

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NEMATİK SIVI KRİSTALLERİN TEK
DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN
YÖNLENİMİNDE KULLANILMASI

Bahattin AKAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2006

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NEMATİK SIVI KRİSTALLERİN TEK
DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN
YÖNLENİMİNDE KULLANILMASI

Bahattin AKAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Sait Eren SAN

GEBZE
2006

ÖZET

TEZ KONUSU : Nematik Sıvı Kristallerin Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Yönlendirilmesinde Kullanılması

TEZ YAZARI : Bahattin AKAR

Çeşitli bilimsel ve endüstriyel uygulamaya konu olan karbon nanotüp katkılı sıvı kristal ve saf sıvı kristal numuneler üzerinde elektriksel özellikler incelenerek malzemenin moleküler yönelimine ait bilgilerin elde edilmesine ilişkin araştırmalar gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada 15, 25, 50 μm kalınlığında hazırlanan hücreler içinde E7 kodlu nematik sıvı kristale % 0,05 oranında tek duvarlı karbon nanotüp katkılanmış numuneler kullanılmıştır. Empedans analizör cihazı kullanılarak elde edilen voltaja bağlı empedans, iletkenlik ve kapasitans ölçümleri incelenerek, uygulanan alan boyunca yönelme eğiliminde olan sıvı kristal moleküllerin karbon nanotüp moleküllerini de yönlendirdikleri sonucuna ulaşılmıştır. Aynı yöntemle farklı kalınlıklardaki numunelerden elde edilen bilgiler incelenerek tek duvarlı karbon nanotüplerin nematik sıvı kristal ortamlar içinde yönelimlerinin elektriksel parametreler kullanılarak modifiye edilebileceği gösterilmiştir. Ayrıca 0 – 10 V arası voltaj uygulamalı frekansa bağlı elektriksel özellikler incelenerek kritik bir frekans değerinde numunelerin anizotropik özelliklerinin değiştiği ve bunun ancak moleküllerin yönelimleri nedeniyle olabileceği sonucuna varılmıştır.

SUMMARY

THESIS TITLE : Using Nematic Liquid Crystals in Orientation of Single – Wall Carbon Nanotubes

THESIS AUTHOR : Bahattin AKAR

The studies about getting the information of molecular orientation of the materials was implemented by researching electrical features on carbon nanotube doped liquid crystal and pure liquid crystals which had been topics for various scientific and industrial application.

In the study, the samples which were contained additives % 0,05 single wall carbon nanotube with nematic liquid crystal, coded E7, were used in the cells of 15, 25, 50 μm thickness. By examining the measures of impedance, conductivity and capasidance dependent on voltage which could be got by impedance analyzer machine, it was understood that the liquid crystal molecule which had the tendency of orientation, also directed the carbon nanotube molecules. With the same method, by analyzing the results of samples which had different thickness, it was indicated that the orientation of nanotubes could be modiflicated by using electrical parameters in nematic liquid crystal atmospheres. Furthermore, by researching the electrical features which were dependent on the frequency of voltage between 0-10 V, it was figured out that the anisotropic features of samples were changed in the value of critic frequency and this could be only because of the orientation of the molecules.

TEŞEKKÜR

Tez çalışması süresince hiçbir yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım sayın Doç. Dr. S. Eren SAN ve sayın Mustafa OKUTAN hocalarıma gönülden teşekkür ederim.

Her konuda büyük yardımları dokunan değerli arkadaşlarım Yasin Şahin, Necmettin Kılınç ve ayrıca Oğuz Koysal' a teşekkürü bir borç bilirim.

Elbette ki bana verdikleri emekten dolayı aileme ve benden desteğini hiç esirgemeyen sevgili eşime gösterdiği sabırdan dolayı yürekten teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımları dokunan ve isimlerini sayamadığım herkese de teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	İV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. SIVI KRİSTALLER	2
2.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi	4
2.2. Sıvı Kristallerin Oluşumlarına Göre Sınıflandırılması	6
2.2.1. Termotropik Sıvı Kristaller	7
2.2.2. Lyotropik Sıvı Kristaller	9
2.2.3. Sıvı Kristallerin Arafazları	11
2.2.3.1. Nematik Sıvı Kristaller	12
2.2.3.2. Kolesterik Sıvı Kristaller	14
2.2.3.3. Smektik Sıvı Kristaller	16
2.3. Sıvı Kristallerin Yapıları ve Fiziksel Özellikleri	21
2.3.1. Sıvı Kristallerin Elektriksel Özellikleri	23
2.3.2. Sıvı Kristallerin Magnetik Özellikleri	24
2.3.3. Sıvı Kristallerin Optik Özellikleri	24
3. KARBON NANOTÜPLER	28
3.1. Nano Teknolojinin Doğuşu ve Gelişimi	28
3.1.1. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (TTM)	31
3.1.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM)	33
3.2. Karbon Nanotüplerin Üretimi	34
3.2.1. Ark Boşalımı ve Lazer Buharlaştırma Tekniği	35
3.3. Karbon Nanotüplerin Fiziksel Yapıları ve Özellikleri	38
3.3.1. Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri	43
3.3.2. Karbon Nanotüplerin Mekaniksel Özellikleri	44

4. KARBON NANOTÜPLERİN SIVI KRİSTALLERDE YÖNLENİMİ	46
5. DENEY	47
5.1. Numunenin Hazırlanması	47
5.2. Deney Düzeneyi	49
6. ÖLÇÜM SONUÇLARI ve TARTIŞMA	50
7. SONUÇLAR	68
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SK	: Sıvı kristal
$\vec{n}$	: Doğrultu vektörü
$\vec{q}_0$	: Dalga vektörü
dc	: Doğru akım
ac	: Alternatif akım
E	: Elektrik alan
$\epsilon_{//}$	: Dielektrik sabitinin paralel bileşeni
$\epsilon_{\perp}$	: Dielektrik sabitinin dik bileşeni
$\Delta\epsilon$	: Dielektrik anizotropisi
$n_{//}$	: Kırılma indisinin paralel bileşeni
$n_{\perp}$	: Kırılma indisinin dik bileşeni
Δn	: Optik anizotropi
χ	: Magnetik duygunluk
M	: Magnetizasyon
H	: Magnetik alan
$\Delta\chi$	: Diamagnetik anizotropi
$f(\theta)$	: Yönelimsel dağılım fonksiyonu
$d\Omega$	: Katı açısı
G	: İletkenlik
C	: Kapasitans
V	: Volt
Z	: Empedans
IA	: Empedans Analizatör
S	: Örnek Numune
PC	: Bilgisayar
A	: Numunenin yüzey alanı
d	: Hücre kalınlığı
L	: Helis adını
ω	: Açısal hız
E7	: Bir nematik SK ismi (Merck firmasının kodu)
ITO	: Indium Tin Oxide

AKM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
TTM	: Tünelli Taramalı Mikroskop
SWNT	: Single –Wall Nanotüp
MWNT	: Multi-Wall Nanotüp
SWCNT	: Single –Wall Carbon Nanotüp
MWCNT	: Multi-Wall Carbon Nanotüp

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Katı kristal yapısı	3
2.2. Sıvı Kristal Yapısı	3
2.3. Sıvı Kristal özellik gösteren malzemenin moleküllerinin sıcaklığa bağımlı durumu	4
2.4. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	7
2.5. Tipik bir Termotropik Sıvı Kristal Molekülünün Kimyasal Yapısı	9
2.6. Lyotropik Fazda Konsantrasyona Bağlı Faz Geçişleri	11
2.7. Nematik Sıvı Kristal	12
2.8. Nematik Sıvı Kristal (Üç boyutta)	14
2.9. Kolesterik Sıvı Kristal Fazda Moleküllerin Katmanlar Halinde ve Her Katmandaki Moleküllerin Birbirlerine Göre Çok Küçük Bir Açık Yapararak İstiflenişi (üç boyutta)	14
2.10. Smektik A	17
2.11. Smektik C	18
2.12. Smektik B	19
2.13. Smektik Ara fazların Sıcaklığa Bağlı Değişimi	19
2.14. Termotropik Sıvı Kristallerde Sıcaklık Değişimine Bağlı Olarak Gerçekleşebilen Sıvı Kristal Faz Geçişleri	20
2.15. Sıvı Kristallerde Dielektrik Anizotropi	26
2.16. Sıvı Kristal Ortamdaki Polarize Işığın Davranışı	26
3.1. TTM Çalışma Şeması ve TTM ile Grafit Görüntüsü	32
3.2. TTM ile Farklı Ölçeklerde Karbon Nanotüp Görüntüleri	33
3.3. Silikon Üzerinde Belirgin Bir Şekil Oluşturabilmek İçin İşlenen Karbon Nanotüplerin AKM Görüntüleri	34
3.4. T. W. Ebesen ve P.M. Ajayan Tarafından Geliştirilen Ark Boşalım Sentez Mekanizması	36
3.5. Rice Üniversitesi İmkanlarıyla NASA Tarafından Geliştirilen Lazer Buharlaştırma Yöntemiyle Sentez Mekanizması	37
3.6. a, b. Lazer Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen SWCNT	37
3.7. Karbon Nanotüpün Biçimlenme Şeması	39

3.8. Karbon Nanotüpün Oluşumu ve Çeşitlenimi	39
3.9. Kiriş Karbon Nanotüp	40
3.10. Zigzag Karbon Nanotüp	40
3.11. Kiral Karbon Nanotüp	40
3.12. Çap Değişiminin Nanotüp Yapısı Üzerindeki Etkisi	41
3.13. Karbon Nanotüplerin Kırılmadan Eğilebilmesi	44
5.1. Standart Sıvı Kristal Hücre	48
5.2. Sıvı Kristal Moleküllerin Hücre İçerisindeki Muhtemel Yönlenimleri	48
5.3. Cihazların Bağlantı Şeması	49
6.1. 50 μm saf E7 ile için 2 kHz sabit frekansta voltaja bağlı iletkenlik değişim grafiği	50
6.2. 50 μm E7 SWNT için 2 kHz sabit frekansta voltaja bağlı iletkenlik değişim grafiği	51
6.3. 50 μm saf E7 ile 50 μm SWNT E7 için 2 kHz sabit frekansta voltaja bağlı karşılaştırmalı iletkenlik değişim grafiği	52
6.4. Üç farklı kalınlıktaki SWNT E7 numunesi için 2 khz sabit frekansta voltaja bağlı karşılaştırmalı iletkenlik değişim grafiği	52
6.5. 50 μm E7 pure için 2 khz sabit frekansta empedansın voltaja göre değişim grafiği	53
6.6. 50 μm E7 SWNT için 2 khz sabit frekansta empedansın voltaja göre değişim grafiği	54
6.7. 25 μm E7 SWNT için 2 khz sabit frekansta empedansın voltaja göre değişim grafiği	55
6.8. 15 μm E7 SWNT için 2 khz sabit frekansta empedansın voltaja göre değişim grafiği	55
6.9. 50 μm saf E7 için 2 khz sabit frekansta kapasitansın voltaja göre değişim grafiği	56
6.10. 50 μm SWNT E7 için 2 khz sabit frekansta kapasitansın voltaja göre değişim grafiği	57
6.11. 50 μm saf E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı iletkenlik grafiği	58

6.12. 50 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı iletkenlik grafiği	58
6.13. 25 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı iletkenlik grafiği	59
6.14. 15 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı iletkenlik grafiği	59
6.15. 50 μm saf E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı empedans grafiği	60
6.16. 50 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı empedans grafiği	61
6.17. 25 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı empedans grafiği	61
6.18. 15 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı empedans grafiği	62
6.19. 50 μm saf E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı kapasitans grafiği	63
6.20. 50 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı kapasitans grafiği	63
6.21. 25 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı kapasitans grafiği	64
6.22. 15 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı kapasitans grafiği	64
6.23. 50 μm saf E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı dielektrik sabiti değişim grafiği	65
6.24. 50 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı dielektrik sabiti değişim grafiği	65
6.25. 25 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı dielektrik sabiti değişim grafiği	66
6.26. 15 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı dielektrik sabiti değişim grafiği	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Sıvı Kristal Fazların Moleküler Bilgileri	20
3.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler için Bazı Tipik Çap Değerleri	41
3.2. Bazı Materyallerin Elastikiyet Modülleri	45

1. GİRİŞ

Karbon nanotüplerin (CNT) geniş çaptaki mekaniksel ve elektriksel anizotropi nedeniyle sahip oldukları sıradışı özellikleri son yıllarda bu malzemeler üzerine muazzam bir ilgi toplanmasına neden olmuştur. Tüp eksenini boyunca mekaniksel sertlik ve buna birleşik olarak eksene dik yönde ise esneklik özelliği göstermesi kuvvetlendirilmiş polimer ve fiberlerin yüksek elastikiyet parametreleri için özellikle ilginçtir [1,2]. Elektriksel iletkenliğin anizotropisi tüp eksenini boyunca büyük ona dik yönelimde ise oldukça küçük değerlere sahiptir. Bu nedenle CNT' ler iletken veya yarı iletken davranış sergileyebilirler. Bu farklı özelliklerinden dolayı kimyasal ve biyolojik moleküllerin belirlenmesi için tasarlanan nano – sensörlerde, alan yayan kaynaklarda ve nano ölçekli elektronikleri içeren farklı uygulamalarda kullanılarak bu alanda çığır açmışlardır [3,4,5]. CNT' ler tek duvarlı (SWNT) ve çok duvarlı (MWNT) olmak üzere iki sınıfta detaylandırılır ve normal şartlarda ark boşalımı ve lazer kesme yada kimyasal buhar uyarlanması teknikleri ile üretilir. Bu yöntemlerin tamamı genellikle nanotüplerin gelişmiş güzel yönelimlerine neden olur [6]. Diğer önemli bir konu ise CNT' lerin çeşitli çözgenler içinde zayıf eriyebilirlik özellikleri nedeniyle daha önceden belirlenen bir yöne doğru yönlenebilme yetenekleridir. Ek olarak bu yönelimlerin dış alanlar (elektrik, magnetik, mekanik vb.) etkisiyle değiştirilebilir olması arzu edilmektedir. Bu çalışmada amaçlanan SWNT' lerin nematik sıvı kristal (SK) ortamlar içinde yönelimlerinin elektriksel parametreler kullanılarak modifiye edilebileceğidir [5].

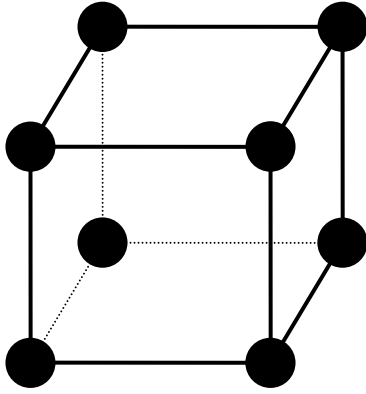
SK' ler normal izotropik sıvı ile üç boyutlu katı kristal arasında termotropik olarak yer bulan anizotropik sıvılardır. Anizotropik fiziksel özellikler sergilemelerine neden olan çubuksu molekül yapıları ve bu moleküllerin doğrultu adı verilen bir vektör boyunca uzun eksenleri istikametinde yönlendirilebilir olmalarıdır. Bu nedenle dağılmış nanotüplerin düzenlenmesini sağlamada nematik SK' lerin kendi kendini organize etme yeteneğinin kullanılabileceğini düşünmek kaçınılmazdır. Nanotüplerin nematik SK' ler içindeki yönelimlerinin elektriksel özelliklerde meydana getirdiği değişiklikler Fredericksz geçişi olarak bilinen bir yöntemle incelenebilmektedir [5].

2. SIVI KRİSTALLER

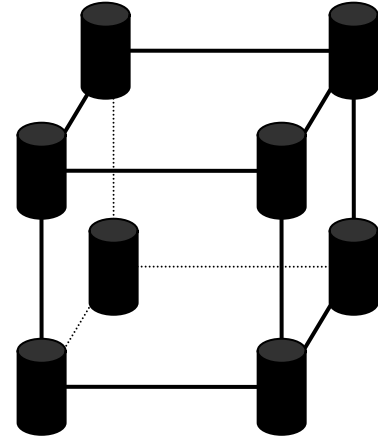
Yakın zamanlara kadar maddenin doğada; katı, sıvı ve gaz olmak üzere başlıca üç durumda bulunduğu kabul edilmekteydi. Katı fazda moleküller veya atomlar belirgin örgü pozisyonlarında küçük titreşimler gerçekleştirmekte ancak dönmemektedir. Sıvı fazda, nispeten moleküllerin dönüş serbestliği vardır ancak uzun erişimli düzen yoktur. Gazlarda ise parçacıklar sıkıştırıldıkları hacim içerisinde serbestçe hareket etmektedir. Normal katıların erimesi, örgünün tamamen dağılmasına ve parçacıkların dönüş serbestliğine kavuşmasına neden olmaktadır, erime sonrası oluşan sıvı fazda, moleküller konum ve yönelim yönünden kısa erişimli ilişkilere sahiptir [7].

