak 85°C 'ye kadar düştüğü ve sonrasında ise zayıf bir artış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 5.12.  $S_4$  numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

### 5.3. Aktivasyon Enerjisi Hesaplanması

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

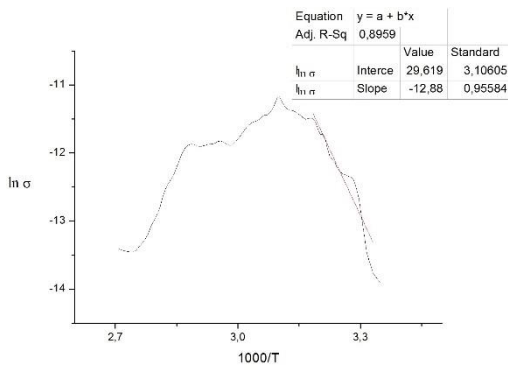
$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (1)$$

(1)'in  $\ln$  'i alınırsa;

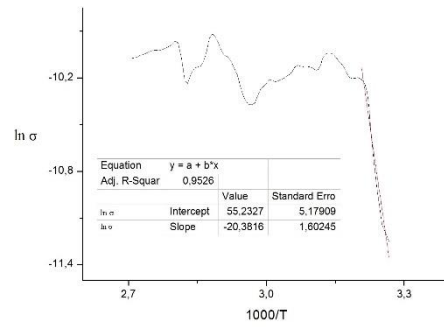
$$\ln \sigma = -\frac{E_a}{kT} \quad (2)$$

$$E_a = -\tan \alpha \cdot k \cdot 1000 \text{ olarak bulunur.} \quad (3)$$

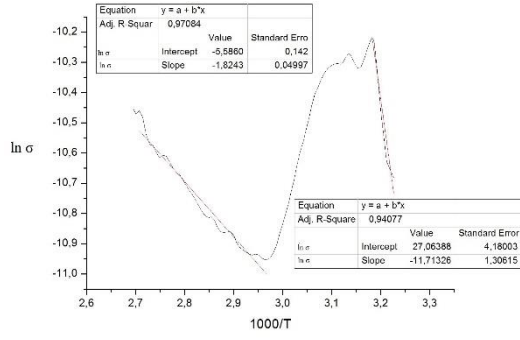
$k$ ; Boltzman sabiti,  $\tan \alpha$  ise  $\ln \sigma$  - $1000/T$  grafiğinin eğimidir.



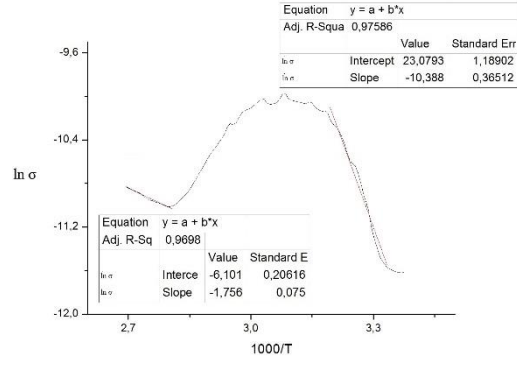
Şekil 5.13.  $S_1$  numunesine ait  $E_a$  grafiği



Şekil 5.14.  $S_2$  numunesine ait  $E_a$  grafiği



Şekil 5.15.  $S_3$  numunesine ait  $E_a$  grafiği



Şekil 5.16.  $S_4$  numunesine ait  $E_a$  grafiği

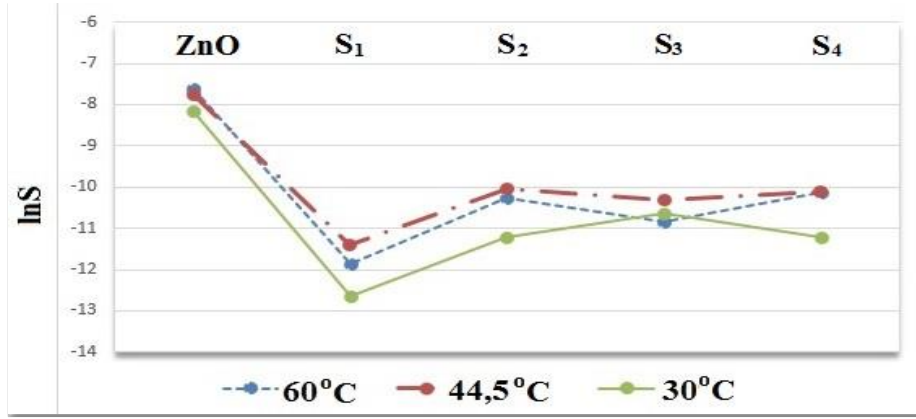
Sırasıyla yapılan hesaplamalar neticesinde Tablo 5.2. verilmiştir.