Son çalışmalarla önce “plazma faz” daha sonra da “sıvı kristal” arafaz farkedilmiştir. Plazma faz çok yüksek sıcaklık ve basınç altında özel laboratuvar koşullarında gözlenebilir olmasına rağmen SK arafaz normal deney koşullarında incelenebilir [8]. Maddenin katı kristal – izotropik sıvı arasındaki yeni bir konumu olan SK’ ler hem sıvıya hem de katıya ait özellikler gösterirler. Sıvı kristaller; kendilerine özgü bir yapıya sahip moleküllerin düzgün bir yapı oluşturacak biçimde düzenlenmeleriyle oluşan sistemlerdir. Sıvı kristal arafazı sıvılara özgü akışkanlık, ıslatılabilirlik, damla oluşumu gibi temel özellikleri ve katı kristal yapıya özgü uzun erişimli yönelimsel molekül düzeni gibi belirgin özellikleri taşır. Bu nedenle ileri düzeyde anizotropik sıvı olarak da adlandırılabilirler [9].

Genellikle anizotropi özelliği kristal yapıda atom veya atom gruplarının ardışık ve periyodik bir yerleşime sahip olması olarak ifade edilse de, Anizotropi ; katının fiziksel özelliklerinin (kırılma indisi, dielektrik sabiti ... vb.) doğrultuya bağlı olarak değişmesidir [9]. Akışkanda herhangi bir düzenin olmaması nedeniyle izotrop bir karakter mevcuttur. Yani; madde her doğrultuda aynı özelliğe sahiptir.



Şekil 2.1. : Katı kristal yapısı.



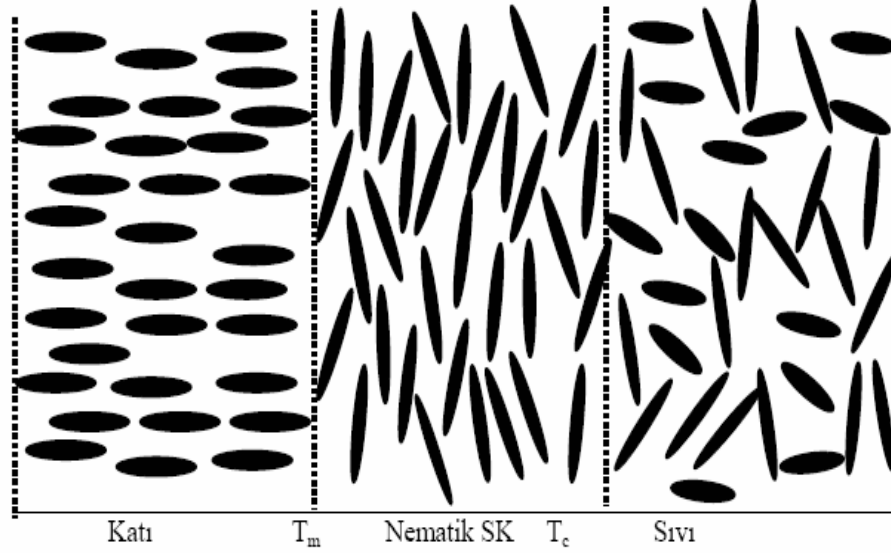
Şekil 2.2. : Sıvı kristal yapısı.

Şekil 2.1.' deki gibi bir kristal örgüde mekaniksel şekil değişikliği oluşturmak oldukça zordur. Kristal örgü, konumsal bir düzene sahiptir. Mekaniksel şekil değişimi anizotropiktir. Kristal eritildiğinde örgü düzeni bozularak anizotropi özelliği ortadan kalkar ve izotropik sıvı faza geçiş olur. (Örnek; Kristal yapılu buzun eriyerek izotropik yapılu suya dönüşmesi.)

Basit kübik kristal (bcc) yapılu örgüyü Şekil 2.1.' deki gibi almak yerine Şekil 2.2.' deki gibi alalım. SK' leri oluşturan moleküller çoğunlukla puro biçimli veya uzatılmış moleküller ile karakterize edildiğinden kübik yapının örgü noktalarındaki atom veya molekülleri çubuksu yapıda düşünelim. Bu durumda kristal örgü, konumsal ve yönelimsel bir düzene sahip olur. Bu tip bir örgünün sıcaklığını değiştirdiğimizde konumsal düzen ortadan kalksa bile yönelimsel düzende bir değişiklik olmayabilir. Bu durumda yönelimsel düzenden ileri gelen anizotropinin varlığı nedeniyle anizotropik bir sıvı elde edilir [9].

Bu ara halde, atom veya moleküller bir akışkanda olduğu gibi rast gele bir yerleşim göstermekte, ancak sistem bir kristal yapılu katıda olduğu gibi, makroskopik ölçekte bir yönelimsel düzenlemeden dolayı, farklı doğrultularda farklı fiziksel özelliklere sahip bir anizotropik davranış sergilemektedir. Bu yönelimli sıvı, kristal yapılu katıların anizotropik özelliklerini taşımakla beraber akışkan davranışı da göstermektedir. Maddenin bu yeni konumuna “ Sıvı Kristal ” adı verilmiştir [10].

Ortam sıcaklığının artırılmaya devam edilmesi ile yönelimsel düzen de ortadan kalkar ve izotropik sıvı faza geçiş olur [8].



Şekil 2.3. Sıvı Kristal özellik gösteren malzemenin moleküllerinin sıcaklığa bağlı durumu.

2.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi

1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer ısıtıcıya bağlamış olduğu kolesterol benzoat adlı organik bileşiği (oda sıcaklığında katı kristal yapıda) mikroskopla incelerken; numunenin sıcaklığını artırdığında 145,5 °C’ den sonra, ileride sıvı kristal faz olarak isimlendirilecek olan türbid (bulanık) bir sıvıya dönüştüğünü sıcaklığın daha da artırılmasıyla 178,5 °C’ den sonra bu bulanık sıvının normal berrak sıvıya dönüştüğünü gözlemlemiştir. Bu olay soğutma yoluyla da tersinir olarak gerçekleşiyordu [7]. Aslında 1850’ lerde W. Heintz isimli bir kimyacı da doğal yağlarla çalışırken Reinitzer’ in raporladığı davranışın benzerini görmüştü ve malzemenin iki erime noktası olduğunu varsaymıştı. Ancak iki farklı erime noktasının malzemenin sıvı kristal davranışı nedeniyle olduğunu anlaması göz önünde bulundurularak keşif Reinitzer’ a atfedilmiştir. Daha sonra Alman fizikçi Otto Lehmann tarafından polarize mikroskop altında yapılan incelemeler termodinamik olarak kararlı olan ve anizotropik bir karakter taşıdığı ortaya konulan

bu bulanık görünümdeki fazın maddenin yeni bir hali olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Yeni fazın ismi ise; sıvı kristallerin hem sıvı hemde katıların pek çok özelliğini taşıması nedeniyle, “yumuşak kristal” , “yüzen kristal” ve “kristalimsi sıvı” gibi denemelerden sonra Lehmann tarafından “Sıvı Kristal” olarak konmuştur [7,8].

Sıvı Kristal bir ortamda, moleküllerin uzun eksenleri ortam içinde belirli bir yön vektörü boyunca dizilim gösterir. Böyle bir ortamdaki moleküler düzen, küçük bir elektrik veya magnetik alan etkisi ile kolayca bozulabilir. Sıvı Kristaller her türlü mekanik etkiye, sıcaklık ve basınç değişimlerine de son derece duyarlıdırlar. Elektrik alan uygulanması ile moleküler düzende değişimler meydana gelir. Moleküllerin ortalama yönelim doğrultusundaki bölgesel bir değişimi maddenin bölgesel özelliklerini ortam içinde aydınlık ve karanlık alanlar oluşturacak biçimde değiştirir. Bu özellikler uygun bir tasarım ile görüntü amaçlı çeşitli cihazların geliştirilmesine neden olmuştur.

1920 – 1940 yılları arasında birçok bilim adamının katkısıyla ışığın sıvı kristaller üzerinden dinamik saçılması, magnetik alanda yönelim vektörünün değişmesi, domain (etki alanı) yapılarının oluşması gibi bir dizi etki bulunmuştur [9]. Keşfini takiben elde edilen bu bilgilerden sonra herşeyin incelendiği düşünülerek yavaşlayan çalışmalar, sonraları kuantum fiziği, optoelektronik ve elektrodinamik gibi bilimsel dalların da sıvı kristallerin özelliklerini ve etkilerini incelemesi ile 1950’ lerde yeniden ivme kazanmıştır [7]. 1968 yılında ilk sıvı kristal göstergenin geliştirilmesiyle sansasyonik önem kazanan araştırmaların 1990’ lı yıllarda malzemenin bilgi kaydeden sistemlerde de kullanılmaya başlanması ile daha pek çok bilim dalında değişik amaçlara yönelik olarak sürdürülebileceği anlaşılmıştır [9].

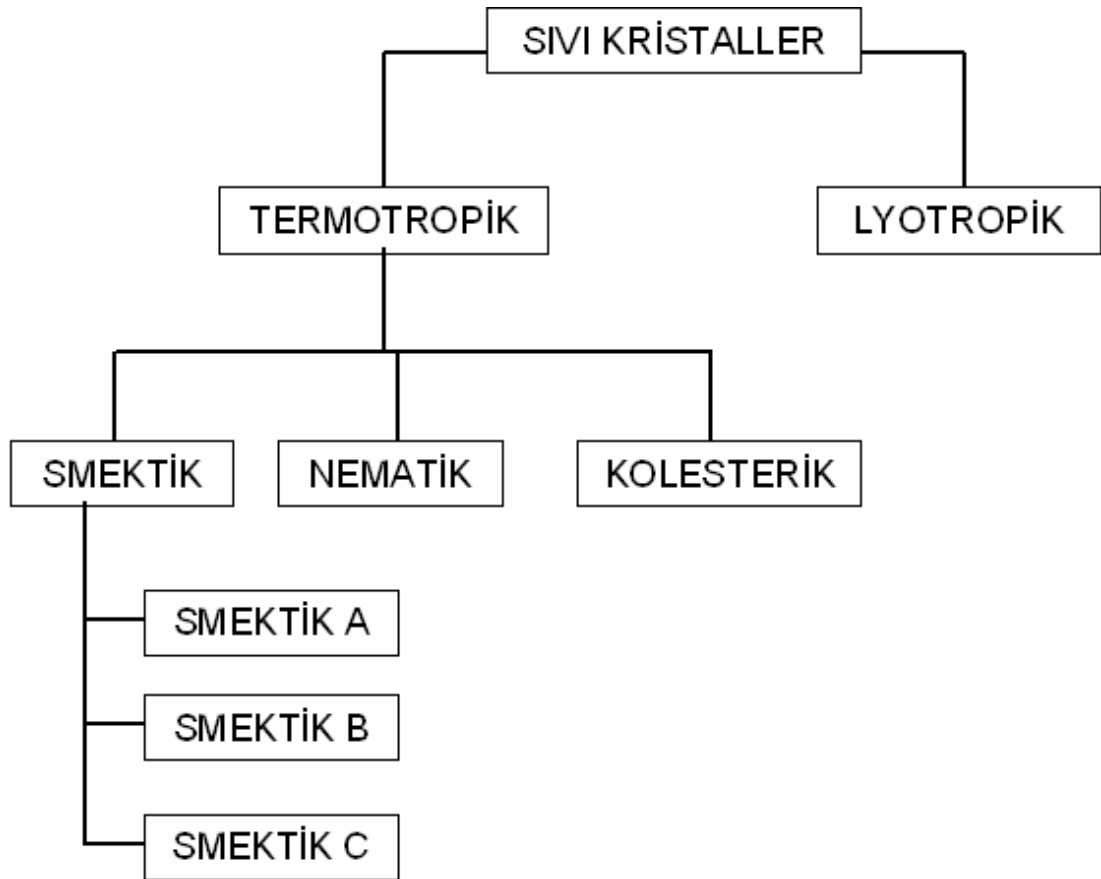
2.2. Sıvı Kristallerin Oluşumlarına Göre Sınıflandırılması

Bazı organik bileşiklerin, katı kristal halden izotropik sıvı hale geçişleri esnasında tek basamaklı (doğrudan) bir geçiş yerine her birinde maddenin, yeni ve alışılmışın dışında bazı özellikler sergileyerek “basamaklı” bir geçiş gösterdiği bilinmektedir. Bu tip organik bileşikler sıvı kristal arafazları meydana getirebilecek bir öze sahiptir [11].

Sıvı kristallerin sınıflandırılmasına ilişkin ilk bilgiler maddenin mikroskop altında incelenmesi ile elde edilmiştir. Sıvı kristaller polarize mikroskop altında göstermiş oldukları desenlere bağlı olarak adlandırılıp sınıflandırılmıştır. Sıvı kristallerin kendine özgü bu durumunu anlamak için katı kristalin erime noktasında karşılaşılan durumunu gözden geçirmek yerinde olacaktır. Katı kristallerde moleküllerin kütle merkezleri, üç boyutlu periyodik örgü içinde düzenli olarak yerleşmişlerdir. Moleküllerin pozisyonundaki bu düzen sebebiyle bu tür yapılardan elde edilen X-ışını kırınım desenleri keskin Bragg yansımaları göstermektedir. Kristal eridiğinde, uzun erişimli düzenin ortadan kalkması sonrası oluşan kısa erişimli konumsal düzeni temsil eden dağınık yansımalar gösteren X-ışını desenleri gözlenmektedir. Böyle bir ortam her doğrultuda aynı fiziksel özellikleri göstermesi sebebiyle izotropik karakterdedir. Moleküllerin çubuk biçimli olduğunu düşünürsek konumsal düzenin yanı sıra moleküllerin yönelimlerinden kaynaklanan uzun erişimli bir yönelimsel düzen de söz konusudur (Düzen parametresi ve faz geçişleri ile ilgili ayrıntılı bilgiler ileriki bölümlerde verilecektir). Sıcaklık veya konsantrasyon (yoğunluk) etkisi ile meydana gelen bu oluşumlar X-ışını kırınımı yanısıra NMR (Nükleer Magnetik Rezonans), ESR (Elektron Spin Rezonans) ve Raman saçılması yöntemleri ile daha ayrıntılı bir biçimde incelenmesine rağmen sıvı kristal arafazlarının sınıflandırılması ile ilgili araştırmalar hala sürdürülmektedir [7,12,13].

Sıvı kristaller oluşum nedenlerine bağlı olarak iki ana gruba ayrılırlar. Termotropikler ve Lyotropikler. Termotropik SK’ler sıcaklık ve ikinci dereceden basınç etkisi ile ortaya çıkan, ince-uzun (çubuksu) yapıda veya disk biçimindeki moleküllerden oluşan ve farklı alt gruplar içeren sistemlerdir. Lyotropik SK’ler ise bir

kısım amfibilik nitelikteki uzun zincirli moleküllerin polar bir sıvı içinde belirli konsantrasyonda bulundurulması ile ortaya çıkan yapılar olup, insan vücudu gibi canlı sistemlerdeki rolü oldukça önemlidir. Bu tür maddelerin yaşam mekanizmasındaki fiziksel ve biyolojik özelliklerin farkına yeni yeni varılmaktadır [7,14].



Şekil 2.4. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması.

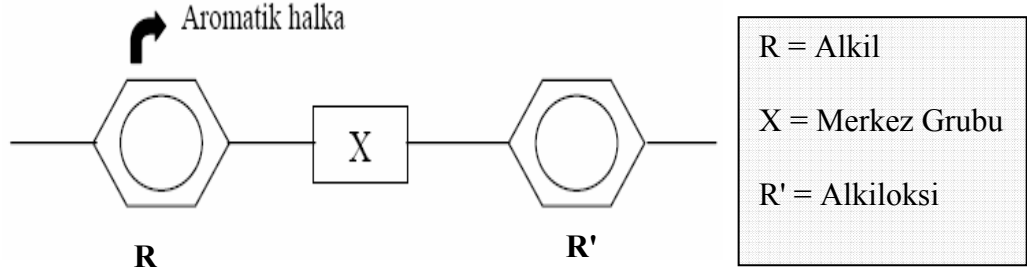
2.2.1. Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristaller bazı materyallerin (organik veya organo-metalik bileşikler) katı kristallerinin sıcaklık ve ikinci dereceden basınç etkisi ile kısmi erimesiyle elde edilen tekil bileşenli sistemlerdir (aromatik veya alifatik serilerin bileşenleridir). Bu materyaller daha yüksek sıcaklıklardan izotropik sıvı ve daha düşük sıcaklıklarda kristal katılar halindedir. Sıvı kristal faz, izotropik sıvıdan bulanık görünüşüyle ve katı kristalden de akıcı özellikleriyle ayırt edilir.

Bir kristal yapıda konumsal düzenin yanı sıra moleküllerin yönelimlerinden ileri gelen uzun menzilli bir “Yönelimsel düzen” de söz konusudur. Bu tür bir kristalin erime noktasında konumsal düzenin ortadan kalkmasına rağmen, moleküllerin yönelimsel düzeni mevcut kalabilmektedir. İşte bu düzenden dolayı ortam akışkan niteliğinde olmakla birlikte anizotropik özellikler taşımaktadır. Biraz daha ısıtmayla, her türlü simetri ve yönelim düzeninin ortadan kalkması ile madde tümüyle normal sıvı karaktere ulaşmış olur. Bundan dolayıdır ki termotropik sıvı kristal faz gösteren bir madde ısıtıldığında, erime noktasında kristal yapısı bozunarak bulanık bir sıvıya dönüşmektedir. Çapraz polarizörler arasında incelendiğinde, o akışkanın kuvvetli çift kırıcı bir özellik taşıdığı gözlenir. Bu nedenle sıvı kristal madde polarize mikroskop altında gözleendiğinde oldukça ilginç desenler sergiler.

Sıcaklığın daha da arttırılması halinde ikinci bir faz geçiş noktasına ulaşır ki, bu geçiş noktası “durulanma sıcaklığı” olarak adlandırılır. Bu noktada akışkan berrak görünürlü bir sıvı kimliği kazanır. Erime ve durulanma sıcaklıkları sıvı kristal fazın termodinamik olarak kararlı olduğu sıcaklık bölgesini tanımlamaktadır.

Termotropik sıvı kristalleri oluşturan bileşiklerin bazı önemli ortak özelliklerini açıklayalım; Bileşiği oluşturan molekül ince – uzun (çubuksu) yapıdadır ve uzun eksen boyunca yer alan aromatik halkalar nedeniyle oldukça rijit bir yapı gösterir. Bu moleküllerin merkezinde veya merkez yakınında çoğu kez yüksek, kenarlar tarafından da daha düşük dipol momentleri vardır. Molekül eksen boyunca kuvvetli dipollerin yer alması sıvı kristal fazın oluşumunda oldukça etkilidir. Dipoller arasındaki çekici kuvvetler moleküllerin birbirlerine yakın ve paralel olarak düzenlenmesine neden olur. Bu kuvvetler hidrojen bağlarıyla ve dispersiyon kuvvetleriyle birlikte sıvı kristal yapının oluşmasına yol açar. Molekül uçlarında zayıf polar gruplar bulunabilir ancak bu durum sıvı kristal fazın oluşumu açısından ikinci derecede bir öneme sahiptir. Termotropik sıvı kristal sistemlerin meydana gelmesinde; dipol-dipol etkileşimleri, iyon-dipol etkileşimleri ve indirgemeli dipol etkileşimleri etkin olan faktörlerdir [7,8,15,16].



Şekil 2.5. Tipik bir Termotropik Sıvı Kristal Molekülünün Kimyasal Yapısı.

Termotropik sıvı kristaller sıcaklık değişimine bağlı olarak farklı yapısal özellikler sergilemektedir. Bu özelliklere göre “nematik”, “kolesterik” ve “simektik” olmak üzere başlıca üç grupta toplanır. Termotropik sıvı kristallerin bu yapısal farklılıkları ileriki bölümlerde ayrı ayrı ve ayrıntılı olarak incelenecektir.

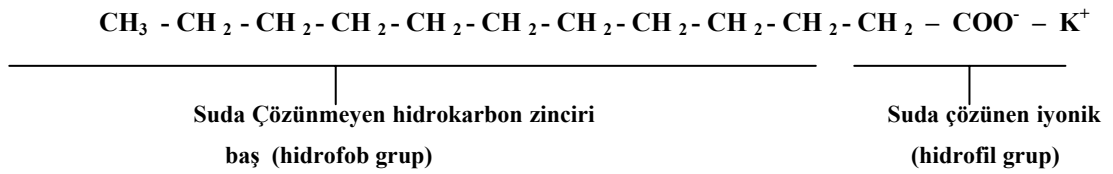
2.2.2. Lyotropik Sıvı Kristaller

Lyotropik sıvı kristaller bir veya birkaç bileşiğin karışımından oluşmaktadır ve grupta faz değişimine sebebiyet veren etken konsantrasyondur. Çubuksu yapıda bazı moleküller, tütün mozaik virüsü (TMV) gibi bazı puro biçimli cisimcikler, kimi yapay polipeptitler ve amfibilik uzun zincirli moleküller; polar bir sıvı (örneğin su) içinde belirli konsantrasyonlarda bulundurulduğu veya çözündürüldüğü takdirde bazı arafaz durumları gözlenir [11].

Polar ya da iyonik baş grup ve uzun bir hidrokarbon zinciri içeren moleküllerin (çift karakterli moleküllerin) belirli oranlarda uygun bir çevrede (su) çözünmeleri sonucu lyotropik sıvı kristal sistemleri elde edilir. Bu sistemler termotroplardan farklı olarak yalnızca belirli sıcaklık aralığında değil aynı zamanda belirli konsantrasyon aralığında da mezamorf özellik gösterirler.

Amfibilik bileşikler (çift karakterli); molekülün bir ucunda suda çözünmeye eğilimli polar bir başlık, diğer ucunda ise suda çözünmeyen organik bir kuyruktan meydana gelmektedirler. Yani aynı molekülde çözünebilirlik özelliğinden dolayı iki farklı grup yer almaktadır [8].

Çift karakterli moleküllere potasyum lavrat (potasyum dode kanoat) örnek verilebilir.



Amfibilik moleküllerin çözücü ile olan karşılıklı etkileşimleri çok önemlidir. Çözücünün molekülleri düzenli olarak dağılmazlar ve sistemin bazı kısımlarında diğer kısımlarına göre daha fazla birikim oluştururlar. Sulu faz durumunda su molekülleri amfibilik maddenin polar (baş) kısmında toplanır. Çözücü organik madde ise, moleküller fazın hidrokarbon kısımlarında (alkil kuyruk etrafında) toplanır. Amfibilik moleküllerin önemli bir özelliği hidrokarbon kısımların birlikte toplanarak ve düzenlenerek su ile temastan kaçınması, hidrofil kısımların ise mümkün olduğunca su ile temasta olma eğilimidir. Bu özellik çok büyük çeşitlilikte olan grupların ve lyotrop fazların ortaya çıkmasını sağlamıştır.

Lyotrop sıvı kristalleri oluşturan yapı elemanları arasındaki etkileşimler iki türdür.

1. Uzun erimli moleküller arası kuvvetler yani elektrostatik kuvvetler (hidrofil etkileşimler).
2. Van der Waals kuvvetleri (lipofil etkileşimler).

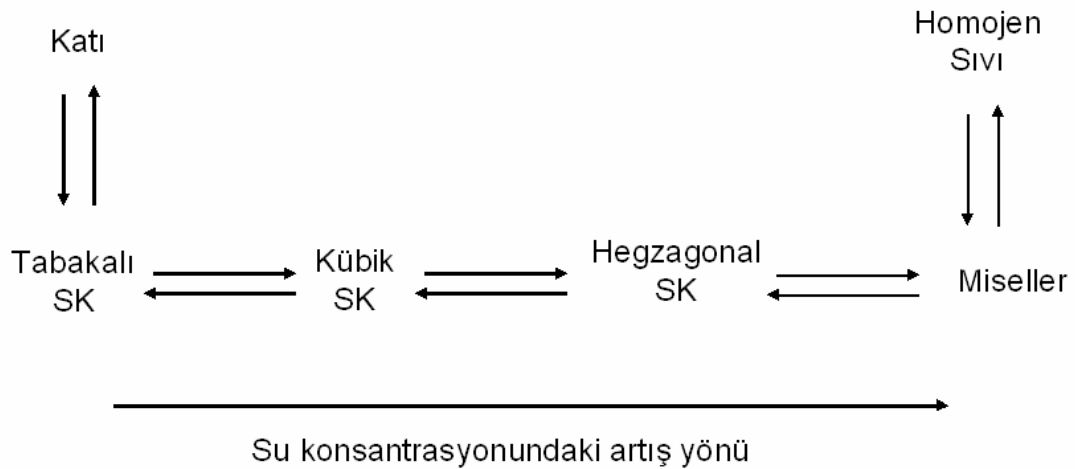
Miselli sıvı kristal yapan çift karakterli moleküller belli bir miktar suda çözündükleri zaman baş gruplar (hidrofil gruplar) su içinde çözünür. Hidrokarbon kısımları ise suda çözünmedikleri için sudan uzaklaşarak bir arada toplanır. Suda çözünmeyen bu hidrokarbon zincirine suyu sevmeyen hidrofob kısımda denir [11].

Baş grupların su içinde çözünmesi ve hidrokarbon kısımlarının su tarafından itilerek bir arada kümeleşmeleri sonucu ortaya çıkan yapıya misel adı verilir. İki türlü misel oluşabilir:

a. Normal Misel : Hidrofil gruplar miselin dış sınırında toplanır, hidrofob kısımlar ise miselin iç kısmını doldurur.

b. Ters Misel : Hidrofil gruplar miselin içinde hapsettikleri su çevresinde toplanır, hidrofob kısımlar ise dışa doğru yönelir.

Misel oluşması, çözücü ve polar gruplar arasındaki çekim kuvveti ile çözücü ve hidrofob gruplar arasındaki itme kuvvetlerine bağlıdır. Buna hidrofobik etki adı verilir. Bu etkiyle, hidrofil polar baş gruplar bir arada, hidrokarbon kısımları da bir arada toplanırlar. Bunun sonucu, su miktarına bağlı olarak izotrop ya da anizotrop çözeltiler oluşur. Misel yapısına sahip anizotrop çözeltilere miselli sıvı kristaller ya da lyotropik sıvı kristaller adı verilir [10,14]. Lyotropik sıvı kristal kavramı hem çift tabaka hem de bu yapıya sahip olmayan sıvı kristal sistemlerini de kapsar. Fazların oluşum sırası yoğunluk takibi ile gözlenebilir. Karışımındaki su konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak ortaya çıkan fazların oluşum sırası aşağıdaki gibidir [7].



Şekil 2.6. Lyotropik Fazda Konsantrasyona Bağlı Faz Geçişleri.

2.2.3. Sıvı Kristallerin Arafazları

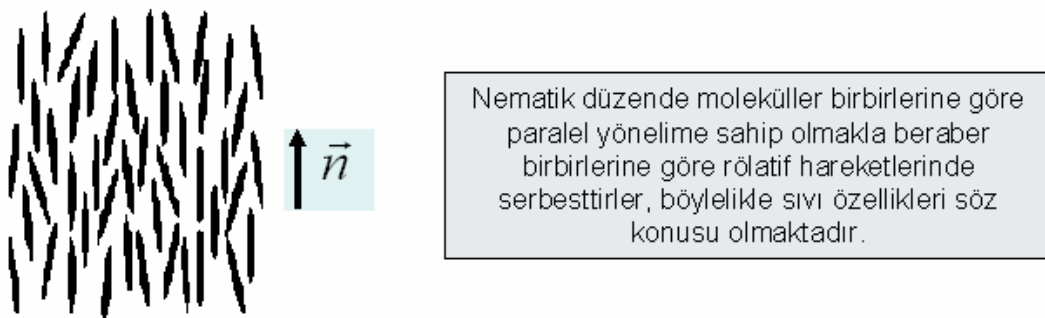
Termotropik sıvı kristaller sıcaklıkla olan etkileşimlerine bağlı olarak oluşan ara değişim fazlarına göre nematik, kolesterik ve smektik olarak üç grupta incelenebilir. Lyotropik sıvı kristaller için polar çözücünün değişen

konsantrasyonlarına bağılı olarak farklı paketlenme biçimleri gösteren arafazlar mevcuttur. Bunlar küresel, silindirik, lamelar, kare, dikdörtgen, yalın ve karmaşık hegzagonal arafazlardır. Genel anlamda ele alındığında ise sıvı kristaller düzen parametresi denilen bir büyüklüğe göre birbirinden tamamen farklı iki sınıfa (Düzenli – Düzensiz) ayrılarak incelenebilir [7].

2.2.3.1. Nematik Sıvı Kristaller

Sıvı kristallerin rijid ve anizotropik moleküllerden oluştuğu daha önce belirtilmişti. İzotropik fazda bu moleküller rastgele yönelmişlerdir. Maddenin sıcaklığını düşürdüğümüzde birinci dereceden bir faz geçişi ile nematik faz adı verilen; tüm moleküllerin uzun eksenlerinin farklı aralıklar ve farklı yönlerde ancak ortak bir doğrultu boyunca yönlendikleri bir yapı elde edilir. Nematik terimi bu yapıların mikroskop altında ipliksi desenler göstermesi nedeniyle ilk kez Friedel tarafından “ipliksi” anlamına gelen Grekçe bir sözcükten türetilmiştir [8].

Nematik fazın en belirleyici özelliği, moleküllerin ortam içinde göstermiş oldukları uzun erişimli yönelimsel düzendir [8]. Nematik sıvı kristal faz, hiçbir duruş düzenine sahip olmayan fakat aynı istikamette yönelmeye meyilli moleküller tarafından karakterize edilmiştir. Moleküllerin yönelimi doğrultu olarak isimlendirilen bir $\vec{n}$ ile temsil edilir.



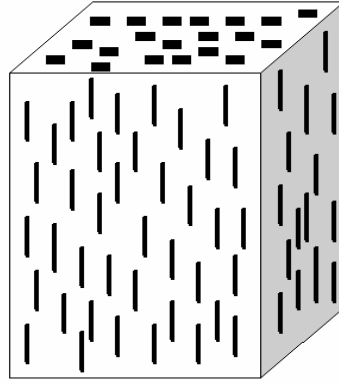
Şekil 2.7. Nematik Sıvı Kristal

Nematik sıvı kristaller yönelimin doğrultulması nedeniyle optiksel özellikleri bakımından eş eksenli (uniaxial) bir yapıdadır ve silindirik bir simetri düzenine sahiptir. Başka bir ifade ile nematikler optiksel olarak bir eksenlidir ve optik eksen $\vec{n}$ vektörü yönünde yönelmiştir. Tipik bir sıvı kristal bileşiğin nematik fazında, viskozite katsayısı 0,1 poise mertebesinde olup akışkanlık davranışları aynen sıvılara benzemektedir. Bununla birlikte; optik eksen doğrultusundaki ve eksene dik doğrultudaki kırılma indisleri arasında $\Delta n = n_{//} - n_{\perp} \cong 0,2$ gibi önemli bir fark vardır. Madde nematik fazda sıvılara ait tüm akışkanlık davranışlarını göstermekle birlikte elektrik, magnetik ve optik özelliklerinde belirgin bir anizotropi sergiler [11].

Moleküllerin yönelme doğrultuları, maddenin içinde bulunduğu kabın duvarları ile olan etkileşmelere veya dışarıdan uygulanan herhangi bir mekanik etkiye şiddetle bağlıdır. Yinede bütün nematiklerde $\vec{n}$ ve $-\vec{n}$ durumlarını fiziksel olarak eş anlamlı kabul etmek mümkündür [11].

Genel olarak kalıcı veya indüklemeli elektriksel dipol momente sahip moleküller hangi fazda olursa olsun uygulanan bir alan boyunca yönelmek eğilimindedir. Sıvılarda moleküllerin düzensiz hareketleri alan boyunca yönelme şansını ortadan kaldırırken, katılarda moleküller arası bağ kuvvetlerinin güçlü olması nedeniyle istenilen türde bir yönelim engellenebilir. Oysa sıvı kristal ortamdaki moleküller; yönelimlerinde serbest olmasına rağmen moleküller arasında ortaklaşa bir yönelim düzeni vardır. Bu düzen uygulanan bir elektrik alana karşı tepki gösterir. Dielektrik sabiti, uygulanan alan ile sıvı kristal madde arasındaki etkileşmenin ölçüsüdür. $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ ortamın dielektrik anizotropisidir. Burada $\epsilon_{//}$ ve $\epsilon_{\perp}$ elektrik alana paralel ve dik doğrultuda ölçülen dielektrik sabitleridir. $\Delta\epsilon > 0$ ise doğrultu vektörü elektrik alana paralel, $\Delta\epsilon < 0$ ise alana dik yönelir [7].