Tablo 5.3. Numunelerin Aktivasyon Enerjisi Tablosu

| Numune | $E_{a1}$ | $E_{a2}$ |
|--------|----------|----------|
| $S_1$  | 1,1 eV   | -        |
| $S_2$  | 1,75 eV  | -        |
| $S_3$  | 1,0 eV   | 0,15 eV  |
| $S_4$  | 0,89 eV  | 0,15 eV  |

Aktivasyon Enerjisi I seviyesi sıg donör, Aktivasyon Enerjisi II seviyesi derin donör seviyesine karşılık gelir[35].

$S_3$  ve  $S_4$  numuneleri incelendiğinde iki enerji seviyesinin varlığı Aktivasyon Enerjisi I ve Aktivasyon Enerjisi II olarak gösterilmiştir. Oda sıcaklığından itibaren iletim bandı seviyesinin altındaki donör gibi davranan atomlardan ya da oksijen boşluklarından kaynaklı iletim başlar. Artan sıcaklıkla beraber bu atomlar tükendiği için iletkenlik sabit kalır. Ortamda eksik atom ya da boşluk sebebiyle sıcaklığın artmasıyla iletkenlik artmaz, düşer.



Şekil 5.17. Numunelerin İletkenlik-Sıcaklık Değerleri Grafiği

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmanın neticesinde izlenilen metot yardımıyla Karbon Nanotüplerin suda homojen dağıldığı taramalı elektron mikroskobu görüntüsüyle gözlemlenmiştir. Yarıiletken metaloksit olarak bilinen ZnO 'ya, yapıda eser miktarda ve homojen bir şekilde dağıtılmış Karbon Nanotüplerin ilavesi ile sahip olduğu yarıiletken özelliklerine olumsuz yönde etki yaptığı ancak iletkenlik-sıcaklık grafiklerinde eser miktardaki katkı maddesi artışıyla beraber yükselen bir iletkenlik gözlenmektedir.  $S_2$  numunesinden sonra iletkenlik sıcaklıktan bağımsız hale gelmiştir. %0,04 (ağ.) KNT takviyesinden sonra numunede iletkenlik hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu durum ise malzemenin intrinsek karakterden ekstrinsek karaktere büründüğünü göstermektedir. Saf ZnO 'ya göre iletkenlik %0,04 (ağ.) KNT oranına kadar düşmekte ve sonra sabit kalmaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] **Ünal R.** ,www.metaldunyasi.com.tr ,2013.
- [2] **Akdoğan, A., Küçükyıldırım, B., O.**, “Nanomalzemeler ve Uygulama Alanları”, Makine Tek., Vol. 99, p. 114-117, 2006.
- [3] **Gogotsi, Y.**, Nanotubes and Nanofibers, ISBN 0849393876, CRC Press Taylor&Francis Group, Boca Raton, 2006.
- [4] **Yu, M.F., Files, B.S., Arepalli, S., Ruoff, R.S.** 2000. “Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties”, Physical Review Letters, vol.84, no.24, p.5552-5555, 2000.
- [5] **Arı,O., Görgün, A. R., Kaya, A., Coşkun, Ö., Kaya, İ.** “Karbon Nanotüp Malzeme ile Tasarlanan Heliks Antenlerin Performans Parametrelerinin İncelenmesi”, SDU Teknik Bilimler Dergisi, vol. 2, no. 4, p.1-7, 2012
- [6] **Zhao, Y., Wei, J.,Vajtai, R., Ajayan, P. M., Barrera, E. V.**, “Iodine Doped Carbon Nanotube Cables Exceeding Specific Electrical Conductivity of Metals. Scientific Reports (Nature) , 2011.
- [7] **Steiner, T.**, Nanostructures for Optoelectronic Applications, Artech House Inc., London, 2004.
- [8] **Wood, A., Giersig, M. ve Hilgendorff, M.**, “Size Effects in ZnO: The Cluster to Quantum Dot Transition”, Aust. J. Chem., 56, 1051-1057, 2003
- [9] **Wang, Z.L.**, “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications”, J. Phys.: Condens. Matter., 16, 829-858, 2004.
- [10] **Fan, Z. ve Lu, J.G.**, “Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5, 1561-1573, 2005.
- [11] **Wagner, C. ve Schottky, W.**, “Theorie der geordneten mischphasen”, Z. Physik. Chem., 11, 163-210, 1930.
- [12] **Steele, B.C.H.**, Electronic Ceramics, Elsevier Science Publishing Co.,London, 1991.
- [13] **Snoek, J.L.**, “Non-metallic Magnetic Material for High Frequencies”, Philips Technical Review, 8, 353-360, 1946.
- [14] **Neel, L.**, “Propriétés magnétiques des ferrites, Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme”, Ann. Phys. Series 12, 3, 137-198, 1948.
- [15] **Destriau, G.**, “The New Phenomenon of Electrophotoluminescence”, Philosophical Mag., 38, 700-739, 1947.