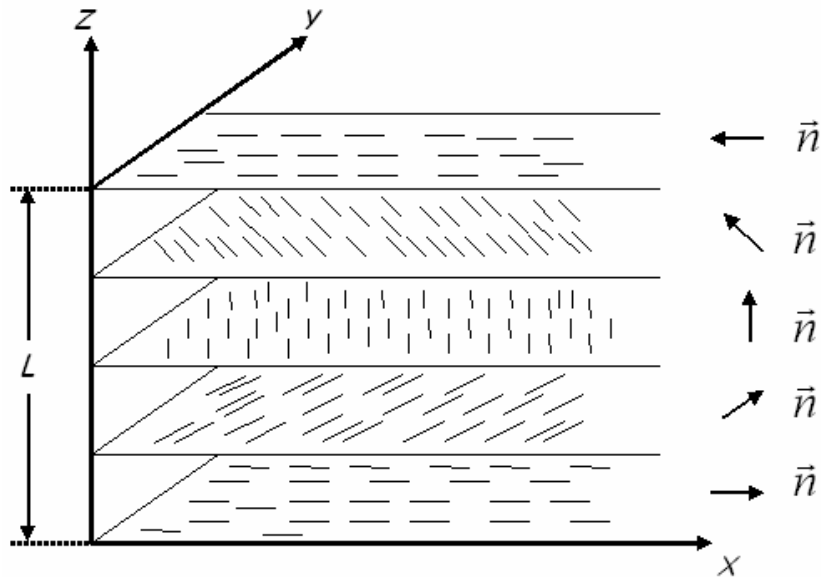
Nematik sıvı kristallerin yapısı tabakalı değildir ve moleküllerin ağırlık merkezleri konumsal bir düzene sahip olmayıp dizilişi rastgeledir. Nematik fazda moleküller üç yönde hareket edebilir ve uzun eksenleri etrafında dönebilirler. Yönelimsel bir düzene sahip olmamaları onları diğer sıvılardan ayırt eden özellikleridir [7].



Şekil 2.8. Nematik Sıvı Kristal (üç boyutta).

2.2.3.2. Kolesterik Sıvı Kristaller

Bu tür sıvı kristaller genel olarak kolestrol türevlerinde gözlendiğinden bu adı almıştır. Kolesterik faz tabakalar içindeki moleküllerin farklı aralıklarla fakat aynı yönde kalmak koşuluyla çok küçük bir açı farkı ile bu tabakaların üst üste istiflenmesinden oluşur. Kolesterik SK bir ortamda moleküllerin doğrultu boyunca yönelimleri söz konusu olmakla beraber doğrultu, ortam içerisinde sabit kalmayarak helisel bir dönüş sergilemektedir.



Şekil 2.9. Kolesterik Sıvı Kristal Fazda Moleküllerin Katmanlar Halinde ve Her Katmandaki Moleküllerin Birbirlerine Göre Çok Küçük Bir Açı Yapararak İstiflenişi (üç boyutta).

Bu yapıda her katmandaki moleküler yönelim çok küçük bir açı farkıyla birbirinden farklıdır. Böylece her katmandaki molekül demeti doğrultusu bir alttakine göre belli bir büyüklükte küçük bir açı kadar hep aynı yöne doğru dönerek optiksel olarak iki eksenli olan helozonik bir yapı oluşturur. Bu yapıyı $\vec{n}$ yönelim vektörünün bileşenleri cinsinden aşağıdaki biçimde ifade edebiliriz:

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(q_0 z + \varphi) \\ n_y &= \cos(q_0 z + \varphi) \\ n_z &= 0 \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$q_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.2)$$

Burada q_0 dalga vektörüdür. Helis ekseninin yönü z ile verilmiştir. φ faz farkıdır ve birimsizdir. Bu durumda kolesterik yapının periyodikliği L ile verilir.

$$L = \frac{\pi}{|q_0|} \quad (2.3)$$

q_0 ' ın işareti sağa yada sola olan helis yönünü gösterir. L , $\vec{n}$ doğrultu vektörünün bir tam dönmesi için aldığı yoldur ve “helis adımı” olarak adlandırılır.

Helis adımı, ortamdaki sıcaklık – basınç değişimlerine, elektrik – magnetik alan etkilerine ve yabancı kimyasal maddelere karşı duyarlıdır. Helis adımının görünür bölgedeki ışığın dalga boyu ile kıyaslanabilir mertebede olması nedeniyle kolesterik sıvı kristaller, dalga boyu $L\sqrt{\varepsilon_{\perp}} < \lambda < L\sqrt{\varepsilon_{\parallel}}$ aralığında olan ışınları yansıtmak suretiyle, karakteristik bir renk değiştirme özelliği göstermektedir. Burada $\varepsilon_{\parallel}$ ve $\varepsilon_{\perp}$ optik eksene paralel ve dik doğrultuda ölçülen dielektrik sabitleridir. Yapıdaki güçlü bragg yansımaları periyodikliğin bir sonucudur. Bu aralık sıcaklık değişimlerine karşı son derece duyarlıdır. Helis adımının, sıcaklıkla değişmesi gün ışığında 0.01 °C’ lik monokromatik ışıpta ise 0.001 °C’ lik sıcaklık farklılıklarının kolesterik SK maddelerle ayırt edilebilmesine imkan sağlamaktadır. Kolesterik SK’ lerin bu özelliğinden faydalanılmakta, elektronik devrelerin veya mikro yapıların

kusurlarının belirlenmesinde, şok dalgalarının uçakların yüzeylerindeki etkilerinin incelemesinde ve hastalıklı dokuların teşhisinde bu malzemelerden yararlanılmaktadır [8].

Nematik fazda, helis dalga boyunu sonsuz kabul ederek ($q_0 = 0$) kolesterik fazın nematik fazı kapsamakta olduğunu söyleyebiliriz. Nematik sıvı kristal ortamlara molekülleri ayna simetrisine sahip olmayan optikçe aktif maddeler ilave edildiğinde ortam içinde helisel bir düzenlemenin olduğu gözlenebilir [11]. Bundan dolayı kolesterik fazın bozulmuş bir nematik faz olduğu bazı araştırmacılar tarafından ileri sürülmektedir.

Helisin eksenine dik yönde belli büyüklükte magnetik veya elektrik alan uygulayarak kolesteriğin “kiral” yapısını bozup nematik yapılı sistem oluşturmak mümkündür. Sola veya sağa burkulan kolesteriğe belli konsantrasyonlu ters yönde burkulmuş kolesterik ekleyerek (ratsemik karışım yaparak) helis yapısı bozulabilir ve nematik yapılı sistem meydana getirebilir [17].

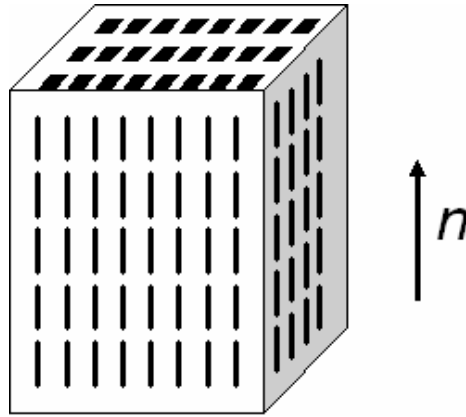
2.2.3.3. Smektik Sıvı Kristaller

Smektik adı bu tür maddelerin, sabunun mekanik özelliklerine sahip olması nedeniyle Grekçe sabunsu anlamına gelen “smectos” sözcüğünden türetilmiştir [8]. Smektik faz katıya ısı verildikten sonra ilk gözlenen fazdır. Bu fazda moleküller yönelim düzenine ek olarak konumsal bir düzenlemede gösterir. Üstelik ortam içinde moleküllerin tabakalı bir yerleşim sergilediği gözlenir. Böylece moleküllerin kendi eksenleri etrafında dönmeleri serbest olmak ile beraber tabakalar arası geçişleri sınırlanmaktadır. Bu fazda tabaka düzlemlerinin birbiri üzerinden serbestçe hareket edebildikleri varsayılmaktadır. { A, B, C,.....I } ile simgelenen dokuz farklı tipte smektik alt sınıf kategorize edilmiştir. Bu kategorizasyon X-ışını kırınım deneyleri ve Polarize Mikroskop gözlemleri ile gerçekleştirilmiştir [7].

Smektik faz diğer termotrop çeşitlerine (nematik ve kolesterik) göre daha fazla viskozite özelliğine ve daha üst dereceden simetriye sahiptir. A,C ve B dışındaki smektik türlerin yapısal özellikleri ve fiziksel davranışları hakkında henüz fazla bilgi

elde edilebilmiş değildir. Bu türleri düzensiz (A,C) ve düzenli (B) smektikler olmak üzere iki gruba ayırabiliriz.

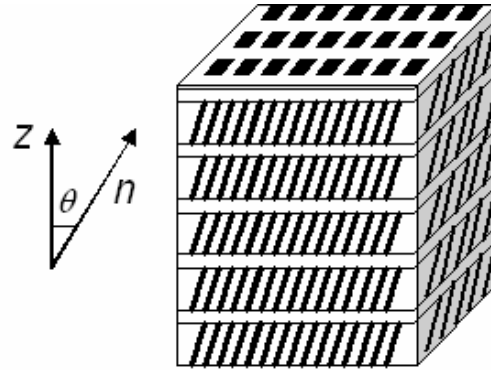
Smektik A : En bilinen smektik fazdır. Bu tür Smektiklerde moleküller tabaka düzlemine diktir. Tabaka düzlemleri arasındaki uzaklık yaklaşık olarak moleküllerin uzunluğuna ($\approx 20 - 30 \text{ \AA}$) eşit olup moleküller bu düzlemler arasında öteleme hareketi yapabilmekte veya herbir tabaka diğeri üzerinde bütünüyle kayabilmektedir. Statik denge durumundayken eş ortam optikçe eş eksenlidir ve optik eksen tabaka düzlemine diktir. Molekülün yapısında fazlaca belirgin bir simetri olmadığı sürece $\vec{n}$ ve $-\vec{n}$ durumları fiziksel olarak ayırt edilemez. Smektik A katlı yapılı ve iki boyutlu kristallere benzer. Ancak Raman Saçılması ve NMR deneyleri, moleküllerin; uzun eksenleri boyunca hızlı bir yeniden yönelme hareketi yaptığını, tabakalar arasındaki etkileşmelerin kristallerden çok daha zayıf olduğunu ortaya koymaktadır. Brillouin Saçılması ile bu tür bir ortamın makaslama modülünün sıfır olduğu ve maddenin bu bakımdan sıvı karakter taşıdığı kanıtlanmıştır [7,11].



Şekil 2.10. Smektik A

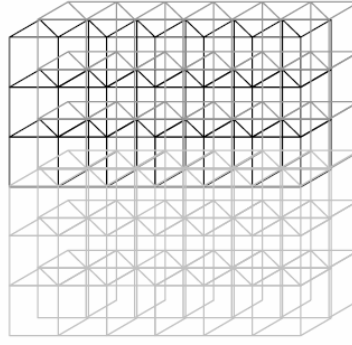
Smektik C : Bu faz ilk kez de Vries ve Chistyakov tarafından X – ışınları saçılması deneyleri ile fark edilmiştir. Moleküller tabaka düzlemlerine belirli bir açı ile dizilirler ki bu açı eğilme açısı olarak isimlendirilir. Ortam bu görünümü ile optiksel olarak iki eksenli (biaxial) bir yapıya sahip olup moleküller arası uzaklık molekül boyutlarından daha küçüktür. Anlatılanları $d = l \cos \theta$ ile formülize edebiliriz. Burada; d tabakalar arası uzaklık, l molekül uzunluğu ve θ eğilme açısıdır.

Bazı smektik sıvı kristallerde θ açısının sıcaklıkla azalarak belirli bir sıcaklık değerinde smektik A fazının gözlemlendiği $\theta = 0$ durumunun ortaya çıktığı bulunmuştur. Yine bazı Smektik C' lerin içine optikçe aktif bir madde eklendiğinde, yapı bozulmakta ve kolesterik fazdakine benzer olarak helisel, fakat tabakalı bir yapı oluşmaktadır. Kimi Smektik C lerde ise θ açısı sıcaklıktan etkilenmeyip değişme göstermemektedir [11].



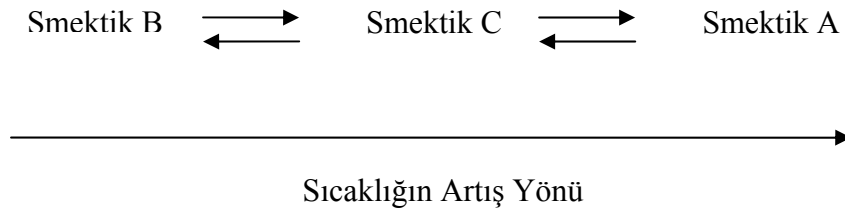
Şekil 2.11. Smektik C

Smektik B : X Işınlari Saçılması deneyleri, smektik B tipi sıvı kristallerde tabakalı yapıya ilave olarak, moleküllerin altıgen (hegzagonal) biçimde düzenlendikleri bir tür kristal simetrisinin bulunduğunu göstermektedir. İlk kez Levelut – Lambert tarafından sınıflandırılan fazın katı bir kristal mi yoksa sıvı kristal olarak mı kabul edilmesi gerektiği üzerine tartışılmaktadır [5]. Bu smektiklerde moleküllerin ağırlık merkezleri yüzey merkezli örgünün düğüm noktalarında bulunmaktadır. Doğrultu vektörü ise katlara dik olarak yönelmektedir. Bu katlar peryodik özelliğe sahip oldukları için iki boyutlu katı cismin sertliğini göstermektedirler [2]. Tabaka düzlemleri arasındaki difüzyon, smektik A dan çok daha sınırlı buna karşılık uzun eksenler etrafındaki dönme hareketleri yine mümkündür. Smektik B fazı, A ve C fazlarından daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir.



Şekil 2.12. Smektik B

Şayet bir SK malzeme her üç smektik fazda da bulunabiliyorsa arafazların sıcaklığa göre değişimi aşağıdaki gibidir [7].



Şekil 2.13. Smektik Ara fazların Sıcaklığa Bağlı Değişimi.

Termotropik SK' ler, Polarize Mikroskopla incelendiklerinde, sıcaklık değişimine bağlı olarak faz geçişleri gözlenebilmektedir. Değişik fazların sergiledikleri karakteristik desenler ve bu fazların moleküler yapıları çizelge 2.1.' de gösterilmektedir. Termotropik SK özelliği göstermekte olan bir madde kristal haldeyken ısıtılmaya başlanınca erime noktasında bulanık bir sıvıya dönüşür. Isıtma işlemine devam edilince izotropik sıvı özelliği göstereceği başka bir geçiş noktasından geçmektedir. Termotropik SK' ler hal değişimleri sırasında tek basamaklı geçiş yerine, ara fazlar içeren kademeli geçişler sergilemektedirler. Sıcaklığın artması sırasında geçirilen faz kademeleri sıcaklığın azaltılması durumunda aynı sırayla geri yönde işlemektedir. Termotropik sıvı kristallerde sıcaklık değişimine bağlı olarak gerçekleşebilen SK faz geçişleri Şekil 2.13.' de şematik olarak gösterilmektedir [7]. Şekildende anlaşılabileceği gibi nematik ve kolesterik fazlar arasında bir geçiş bulunmamaktadır.

Çizelge 2.1. Sıvı Kristal Fazların Molekül Bilgileri.

Sınıf	Optik Özellikler	Karakteristik Desen	Molekül Yapısı
Nematik	Tek Eksenli	Düzlemsel ipliksi, mermerimsi	Moleküllerin uzun eksenleri birbirlerine paralel
Kolesterik	Tek Eksenli Optikçe Aktif	Fokal Konik	Düzlemlerde Nematik Paketlenme
Smektik A	Tek Eksenli	Fokal Konik, Kırık Fokal Konik, Fan yapı	Tabakalı yapı, moleküller tabakalar düzlemine dik
Smektik B	Tek Eksenli	Mozaik, basamaklı damlacıklar, düzlemsel	Tabakalı yapı, moleküller tabakalarda hegzagonal paketli
Smektik C	Çift Eksenli	Kırık Fokal Konik, düzlemsel	Tabakalı yapı, moleküller tabaka normali ile açı yapmaktadırlar

	I	II	III	IV	
T ↑	İzotropik	İzotropik	İzotropik	İzotropik	T ↑
		Nematik			
	Nematik	Smektik A	Kolesterik	Kolesterik	
		Smektik C		Smektik A	
	Katı	Smektik B	Katı	Katı	
		Katı			

Şekil 2.14. Termotropik SK lerde Sıcaklık Değişimine Bağlı Olarak Gerçekleşebilen Sıvı Kristal Faz Geçişleri.

2.3. Sıvı Kristallerin Yapıları ve Fiziksel Özellikleri

Sıvı kristal hali; maddenin dördüncü bir halidir ki bazı türden maddeler doğru şartlar altında bu hale geçebilir. Katı haldeki moleküller hem duruş hem de yönetim intizamı sergilerler. Sıvılarda, moleküller herhangi bir duruş veya yön düzenine sahip değildirler. Moleküllerin yönlenme istikameti ve duruşları tesadüfidir. SK materyaller genellikle bir çok ortak özelliklere sahiptirler. Bunlar arasında; çubuksu bir moleküler yapı, uzun eksenin eğilmezliği ve kuvvetli iki kutupluluk veya kolay polarize olabilme sayılabilir [7].

SK halinin ayırt edici karakteristiğini, “doğrultu” adı verilen bir ortak eksen boyunca moleküllerin yönelmek eğiliminde olması olarak açıklamıştık. Kristal materyaller üç boyutta uzun aralıklı periyodik düzen sergilerler. Tanımından da anlaşılacağı üzere bir izotropik sıvı her hangi bir yönelim düzenine sahip değildir. O halde bir katı kadar düzenli olmayan ama belli bir derecede dizilişe sahip maddeler uygun olarak SK adıyla adlandırılabilir.

Ortamın akışkanlığı moleküllerin yönelimleri ile, moleküllerin uzun erişimli yönelim düzenleri ise S ile temsil edilen bir düzen parametresi ile tanımlanmıştır. Düzen parametresinin belirlenmesine ve dış etkilere bağımlı değişimlerine yönelik hem deneysel hem de simülasyon çalışmaları literatürde yaygındır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar; optik kırılma indisi ölçümü, NMR (Nükleer Magnetik Rezonans), Raman saçılması, ESR (Elektron Spin Rezonans), X – ışınları saçılması ve benzeri deneyleri içermektedir. Sırasıyla katı ve sıvı hale karşılık gelen tam düzenli $S=1$ ve tam düzensiz $S=0$ durumları, SK fazda sıcaklığa bağımlı olarak 1 ve 0 arasında değişmektedir. S parametresinin analitik olarak ifade edilmesi için bir tek molekülden hareket edilirse, Moleküllerin $d\Omega$ katı açısında doğrultu boyunca yönelme olasılığını $f(\theta)$ yönelimsel dağılım fonksiyonu ile tanımlayarak, silindirik simetriden dolayı sadece θ bağımlılığı ile ilgilenilmekte ve nematik fazdaki tek bir molekül için n ile $-n$ doğrultuları eşdeğer alınarak S parametresi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [15].

$$S = \int \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta) d\Omega = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (2.4)$$

Denklem 2.4' de $\theta = 0$ ve $\theta = \pi$ için $\cos\theta = \pm 1$ ve dolayısıyla $S=1$ ' dir. Bu durum moleküllerin tümünün aynı doğrultuda olduğu kristal hale karşılık gelmektedir, $\langle \cos\theta \rangle = 1/3$ ise $S=0$ 'dır ve moleküllerin gelişigüzel yönelim dağılımı sergilediği izotropik sıvı halde durum budur. $\theta = \pi/2$ ise fiziksel olarak anlamsız olan doğrultuya dik yönelim anlamını taşımaktadır [7]. Nematik sıvı kristal fazda S değeri 0.8-0.3 arasında sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Kinetik moleküler hareketin bir sonucu olarak ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bu değerleri değişir. Sıvı kristal moleküllerin doğrultu boyunca yönelmek eğilimi “anizotropik” olarak bilinen bir duruma yol açar. Bu terim şu anlama gelmektedir ki, bir materyalin özellikleri içinde bu özelliklerin ölçüldüğü yöne bağlıdır. Mesela; bir odun parçasını damarlar boyunca kesmek bu damarlara zıt olarak kesmekten daha kolaydır. Sıvı kristallerin anizotropik tabiatları birçok uygulamalarda mühendis ve bilim adamları tarafından faydalanılan tek optik özellikleri olmuştur.

Sıvı kristal fazının teşekkül etmesinin başlıca sebepleri şunlardır:

- Molekülün çubuk, disk veya top gibi basit bir geometrik şekilde oluşu. Bu da, bir mezofaz (sıvı kristaller ve plastik kristaller) içinde daha yakın bir arada bulunmayı mümkün kılar (monofilik sıvı kristaller).
- Moleküllerin farklı kısımlarının mikro ayrışımını kasalayan bir moleküller arası zıtlığın mevcudiyeti (anfifilik sıvı kristaller).

Her madde bir sıvı kristal fazına sahip olamaz. Böyle bir faz oluşturmaya aday olma eğiliminde olan moleküller uzundur. Hafifçe eğilebilen uçlara ve eğilmez bir merkez bölgeye sahiptirler. Sıvı kristaller, katılar gibi olmaktan ziyade esas itibarıyla daha çok sıvılara benzerler. Bu latent geçiş ısısından bellidir (ortaya çıkacak bir faza geçiş için gerekli enerji miktarından) [10,14,18].

SK' ler, görüntü amaçlı cihazlarda kullanım için onları uygun kılan bir çok özgün karakteristiğe sahiptir. Bu karakteristiklerin çoğu SK' lerin anizotropik bir materyal oluşundan kaynaklanır. Bunun anlamı şudur: Bu tip materyalin özellikleri, bu özelliklerin ölçüldüğü yöne bağlı olarak farklılaşır. Sıvı kristaller; doğrultu vektörüne göre, uygulanan elektrik veya manyetik alanların yönüne bağlı olarak farklı şekilde davranır. Çünkü ışık elektromanyetik bir dalgadır. Sıvı kristal içinden geçerken ışığa olan şey de büyük ölçüde kristal doğrultu vektörüne göre onun yayılma ve polarizasyon yönüne bağlı olacaktır.

2.3.1. Sıvı Kristallerin Elektriksel Özellikleri

Sürekli elektriksel iki kutupluluğa sahip bir SK molekülüne bir elektrik alan uygulama, dipolü (iki kutuplu molekül) elektriksel alanla aynı yönde uzanmaya sevk eder. Eğer molekül orijinal olarak iki kutupluluğa sahip değilse, elektriksel alan uygulandığı zaman aynı şekilde davranmaya ikna edilir. Bu durumların her ikisi de sonuçta sıvı kristal doğrultu vektörünü, uygulanmış olan elektriksel alanla aynı yöne getirme etkisine sahip olur.

Bu işlemde sıvı kristalin düzeni (intizamı) artmamıştır sadece doğrultu vektörünün hizalanması (yönelmesi) sağlanmıştır. SK içinde bunu yerine getirmek için sadece çok zayıf bir elektriksel alana ihtiyaç duyulur. Katılarda, bir elektriksel alan uygulama çok az bir etki yaratır. Çünkü moleküller diğer moleküllerle olan bağları tarafından yerlerinde tutulur. Sıvılarda, molekülün yüksek kinetik enerjisi, basitçe bir elektriksel alan uygulayarak onların yönlendirilmesini imkansız kılar.

Sıvı kristal moleküllerine dik elektriksel dipol, molekülün genişlik ve uzunluğu boyunca derece derece değiştiği için, doğrultu vektörünü yönlendirmek amacıyla bazı tür sıvı kristaller daha düşük elektriksel alan gerektirirken, bazıları çok daha büyük elektriksel alan gerektirir. Alan kuvvetine karşı birim kristal hacmi başına elektriksel dipol oranına "Elektriksel duyarlılık" adı verilir ve materyali elektriksel olarak polarize etmenin ne miktar kolay olduğunun bir ölçüsünü belirtir [10,14,18].

2.3.2. Sıvı Kristallerin Magnetik Özellikleri

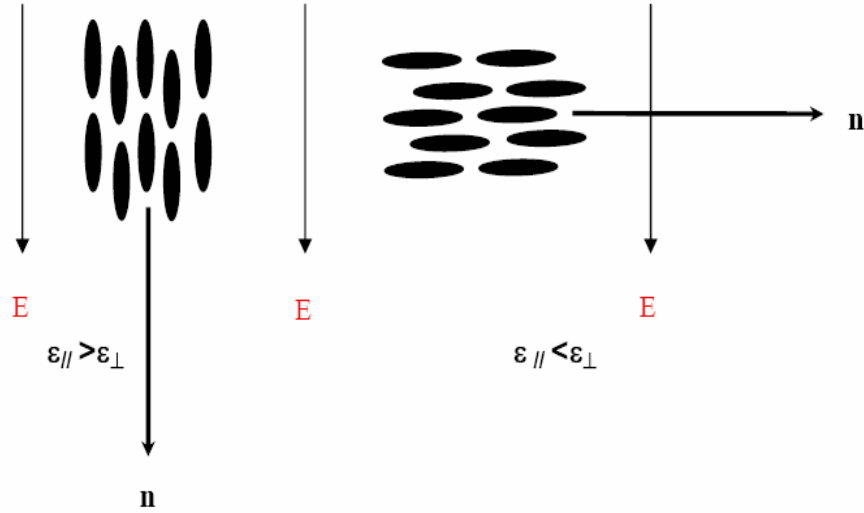
Madde, magnetik alan içindeki davranışına göre temel olarak paramagnetik veya diamagnetik olarak sınıflandırılmaktadır. Fiziksel olarak dış magnetik alanın madde üzerindeki etkisi magnetik duygunluk (χ) olarak isimlendirilen parametre ile tanımlanmaktadır. ($\chi = \delta M / \delta H$) ifadesinde M: magnetizasyon ve H: magnetik alan' dır. Herhangi bir anizotropik materyel için, mesela katı kristal veya sıvı kristal, χ yönelime bağlıdır ve dolayısıyla iki farklı magnetik anizotropiden bahsedilebilmektedir. Bu noktada başka bir nicelik diamagnetik anizotropi olarak tarif edilebilir. $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$, diamagnetik anizotropinin işareti optik anizotropi ile aynıdır. Paralellik ve diklik dış magnetik alanın yönelim referansına göredir. Sıvı kristaller NMR ölçümleriyle magnetik anizotropi işaretinin belirlenmesi ve polarizasyon mikroskobu ile de 'birefringence' (çiftkırıcılık) incelenmesine göre sınıflandırılabilir [6].

2.3.3. Sıvı Kristallerin Optik Özellikleri

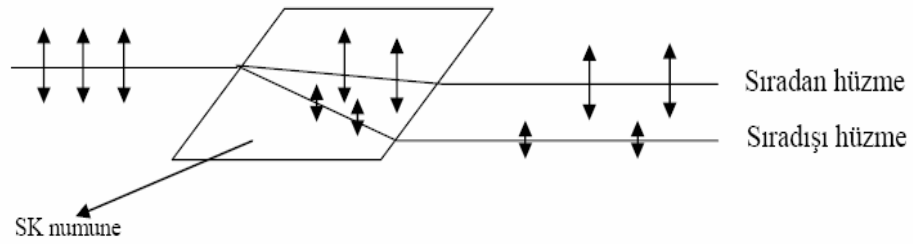
Nematik sıvı kristal ortam çift kırıcı özelliktedir, doğrultu ve buna dik yönde ölçülen kırılma indisleri arasında belirgin bir fark ortaya çıkmaktadır. Bunun manası şudur. O, farklı iki kırılma indeksine sahiptir. İndeksin biri SK doğrultu vektörü boyunca polarize olan ışığa uygun düşer. Diğeri ise doğrultu vektörüne dik olarak polarize olan ışık içindir. Belli bir yönde yayılan ışık, bu yöne dik elektriksel ve manyetik alan bileşenlerine sahiptir. Doğrultu vektörünün ışığının yayılma yönüne dik uzandığını farz edersek, biz her bir bileşeni biri kristalin doğrultu vektörüne paralel, diğeri kristalin doğrultu vektörüne dik iki bileşenden teşekkül etmiş gibi düşünebiliriz. Esas olarak, bu çift kırıcılık özelliğinin eşiti olan şey şudur. İster elektriksel, ister manyetik alanın bu iki bileşeni sıvı kristal içinde farklı hızlarda yayılacaklardır, dolayısıyla onlar kristalden çıktıkları zaman faz dışında olmuş olacaklardır.

Eğer biz ışığı sıvı kristale girmeden önce lineer olarak polarize edersek, bu şu anlama gelir: Biz ışığın elektriksel ve manyetik bileşenlerinin sadece bir yönde salınımında bulunmasına izin vermiş oluruz. Daha sonra ışık sıvı kristali terk ettiği zaman doğrusal olarak polarize olmayacaktır (Kristal doğrultu vektörü ile polarizasyon yönü arasındaki açı 0° veya 90° olmamak şartıyla). Bu, doğrultu vektörüne dik ışık bileşeninin doğrultu vektörüne paralel ışık bileşeninin ilerisinde olacağı nedeniyle böyledir. Fazdan ne kadar uzak olduklarına bağlı olarak bu 2 dalga, dışarı çıktığı zaman (ki bu kristalin kalınlığına bağlıdır) yeniden lineer olarak polarize olabilen ışık veya daha muhtemelen eliptik şekilde (ışığın polarizasyonunun herhangi bir şekilde yayılma yönü çevresinde döndüğü durum) polarize olacak ışık şeklinde sonuçlanırlar.

Böyle bir madde sıvılara ait akışkanlık özelliklerine sahip olmakta ancak elektrik, magnetik ve optik özellikleriyle anizotropi göstermektedir. Nematik SK' lerin optik özellikleri elektrik ve magnetik alan gibi dış etkilere karşı son derece hassastır ve sahip olunan moleküler yönelim uygulanan bir elektrik alanla değişebilmekte bu da az önce bahsedilen anizotropiden ileri gelmektedir. Nematik sıvı kristal üzerine bir dış elektrik alan uygulandığı zaman, ortamdaki esneklik kuvvetleri molekülleri önceki konumlarını muhafaza etmeye zorlamaktadır. Bu zorlamayı yenmek için elektrik alanın bir eşik değeri söz konusudur. Normal olarak kalıcı veya indüklenmeli elektriksel dipole sahip olan moleküller hangi fazda olursa olsunlar uygulanan bir alan boyunca yönelmek eğilimindedirler. Sıvılarda moleküllerin düzensiz hareketleri alan boyunca yönelme şansını ortadan kaldırırken katılarda moleküller arası bağ kuvvetli olduğundan yönelimin gerçekleşmesi zordur. SK ortamdaki moleküller ise uygulanan dış alana karşı tepki göstermektedirler. Dielektrik sabiti uygulanan alan ile SK madde arasındaki etkileşmenin ölçüsüdür. $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ ortamın dielektrik anizotropisidir. Burada $\epsilon_{//}$ ve $\epsilon_{\perp}$ elektrik alana paralel ve dik doğrultuda ölçülen dielektrik sabitleridir. $\Delta\epsilon > 0$ ise doğrultu vektörü elektrik alana paralel, $\Delta\epsilon < 0$ ise alana dik yönelir [7,8,12].



Şekil 2.15. Sıvı Kristallerde Dielektrik Anizotropi.



Şekil 2.16. Sıvı Kristal Ortamdaki Polarize Işığın Davranışı

Optik Anizotropi, $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$, olarak da adlandırılan çifte kırınım sıvı kristallerin karakterizasyonunda önemli rol oynamaktadır. Şayet optik eksene paralel yayılan hüzmelerin kırılma indisi diğer bileşenden daha büyükse optik anizotropi pozitifdir, $\Delta n > 0$, tam tersi durumda ise negatiftir, $\Delta n < 0$ [8].

Kiral nematik sıvı kristal farklı şekilde çift kırıcıdır. Farz edelim ki, spiral yapı ışığın yayılma yönüyle aynı hizada olsun. Dairesel şekilde polarize olmuş ışık; sağa dairesel mi, yoksa sola dairesel mi polarize oluşuna bağlı olarak kristal içinde farklı hızlarda yol alır (polarizasyonun yayılma ekseni etrafında döndüğü yönle ilgili olarak) buna “Dairesel çift kırıcılık” denir. Ve o, moleküllerinin spiral yapıda şekillenmesi nedeniyle, kiral nematik sıvı kristallerde sergilenir.

Dairesel çift kırıcılık dalga boylarına yüksek oranda bağımlıdır. Bu nedenle farklı renkte ışık, farklı miktarlarda değişikliğe uğrar.

Dairesel şekilde polarize olmuş ışık, iki bileşen kapsıyormuş gibi düşünülebilir. Dairesel şekilde polarize olmuş ışığın biri sağında diğeri solunda gibi. Eğer ışık doğrusal şekilde polarize olmuşsa, bu bileşenler birbirine eşittir. Eğer biz doğrusal şekilde, polarize olmuş ışığı, kiral nematik sıvı kristal içinden geçirirsek, kristal yapının kiralitesine uygun düşen sirküler şekilde polarize olmuş ışığın bileşeni diğer bileşenden daha hızlı yol alacaktır. Bu da diğer bileşenin polarizasyonuna nispetle kendi polarizasyonunun daha hızlı döneceği nihai etkisini yaratır.

İki bileşen dışarı çıktıkları zaman, polarizasyonları tekrar aynı oranda dönecektir ve ışık yeniden doğrusal olarak polarize olacaktır. Fakat dönüşümlerden biri diğerinin ilerisinde olduğundan, ışık şimdi farklı bir açı boyunca doğrusal olarak polarize olacaktır. Yeni açının ne olduğu iki bileşenin sirküler fazdan ne kadar uzak olduklarına bağlı kalacaktır. Bu da, direkt olarak sıvı kristalin kalınlığına bağlıdır. Bu etkiye “optik aktivite” denilir. O, birim kalınlık başına polarizasyon açısındaki değişimin bir ölçümüdür ve kullanılan ışığın dalga boyuna büyük ölçüde bağımlıdır [10,14,18].