- [16] **Wang, Z.L.**, “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications”, J. Phys.: Condens. Matter., 16, 829-858, 2004.
- [17] **Brown, H.**, “Zinc Oxide Rediscovered”, The New Jersey Zinc Company, New York, NY, 1957.
- [18] **Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K. ve Nagatani, N.**, “A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films”, Anal. Chem., 34, 1502, 1962.
- [19] **Watson, J., İhokusa K.**, “Gas Sensing Materials”, MRS Bulletin, Vol. 24, P. 14, 1999.
- [20] **Pearton, S.J., Norton, D.P., Ip, K., Heo, Y.W. ve Steiner, T.**, “Recent progress in processing and properties of ZnO”, Progress in Materials Science, 50, 293-340, 2005.
- [21] **Gupta, T.K.**, “Applications of zinc oxide varistors”, J. Am. Ceram. Soc., 73, 1817-1840, 1990.
- [22] **Ohtomo, A., Kawasaki, M. ve Sakurai, Y.**, “Room temperature ultraviolet laser emission from ZnO nanocrystal thin films grown by laser MBE”, Materials Science and Engineering B, 54, 24–28, 1998.
- [23] **Osterwalder, U., Mongiat, S. ve Herzog, B.**, “In VITRO and in VIVO assessment of UVA protection of sunscreens with traditional actives ZnO and avobenzone and new UV absorbers MBBT and BEMT”, Journal of the American Academy of Dermatology, 50, 135, 2004.
- [24] **Iijima, S.**, “Helical microtubules of graphitic carbon”, Nature, 354, 56-58, 1991.
- [25] **Alivisatos, A.P.**, “Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots”, Science, 271, 933-937, 1996.
- [26] **Yılmaz, Y.** - <http://yavuzyilmaz.biz>, 2013.
- [27] **Pasquali M.** <https://pasquali.rice.edu/news/>, 2014
- [28] **Özgür I.** “Nanotüp ve Nanotel Yapılarının Xrd Ile Karakterizasyonu” Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enst, 2014.
- [29] **Holler, F. James; Skoog, Douglas A; Crouch, Stanley R.** "Chapter 1". Principles of Instrumental Analysis (6th bas.). Cengage Learning. p. 9. ISBN 9780495012016, 2007
- [30] **Ates, T.** “Metal Oksit Yarıiletken Malzemelerin Üretilmesi ve Kuartz Kristal Mikroterazi Nem Sensörlerinin Hazırlanması” Fırat Üni. Fen Bilimleri Enst. Doktora Tezi, 2012

[31] **Güler Ö., Evin E.** “Carbon nanotubes formation by short-time ball milling and annealing of graphite”, OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS – RAPID COMMUNICATIONS, Vol. 6, No. 1-2, p. 183 – 187, January-February 2012.

[32] **www.nedir.com**, “PVA nedir?”, 2011.

[33] **Güler Ö., Evin E., Güler S., H.**, Synthesis of carbon nanotubes with chemical vapor deposition by using milled iron catalyst, Optoelectronics And Advanced Materials, Vol. 7, No. 9-10, p. 643 – 647, 2013

[34] **Özer, M., O.**, “SEKİL VE BOYUT KONTROLLÜ ÇİNKO OKSİT TOZUNUN SOLVOTERMAL YÖNTEMLE SENTEZLENMESİ” Anadolu Üni. Fen Bilimleri Enst. Yüksek Lisans Tezi, 2006.

[35] **Caglar, M., Ilican, S., Caglar, Y., Yakuphanoglu, F.**, Electrical and Optical Properties of ZnO Nanostructured Thin Film, Applied Surface and Science, 255, 4491-4496., 2009.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1987 yılında Erzurum’da doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini Ağrı’da; lise öğrenimini Erzurum’da tamamlamıştır. 2011 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden mezun olmuştur.