3. KARBON NANOTÜPLER

3.1. Nano Teknolojinin Doğuşu ve Gelişimi

Nano sözcük olarak, bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelir. Bir nanometreyse, metrenin bir milyarda birine eşit bir uzunluk birimidir. İnsan saç telinin çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılır. Bir başka deyişle, bir nanometre içine yanyana ancak 2-3 atom dizilebilir; yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturur. Bildiğimiz birçok molekül de nanoyapı tanımına giriyor. 20. yüzyılın başlarında maddeyi oluşturan parçacıklardan, örneğin elektronların hem parçacık hem de dalga gibi davrandığı, yine bu ölçeklerde belirsizlik kuramının geçerli olduğu saptandı. 20. Yüzyılın ilk ve ikinci çeyreğinde makine imalat sanayiinde de önemli gelişmeler yaşandı. Bu gelişmelerden daha sonra yeni bir sanayi devrimi ortaya çıktı [19].

Klasik mekaniğin geçerli olduğu imalat sanayiinde kullanılan malzemelerin atomsal yapısı, mekanik, elektronik ve manyetik özellikleri ancak kuantum mekanik sayesinde anlaşıldı. Bu bilgiler ışığında yeni malzemeler de geliştirildi. En önemlisi yarıiletken malzemeler, özellikle silisyum teknolojisi önem kazanıp, mikroelektronik sanayi hızla gelişmeye başladı. Mikroelektronik, iletişim teknolojilerinden başlayıp her alanda uygulama buldu. Özellikle bilgisayarların ve bilişim teknolojilerinin yaygın kullanımı, mikroelektronik başta olmak üzere, optoelektronik, fotonik teknolojilerinin gelişmesinde itici kuvvet rolünü üstlendi. Bilgisayar kullanımının her alanda getirdiği hız, daha hızlı ve daha küçük bilgisayarlara olan talebi canlı tuttu. Bu sayede bilgisayarlar yaklaşık her 18 ayda işlemci hızlarını ikiye katlayarak gelişimlerini sürdürmekte. Günümüzde bilgisayarlarda aygıt boyutları 50 nanometrenin altına inerken, mevcut teknolojilerin çözemeyeceği ısınma problemleri ortaya çıkmakta bunun yanı sıra daha küçük boyutlarda elektronik aygıtların işleyişindeki yarıklasik fizik kuramları geçerliliğini yitirip, kuantum olaylar önem kazanmaya başlamaktadır [19].

Bir aygıtta kullanılan malzemenin boyutu küçüldükçe çalışma hızı da artmakta ve boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken malzemenin fiziksel özellikleri

kuantum mekaniğinin kontrolüne girmektedir. Nanoölçeklerdeki bir yapıya yeni eklenen her atomun fiziksel özelliklerde neden olduğu değişiklikler, bu atomun cinsine, nanoyapının türüne ve geometrisine bağlı olarak belirginleşmektedir. Örneğin; nanoyapının iletkenliği, o yapıya tek bir atom eklense bile değişebilmekte benzer şekilde, nanoölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmektedir. Mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmekte. Örneğin; yarıiletken olarak bilinen ve çağımızın en önemli malzemesi olan silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometreye yaklaşırken tel iletken bir karakter sergilemektedir. Diğer ilginç bir malzeme de karbon elementidir. Yapıtaşını karbon atomunun oluşturduğu elmas kristali, bilinen en sert ve yalıtkan malzemedir. Kurşun kalemlerden tanıdığımız, iki boyutlu düzlemsel grafit tabakaları karbon atomunun yumuşak ve iletken bir yapısını meydana getirmekte buna karşın bir boyuttaysa, karbon atomları çelikten çok daha yüksek bir çekme mukavemetine sahip olan ve normal koşullarda çok iyi bir iletken olan kararlı atom zincirlerini oluşturmaktadır. Teknolojinin yeni taleplerine yanıt verebilen bu olağanüstü özellikler, nanometre boyutlarında yapay malzeme sentezlenmesini özendirmiştir.

Nanoyapıların olağanüstü özellikleri çok öncelerden tahmin edilmekteydi. Nitekim 1960' lı yıllarda, Feynman nanoyapıların bu yönünü vurgulayarak bilim insanlarının dikkatlerini nanometre boyutlarına çekmek için çaba gösterdi. O sıralarda kimyacılar da mikroelettronik sanayiine seçenek oluşturmak üzere moleküllerden transistör yapmayı önerdiler. Moleküler transistör yapımının başarılması, Bell Laboratuvarları' nda 1940' lı yıllarda Shockley, Bardeen ve Brattain tarafından yapılan ve bir yumruk büyüklüğünde olan katıhal transistörün boyutunun, yaklaşık yüz milyonda bir küçülmesi anlamına gelmekteydi. Ancak, moleküler transistörlerin birbirlerine iletken tellerle bağlanmaları ve bu transistörlerden bütünleşik devre yapılması, çözümü zor problemleri de beraberinde getirdi. Bu nedenle silisyum mikroelettronik teknolojisi hâlâ egemenliğini sürdürebilmektedir.

1980' li yıllarda peşpeşe gelen Nobel Fizik Ödüllerine konu olan çeşitli bilimsel çalışmalar hem nanometre ölçeklerinde saklı yeni davranışları ortaya çıkardı, hem de atomu görüp onu istediğimiz yere taşıyabilmemize olanak verecek yeni gelişmelere yol açtı. Önce taramalı tünelleme mikroskobunun (TTM) daha sonra

atomik kuvvet mikroskobunun (AKM) keşfi, yüzeyde bulunan atomların ve moleküllerin gözlenmesine, atomsal düzeyde tepkimelerin izlenmesine olanak tanıdı. Dr. Eigler yüzeyde bulunan bir atomun TTM ucuyla başka bir yere nasıl taşınabileceğini, yüzeyle uç arasında atomun isteğe bağlı olarak hareket ettirilerek nasıl akım şiddetini ayarlayan atom-anahtarı yapılacağını gösterdi. Böylece 20. Yüzyılın son çeyreğinde, doğada bulunmayan yeni nanoyapıların atomsal düzeyde tasarlanarak sentezlenmesi devri başlamış oldu.

Karbon nanotüplerin bilimsel macerası 1985’ te 60 ya da daha fazla karbon atomunun birleştirilmesiyle oluşan futbol topu şeklindeki moleküllerin (fulleren) keşfiyle başlamıştır. Bu keşiften sonra birçok laboratuvar sıcak karbon buharını yoğunlaştırarak futbol topu şeklindeki molekülleri elde etmeye çalışmış; bu elde etme işleminden küçük değişikliklerle çeşitli şekil ve boyutlarda küreye benzer yapılar elde edilmiştir. İlk tüp şeklindeki molekülleri, 1991’de elektron mikroskobu uzmanı Sumia Iijima, fullerenlerin ark boşalımı sentezi sırasında katodda biriken malzemeyi incelerken gözlemlemiştir. Kısa bir süre sonra Thomas Ebbesen ve Pulickel Ajayan (Iijima’ nın laboratuvarından) çeşitli ark boşalımı koşulları altında büyük miktarlarda nanotüp üretilebileceğini göstermiştir. Ama standart ark boşalımı metoduyla ancak çok katmanlı tüpler üretilebilmiştir. 1993’ de tek katmanlı nanotüplerin elde edilmesi, karbon nanotüplerin gelişmesinde büyük bir aşama olmuştur. 1996’da Rice Üniversitesi Araştırma Grubunun tek katmanlı nanotüp grupları oluşturmada daha etkin bir yöntem bulmasıyla, çok sayıda karbon nanotüp deneylerinin önü açılmıştır. Arzu edilen nanotüpler 1200 °C fırında karbonun lazer-buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir.

İnsanlık, 60 yıl içinde metre-milimetre büyüklüğünde malzemeyi kesici takımlarla işleyen yada yüksek sıcaklıklarda kalıplara dökerek ya da döverek şekillendiren imalat teknolojisinden, atomsal düzeyde malzemeyi tasarlayıp yeni moleküller oluşturmaya yönelik bir imalat yöntemine geçti ve nanoteknolojiyle tanıştı. Nanoteknoloji nanoölçeklerde malzeme tasarlayıp üretmeyi, bu malzemelerden yeni yöntemlerle aygıt üretmeyi amaçlamaktadır.

Son on yılda nanoparçacıklar, nanokatmanlı yapılar, elektrik – optik – mekanik nanocihazlar ve nano yapıli biyolojik malzemeler olmak üzere

nanoteknolojinin her alanında kayda değer ilerlemeler görüldü. Örneğin çelikten daha sert, plastik kadar esnek ve enerjiyi şimdiye kadar keşfedilen tüm maddelerden daha iyi ileten karbon nanotüp (CNT) adı verilen ürün endüstriyel bir devrim niteliği taşımaktadır. Nanotüpler polimerlerin yapısına girerek arabalardaki plastik parçaları güçlendirmekte ve normalde yalıtkan olan maddeleri iletken hale getirmekte kullanılmaktadır. Radarı saptıran boyalar yakın bir gelecekte kullanılmaya başlanacaktır. Bilgisayar teknolojisinde işlemcileri ve bellekleri oluşturan transistörlerdeki silikonun yerini nanotüplerin alması planlanmaktadır. Fiber optiklerde ışığı taşımakta ve hücre içindeki ilaçlarda kullanılması düşünülmektedir. Dokumada kullanılacak elektronik fiberler sayesinde, istenildiğinde renk değiştirebilen, vücudumuzu zararlı ışıklardan koruyan, güneş enerjisinden elektrik üreterek yazın soğutan, kışın ısıtabilen giysilerin yakın bir zamanda vitrinlere çıkması beklenmektedir. Özel polimerler sayesinde terin emilip vücudun kuru kalmasını sağlayan, su tutmayan giysiler geliştirilmektedir.

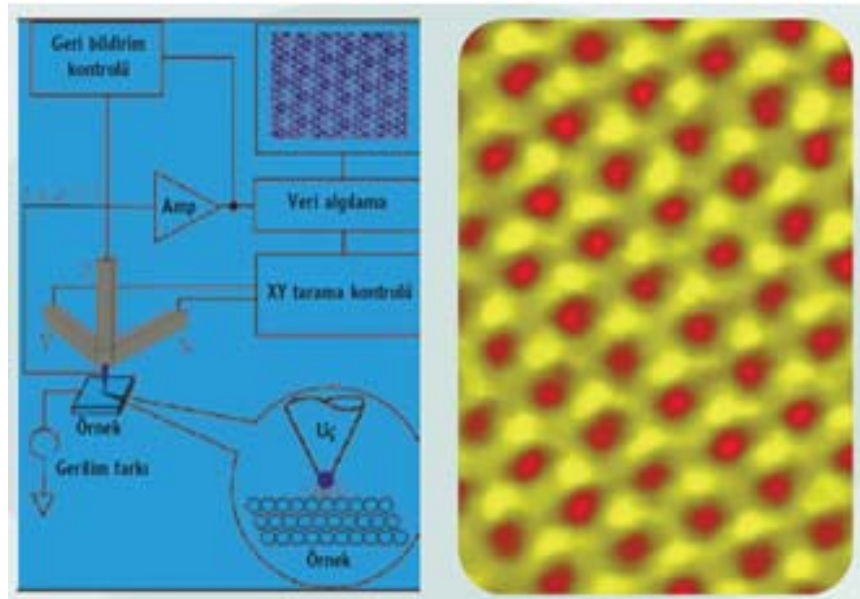
Buna dayanarak nanoteknolojinin etkilerinin gelecek 20 -30 yıl bilim ve teknolojinin bütün alanlarında özellikle haberleşme, malzeme bilimi, uzay araştırmaları, ulusal güvenlik, enerji ve çevre olmak üzere yer alacağını söyleyebiliriz.

3.1.1. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (TTM)

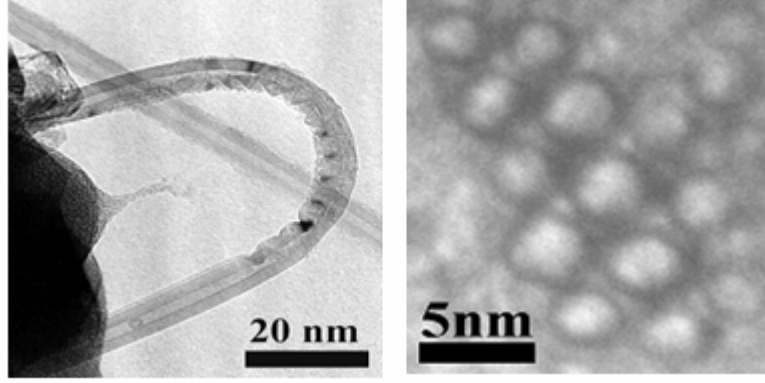
Atomların fotoğrafını çekebilen taramalı tünelleme mikroskobu (TTM) 1981 yılında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından İsviçre'de IBM laboratuvarlarında icat edildi. Tünelleme mikroskobunun çalışma ilkesi, çok önemli diğer buluşlar gibi aslında oldukça basit. En uç kısmında tek atom kalacak kadar sivriltilmiş bir metal iğne yüzeye yaklaştırılır, iğne yüzeye 0,3-0,4 nm kadar yaklaştığında iğneden elektronlar (iğne yüzeye değmediği halde) atlamaya başlarlar. Tünelleme denen bu olayda geçen akım, yani birim zamanda iğneden yüzeye akan elektron sayısı, iğneyle yüzey arası uzaklığın üstel bir fonksiyonudur. Bu fonksiyon o kadar hızlı değişir ki, iğne yüzeye 0,1 nm daha yaklaştırılsa, tünelleme akımı on kat artar. Bir geri besleme devresi akımı sabit tutmak için sürekli olarak iğneyle yüzey arasındaki mesafeyi korumaya çalışır. İğneyi 0,001 nm duyarlılıkla kontrol etmek için piezoelektrik kristaller kullanılır. Bu

malzemeler voltaj uyguladığımızda çok az miktarda uzayıp kısalma özelliğine sahiptir. Bu geribesleme devresi çalışırken biz iğneyi yüzeyde yine piezo malzemelerle tararsak, iğnenin aşağı yukarı hareketi yüzeydeki atomları izleyecektir. Çünkü atomların çevresinde elektron yoğunluğu genellikle daha fazladır. Bir bilgisayar denetiminde çalışan bu mikroskoplarda alınan atomların pozisyon bilgileri bilgisayarda işlenip, 2 ve 3 boyutta gösterilerek atomlar görünür hale getirilir.

Bu güçlü mikroskoplarla ilk defa atomları yüzeyde tek tek görüntülemek, daha sonra atomları, molekülleri yüzeyde istediğimiz gibi tek tek dizmek, tek atom üzerinde deneyler yapmak mümkün oldu. Bu önemli buluşun mucitleri oldukça kısa bir süre içinde, 1986 yılında Nobel Fizik Ödülü' nü kazandılar. TTM' lerin tek kusuru, yalnızca iletken ve yarıiletken yüzeylerde atomları görüntüleyebilmesiydi ve yalıtkanlarda çalışmıyordu [20].



Şekil 3.1. TTM Çalışma Şeması ve TTM ile Grafit Görüntüsü



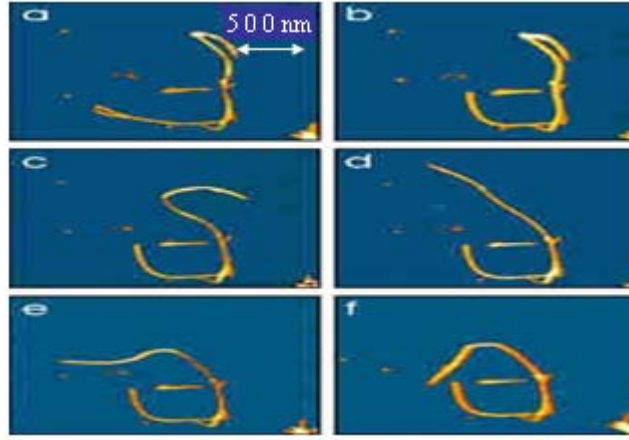
Şekil 3.2. TTM ile Farklı Ölçeklerde Karbon Nanotüp Görüntüleri.

3.1.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM)

Binnig TTM’ lerde ortaya çıkan kısıtlamayı 1986 yılında bu sefer ucunda tek atom olan iğneyle yüzey atomları arasındaki kuvveti ölçebilecek kadar duyarlı bir cihaz olan atomik kuvvet mikroskobunu (AKM) geliştirerek ortadan kaldırdı. Atomlar arası kuvvetler, kimyasal bağların oluşmasını sağlar. Eğer iki atomu birbirine yaklaştırsak (örneğin; iki oksijen atomu) birbirleri arasında bir çekim kuvveti oluşur ve bir süre sonra oksijen molekülü ortaya çıkar. Atomlararası kuvvetler hep çekici değildir. Eğer aynı oksijen molekülünü alıp, oksijen atomlarını birbirine doğru yaklaştırmaya çalışırsak, bu sefer birbirlerini itmeye başlayacaklardır. AKM’ de ölçülen kuvvetler piko-Newton ile nano-Newton düzeyindedir. Bu kadar küçük kuvvetleri ölçmek için, Hooke kanunu $F = - kx$ günümüze uyarlanarak kullanılmaktadır. Sivri iğneler çok küçük silikon yaylar üzerine mikrofabrikasyon teknolojisiyle yerleştiriliyor ve iğneyle yüzey arasındaki kuvvet nedeniyle bükülen yayın sapması, yani kuvvet, genellikle yayın arkasına odaklanan lazer ışığının sapmasının, bir fotodetektör sayesinde çok duyarlı bir şekilde ölçülmesiyle belirleniyor. Bir geribesleme devresi yine TTM’ deki gibi iğneyle yüzey arasındaki kuvveti sabit tutuyor; iğne yüzeyde taranırken ölçülen iğne hareketi, bize yüzeyin fotoğrafını atomik çözünürlüğe kadar verebiliyor.

AKM ile atomik çözünürlük şu anda yalnızca ultra yüksek vakumda elde edilebilmektedir. İlkece, atomik çözünürlük atmosferde ve sıvıda da elde edilebilir, fakat mikroskopların kuvvet çözünürlüğü henüz bu iş için tam olarak yeterli değildir. AKM’ leri sıvıda atomik çözünürlüğe ulaştığı zaman, biyolojide çok büyük bir yenilik

getirebilir; protein, DNA vb. hayatın temel yapıtaşlarını atom atom incelemek, sonra da değiştirmek belki bir gün mümkün olabilecektir [20].



Şekil 3.3. Silikon Üzerinde Belirgin Bir Şekil Oluşturabilmek İçin İşlenen Karbon Nanotüplerin AKM Görüntüleri.

3.2. Karbon Nanotüplerin Üretimi

SWNT' ler verimli ve düzenli olarak ilk kez 1996'da Rice Üniversitesi Araştırma Grubu tarafından 1200 °C ' de bir fırında karbonun lazer buharlaştırılması yöntemiyle üretilmiştir. Oluşum sırasında nanotüplerin sonlarının kapaklanmasını önlemek amacıyla kobalt-nikel katalizörü kullanıldığında %70-90 oranında karbon hedeflerin tek katmanlı nanotüplere dönüştüğü gözlenmiştir. İki adet 50 ns aralıklı atmalı lazer kullanılarak, aynı sürede daha yüksek miktarlarda nanotüp üretilir. Bu yöntem, daha homojen buharlaşma ve oluşum koşullarının kontrol edilebilmesine imkan sağlar. Nanotüpleri fırından su ile soğutmalı bakır toplayıcıya toplamak için argon gazı kullanılır.

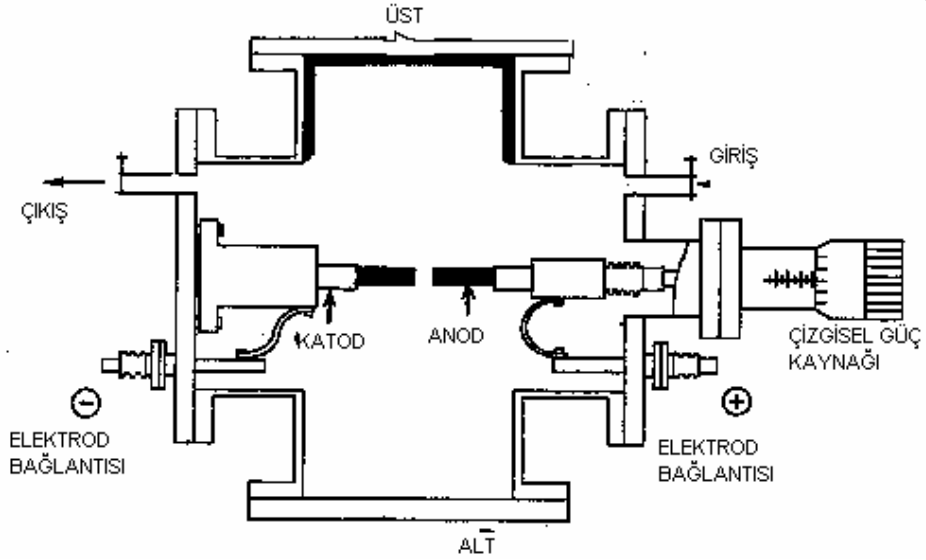
Üretilen nanotüpler hangi yöntemle üretilmiş olursa olsun TTM ile incelendiğinde 10-20 nm eninde ve 100 nm boyunda karbon iplerden oluşmuş bir yaygı gibi görünür. Aynı anda birçok ipi görüntüleyebilen X-ışını difraktometresiyle, yapılan ölçümler tek katmanlı nanotüplerin çaplarının sivri uçlu, dar dağılımlı olduğunu gösterir. Kullanılan oluşum koşullarına bağlı olarak çap dağılımı, ideal nanometri çapına (10,10) yakın olarak, "1,38+0,02", "1,38-0,02" nanometrede

yoğunlaşmıştır. Çok katmanlı nanotüpleri büyütmek için katalizör gerekmezken, tek katmanlı nanotüpler ancak katalizör ile büyütülebilir. Deneyler, çap dağılımının eni ve tepe noktasının, katalizörün kompozisyonuna, oluşum sıcaklığına ve diğer oluşum koşullarına bağlı olduğunu göstermiştir. Daha dar çap dağılımları ve daha kontrollü oluşum koşulları sağlayabilmek için halen büyük çabalar harcanmaktadır.

3.2.1. Ark Boşalımı ve Lazer Buharlaştırma Tekniği

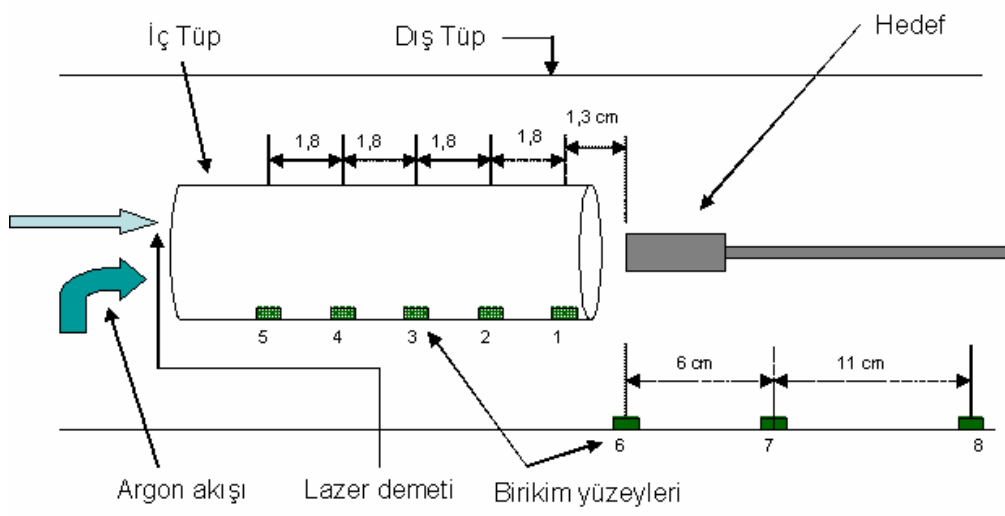
Ark boşalım işlemi karşılıklı karbon anot ve katotları arasından yüksek bir akım geçirelerek uyarılan helyum plazmasının karbon anodu buharlaştırmasını içerir [21]. Ark boşalımı hem tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) hemde yüksek kalitede çok duvarlı karbon nanotüp (MWNCT) üretmek için geliştirilen mükemmel bir yöntemdir. Bu yöntemle SWCNT üretebilmek için bir metal katalizöre ihtiyaç vardır [22]. İşlemin gerçekleşmesi için uygun şartlar 100 A, 20 V ve 2000 – 3000 °C sıcaklığı içerir. Ayrıca görüntüleme bölümü için cam kubbe yerine paslanmaz çelik vakum odası seçimi daha iyi sonuçlar vermektedir. Oda hem difüzyon pompalı bir vakum hattına, hem de bir helyum kaynağına bağlı olmalıdır. Genelde durgun bir gaz basıncı yerine 500 – 600 Torr basınçta sürekli helyum akışı tercih edilir. Elektrodlar yüksek saflıkta iki grafit çubuktan oluşur. Anod 6 mm çapında, uzun buna karşın katod çok daha kısa, 9 mm çapındadır. Katodun etkin bir şekilde su ile soğutulması iyi kalite nanotüp yapabilmek için gereklidir. Ayrıca anod da soğutulmalı ve anodun konumu oda dışından ayarlanabilir olmalıdır, böylelikle ark boşalımı sırasında sabit uzaklık korunabilir. Genelde gerilimi sabitlenmiş bir DC güç kaynağı kullanılır. Akım; çubukların çapına, aralarındaki uzaklığa, gaz basıncına göre değişir ama genelde 50-100 A civarındadır. Gerilim, basınç sabitlenince verilmelidir. Deneyin başında akım geçmemesi için çubuklar birbirine değmemelidir. Hareket ettirilebilen anod, ark olayı gerçekleşinceye kadar katoda yaklaştırılır. Sabit bir ark elde edildiğinde, çubuklar arası uzaklık 1mm yada daha az tutulmalıdır. Çubuklar genelde dakikada birkaç mm' lik bir hızla erir. Çubuk eridiğinde güç kesilmeli ve oda açılmadan önce soğutulmaya bırakılmalıdır. Buharlaştırma odasındaki helyum basıncı ürün kalitesi açısından oldukça önemlidir. 500 Torr üzerindeki basınçlarda ürün kalitesinde bir değişim olmamakla birlikte verim düşmektedir. Gaz basıncı,

metal konsantrasyonu ve akış oranı üretilen nanotüplerin verimini değiştirse bile bu işlemlerin nanotüplerin çap veya ölçü değerlerini değiştirmeyeceği ve SWCNT'lerin tipik çap dağılımının 0,7 – 2 nm arasında sınırlı kalacağı gözlenmiştir [21,22,23].

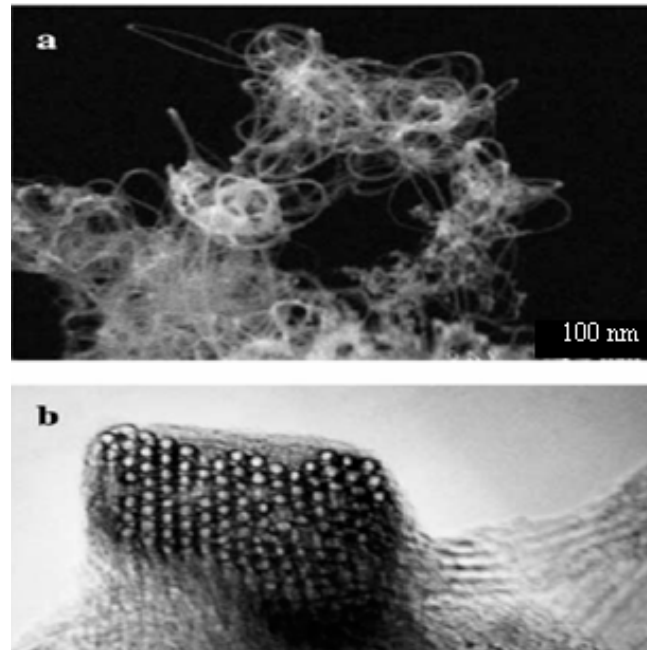


Şekil 3.4. T.W. Ebesen ve P.M. Ajayan Tarafından Geliştirilen Ark Boşalım Sentez Mekanizması.

Lazer buharlaşma yönteminde; katalizör olarak kullanılan geçiş metali (nikel veya kobalt) parçacıklarının az bir miktarı (% 1) ile karıştırılan grafit hedef bir fırın içindeki kuartz tüpe yerleştirilir. Hedef 60 hertz frekanslı bir I:Ar veya Nd:YAG lazer ışınına maruz kalır [24], grafit buharlaşır ve hedefin önünde meydana gelen şok dalgaları içinde karbon nanotüp çekirdekleri üretilir. Bu esnada oluşan buhar ve üretilmeye devam eden nanotüpler fırın tarafından yaklaşık 1200 °C' ye kadar ısıtılan reaktör boyunca 500 mTorr basıçta argon akışı tarafından taşınır. Nanotüpler, fırından akış yönünde aşağı kayarak kuartz tüpün daha soğuk duvarları üzerinde biriktirilir. Bu işlemler sonucunda katalizör parçacıklar ve kurum arasında % 70 oranında SWCNT üretimi sağlanmış olur [25,26]. Üretilen karbon nanotüpler çok saf olmakla birlikte verim oldukça düşüktür (~ 0.4 gram/saat) [24].



Şekil 3.5. Rice Üniversitesi İmkanlarıyla NASA Tarafından Geliştirilen Lazer Buharlaştırma Yöntemiyle Sentez Mekanizması.



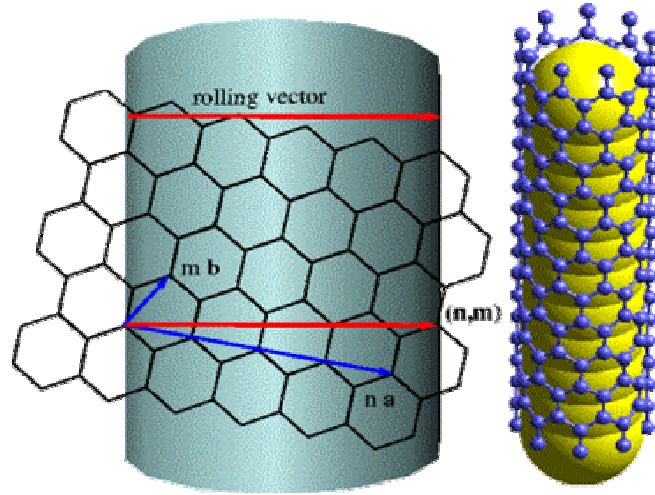
Şekil 3.6. a, b. Lazer Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen SWCNT.

3.3. Karbon Nanotüplerin Fiziksel Yapıları ve Özellikleri

Karbon nanotüpler karbon atomlarının çapı 1nm' den küçük olan silindir şeklindeki bir tüp biçiminde şekillenmesi sonucunda oluşan uzunluğu birkaç mikrondan birkaç nanometreye kadar olabilen ve sadece karbon atomlarından meydana gelen yapılardır [27].

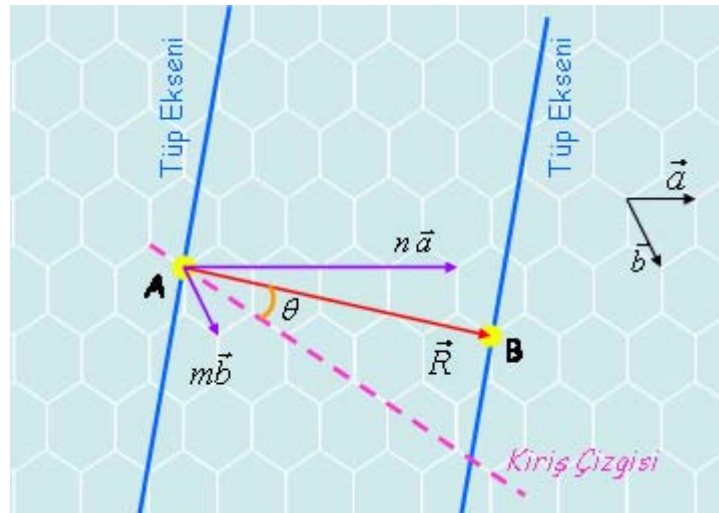
Kurşun kaleminizdeki grafit, bal peteği deseninde sıralanmış karbon atomlarının bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Peteğin katmanları birbirlerinin üzerine yığılmış durumda ve grafitin her bir katmanı, çok kararlı, güçlü ve esnek bir yapıdadır. Her bir katman, kendi başına da kararlılığını koruyabildiğinden, komşu katmanlara çok zayıf bağlarla bağlıdır. Tüm tabakaların çok güçlü ve esnek olmasına karşın, tabakaların birbirlerine bağlı olarak kolayca kayabilmelerini sağlamak amacıyla kurşun kalemde kullanılan grafit oldukça zayıftır. Karbon liflerdeki grafit katmanlarıysa, çok daha büyük ayrıca uzun ve ince spiral bir örüntüye sahipler. Bu lif uçaklarda, tenis racketlerinde, yarış bisikletlerinde ve yarış arabalarının süspansiyonları gibi yerlerde kullanılan son derece hafif, güçlü, bir o kadar da pahalı yapılar oluşturmaktadır. Ancak çok daha güçlü katmanlar oluşturmak da mümkün olabilmektedir. Petek şeklindeki örüntüyü kendi üzerinde döndürerek sardığınızı ve kenarlarını birleştirdiğinizi düşünün. Böylece bir grafit tüpü, yani karbon nanotüp meydana getirmiş olursunuz. Bu nanotüpler, bilinen en güçlü fiberlerdir. Tek bir nanotüp, birim alanda taşıyabildiği yük göz önüne alındığında, çelikten çok daha güçlüdür [27].

Karbon nanotüplerin yapısını anlamak için altıgen biçimindeki benzen halkalarından meydana gelen iki boyutlu bir grafit yaprağının bir eksen etrafında dönerek silindir şeklinde katlanması hayal etmek yardımcı olur.



Şekil 3.7. Karbon Nanotüpün Biçimlenim Şeması.

Yaprağın boyutlarına ve nasıl katlandığına bağlı olarak nanotüplerin birkaç çeşidi oluşabilir. Ayrıca grafitin doğası gereği tek veya çok katmanlı olmasına benzer şekilde nanotüpler tek veya çok duvarlı (SWNT veya MWNT) olarak da sınıflandırılabilirler.



Şekil 3.8. Karbon Nanotüpün Oluşumu ve Çeşitlenimi.

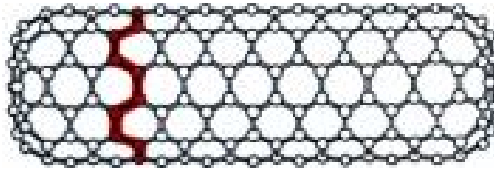
Yukarıdaki model üzerinde nanotüpün oluşmasını ve çeşitlerini anlamaya çalışalım. Mavi çizgiler tüp eksenleri olsun yani bu çizgiler boyunca şekli keser ve uçlarını silindirik şekilde birleştirirsek bir nanotüp elde etmeye başlarız. Şimdi eksenlerden birinin üzerine gelen bir karbon atomu belirleyelim (A noktası) ve bir karbon atomu ile kesiştirelim. Sonra her bir altıgenin karşısına gelen ve onları iki eşit

parçaya bölen kiriş çizgisini çizelim. Kiriş çizgisine en yakın karbon atomu ile kesişen diğer tüp eksenini boyunca bir işaret (B) belirler ve daha önce belirlediğimiz (A) ile birleştirirsek nanotüpün karakterini belirleyen bir $\vec{R}$ vektörü elde ederiz. Bu vektör boyunca grafit yaprak bir tüp şekline doğru yuvarlanır. Yuvarlama vektörü

$$\vec{R} = n\vec{a} + m\vec{b} \quad (3.1)$$

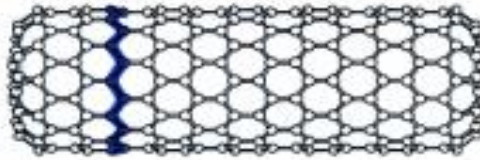
denklemini ile verilir. Denkleminde $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ grafit yaprak düzleminde bir birim hücreyi belirleyen birim vektörlerdir. n ve m ise tam katsayılarıdır. $\vec{R}$ vektörü ile kiriş çizgisi arasında kalan açığa bağlı olarak nanotüpleri sınıflandırabiliriz.

Eğer $\vec{R}$ kiriş eksenini boyunca uzanırsa $\theta = 0$ olur. Bunun anlamı $n = m$ demektir ve böyle bir yapı “kiriş karbon nanotüp” olarak isimlendirilir.



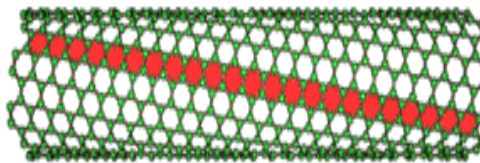
Şekil 3.9. Kiriş Karbon Nanotüp.

Eğer açı $\theta = \pi/6$ yani $m = 0$ olursa yapı “zigzag karbon nanotüp” olarak adlandırılır.



Şekil 3.10. Zigzag Karbon Nanotüp.

Açı; $0 < \theta < \pi/6$ arasında ise ki bu durumda $n \neq m$ olmaktadır. Böyle bir durumda yapı “kiral karbon nanotüp” adını alır.



Şekil 3.11. Kiral Karbon Nanotüp.

Aynı sınıflandırmayı altıgen benzen halkalarının yerleşimini temel alarak ta yapabiliriz. Bu yerleşim tüp eksenine paralel ise zigzag tüp deriz ve nanotüp yarı iletken gibi davranır. Yerleşim eksene dik olduğunda armchair tüp deriz ve nanotüp metal özellik gösterir. Eğer iki sınır arasında ise $\{(n - m) / 3 \text{ tamsayı olmalıdır.}\}$ kiral nanotüptür ve yarı metal özellikler sergiler.

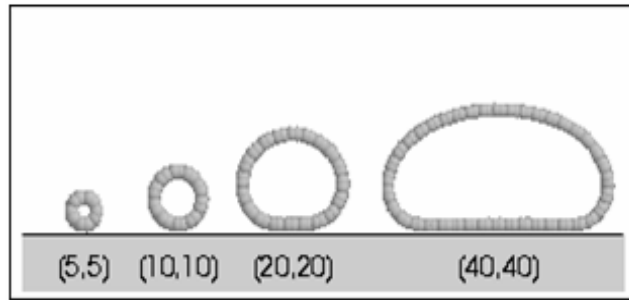
Silindirin çapı ve belirlediğimiz aç parametresi n ve m değerleri ile ilişkilidir.

$$d = 0.078 (n^2 + n.m + m^2)^{1/2} \quad (3.2)$$

Çizelge 3.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler için Bazı Tipik Çap Değerleri

n	m	çap
5 nm	5 nm	0,67 nm
10 nm	0 nm	0,78 nm
10 nm	10 nm	1,35 nm
20 nm	20 nm	2,70 nm
40 nm	40 nm	5,40 nm

Daha detaylı yapılarına bakarsak SWNT lerin ortalama çapı 1.2 nm dir. Bununla birlikte nanotüplerin boyutları değişebilir ve onlar her zaman kusursuz silindir yapısına sahip değildir. En geniş nanotüpler örneğin a(20,20) bir tüp kendi ağırlığından dolayı bükülmeye eğilimlidir [28].



Şekil 3.12. Çap Değişiminin Nanotüp Yapısı üzerindeki Etkisi.

Tüplerin özellikleri 2 faktörden dolayı dikkat çekicidir. Birincisi onları tek boyutlu bir nesne durumuna getiren boyutları, ikincisi karbonun sıra dışı özellikleri. Öklid bakış açısına göre dünyada tüm nesneler, nanotüpler dahil, 3 boyutludur. X eksenini yatay, Y eksenini düşey, Z eksenini derinlik boyutudur. Bilim adamları bunun geçersiz olduğu durumlar göstermişlerdir. Örneğin, film negatifleri. Negatifler Z eksenine sahiptirler fakat bu kullanılmaz. Tek boyutlu nanotüplerde yükseklik ve en yoktur. Bunun sonucu, elektronlar bir yörüngede hareket ederler. Malzemedeki yarıklarda, bozuk alanlarda dağılmaz ve kaybolmazlar. Bu tek boyutluluk nanotüplerin, ısıyı şu ana kadar bilinen, elmas ve bakır dahil, tüm malzemelere göre daha iyi iletmesini sağlar (SWNT : 2000W/m.K Bakır : 400W/m.K) [24]. CNT' ler evlerde ve enerji santralleri arasındaki enerjiyi iletmede eşsiz bir yol olarak kullanılmakta ve fiber optiklerde de ışığı taşımakta benzersiz özelliklere sahip yapılar olarak dikkati çekmektedirler.

Bağlamak nanotüpleri çekici kılan başka bir özellikleridir. Karbon atomları birbirine sınıksız ve karmaşık uzun zincirli sabit altıgen moleküller oluşturacak biçimde bağlanabilmekte ve bunu yaparken her bir karbon atomunun kendisine başka atomlarında bağlanmasına izin verecek şekilde boş yeri kalmaktadır. Bu özellik, tüm elementler arasında karbona özgü karakteristik bir özelliktir. Bu noktada karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu ve bağlanma enerjisi değerleri önem kazanır. C – C bağ uzunluğu 1.42 Å bağlanma enerjisi 2.5 eV dur [28]. Nanotüpler ayrılan atomun yerine başka bir atom kaydırarak kendilerini onarırlar. Silikonların hataya karşı çok hassas olmalarına karşın nanotüpler hataya karşı hoşgörülüdürler.

Karbon, aynı zamanda farklı atomların anlık birleşmesine neden olan Van der Waals kuvvetlerinin oluşmasında da kullanılır. Van der Waals kuvvetlerinin yeni bellek yongalarında (anlık hafıza çiplerinde) kullanılması düşünülmektedir. Böylece nanotüpler yeni bir alanda kullanılacaktır. Faydaları sınırsız görünmekle birlikte seri üretime geçilmenin zaman alacağı belirtilmektedir.

3.3.1. Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri

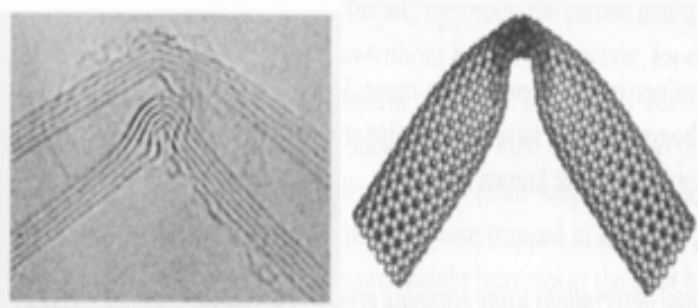
Tek bir grafit levhası yarımetaldir. Bu sahip olduğu elektriksel özellikleri nedeniyle yarıiletken ile metal arasında bir düzeyde yer aldığı anlamına gelmektedir. Grafit levha yuvarlanarak nanotüp oluşturulduğunda; daire çevresinde yalnızca karbon atomları sıralanmaz, aynı zamanda elektronların kuantum mekaniksel dalga fonksiyonları da uyumlu olarak düzenlenir. Radyal doğrultularda, elektronlar inceltilmiş tek katmanlı grafit düzlem tarafından sınırlanmıştır. Nanotübün daire çevresinde periyodik sınır şartları ortaya çıkmaktadır. Örneğin eğer bir nanotüp daire çevresinde 10 hekzagon bulunduruyorsa, 11. hekzagonal 1. ile çakışmaktadır. Silindir etrafında 2π ’ lik faz farkı ile karşılaşılır. Kuantum sınırlarından dolayı elektronlar sadece nanotüp eksenı boyunca etkili olmaktadır, böylece dalga vektörleri de bu doğrultuda belirlenmektedir. Bu basit düşünce tek boyutlu bandın dağınım bağıntısını hesaplamakta kullanılır. Dağınım bağıntısı hesapları küçük çaplı nanotüplerin $1/3$ ’ ünün metalik, geri kalanların ise çaplarına ve kiriş açlarına bağılı olarak yarıiletken olduğunu göstermiştir. Genel olarak (n,m) bir karbon nanotüp $n-m=3q$ (q tam sayı) olmak şartıyla metaliktir. Bütün kiriş nanotüpler metaliktir, zigzag nanotüplerin $1/3$ ’ü de metaliktir. Bu özellikleri dikkate alınarak gerçekleştirilen çeşitli çalışmalarda birbirine küçük farklarla benzemeyen iki nanotüp molekülü uç uca birleştirilmiş , birleşme noktasının diyod adı verilen bir elektrik devresi gibi işlev gördüğü tesbit edilmiştir. Diyodlar devrelerde genellikle alternatif akımı, doğru akıma çevirmekte kullanılır ve doğrultucuların temelini oluşturur.

Elektriksel özelliklerin nanotübün çapına ve kirişine kuvvetli biçimde bağılı olması nedeniyle teorik tahminlerin doğruluğunu test etmek için yapılan deneyler güçlükle gerçekleştirilmiştir. Yapılar üstünde elektronik ve optik nano ölçekte ölçümler yapmanın zorluklarının yanı sıra, nanotübün simetrisi ile ilgili bilgilerin (n ve m değerleri) tahminini yapmakta oldukça önemlidir. Bu zorluklara rağmen bir elektrik alan uygulayarak nanotüplerin bulundukları ortamdaki yönelimlerini belirlemeyi amaçlayan deneysel çalışmaların öncülüğünde, nanotüplerin elektriksel özellikleri hakkında temel teorik tahminler doğrulanmaktadır [23].

3.3.2. Karbon Nanotüplerin Mekaniksel Özellikleri

Mekaniksel anlamda grafit ve karbon fiberlerine benzer olarak, nanotüplerin çok sağlam ve yüksek elastikiyet modülüne sahip olmaları beklenmektedir. Ayrıca tek duvarlı karbon nanotüplerin, tıpkı uzay teknolojisi uygulamalarında kullanılan karbon fiberi gibi, çok sağlam ve esneme altında kırılmaya karşı dayanıklı olması beklenmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar CNT'lerin pek çok mekanik özelliklerini doğrulanmaktadır. North Caroline Üniversitesinden Jerzy Bernhole ve meslektaşlarının hesaplarına göre bir nanotüp kırılmadan yüksek oranda uzayabilmektedir (yüksek en - boy oranı: uzunluk $\sim 1 \mu\text{m}$, $\text{çap} \sim 1 \text{ nm} - 50 \text{ nm}$) [24].

Karbon fiberlerinin aksine, tek duvarlı karbon nanotüpler dikkate değer oranda esnektir. Burkulabilir, düzleştirilebilir, küçük daireler şeklinde kıvrılabilir. Yada başka çeşitli esnetmeler sonucunda kırılmadan kalabilir. Dahası Bernhole ve meslektaşları, nanotüp üzerindeki etki çekildiği zaman eski orijinal şeklini aldığını gözlemlemişlerdir. Baskı altında kolayca kırılan karbon fiberlerinin aksine, karbon nanotüpler etki uygulandığında elastikiyeti sağlayan tek benzersiz yapıyı oluşturmaktadırlar [23]. Tek duvarlı nanotüpler, fiziksel eğme ve bükmeye karşı inanılmaz derecede dayanıklıdır. 120 derecelik açıyla eğilmekte sonra hasarsız olarak eski durumuna gelmektedirler. Bunlar aynı zamanda uzundurlar. Araştırmacılar 4 mikron uzunluğunda hatasız nanotüpler üretebilmişlerdir. Bu da ortalama bir silikon yongasının uzunluğunun yaklaşık 40 katıdır. Bazı küçük kusurları olana nanotüplerin uzunluğu 120 mikrona çıkabilmektedir.



Şekil 3.13. Karbon Nanotüplerin Kırılmadan Eğilebilmesi.

Bunun yanı sıra karbon nanotüpler sıradışı mekaniksel özelliklerde sergiler mesela elastikiyet modülü 1 tera paskalın üzerindedir ve eksen boyunca nanotüp bir elmas kadar serttir. Tahmini gerilim kuvveti 200 Gpa civarındadır bu değer çelikten çok çok daha fazladır.

Sonuç olarak nanotüpler sadece karbon fiberlerinin avantajlarına sahip olmayıp, aynı zamanda çok daha esnek ve basınç altında kırılmaya dayanıklıdır. Elastikiyet modülü CNT' lerin silindir şeklindeki yapılarına ve boyutlarına bağlıdır. Örneğin; (10,0) ve (6,6) için elde edilen 1,22 T Pa' dan, onlara göre daha kalın olan (20,0) için elde edilen 1,26 T Pa' a yükseldiği gözlenmiştir [29].

Çizelge 3.2. Bazı Materyallerin Elastikiyet Modülleri.

Malzeme	Elastik Modül (G Pa)
Elmas	1000
Silikon	107
Demir	196
Düşük Alaşımlı Çelik	200-207
Naylon	3-3.4
Silikon Karbür (SiC)	450
Karbon Nanotüpler	1000 (SWNT) – 1250 (MWNT)

4. KARBON NANOTÜPLERİN SIVI KRİSTALLERDE YÖNLENİMİ

Karbon nanotüp malzemeler çeşitli teknolojik avantajlar sağlayan sıra dışı özellikleriyle dikkat çekmektedir [1,30]. Tüp boyunca gösterdikleri yüksek mekanik dayanıklılığın yanı sıra, aynı zamanda esnektirler. Ayrıca tüp boyunca iletken tüpe dik doğrultuda yalıtıkcıdır. Nanometre mertebesinde çapa sahip olmalarına rağmen boyları mikrometre mertebelerinde olabilmektedir. Dolayısıyla karbon nanotüpler geleceğin cihazlarındaki minyatürleştirme çalışmaları için potansiyel malzeme konumundadır. Nanotüpler hemen hemen tüm uygulamalarında seçilen bir doğrultu boyunca homojen olarak yönlendirilmeye ihtiyaç duymaktadırlar. Son yıllarda bu konuda sadece sınırlı yol kat edilmiş olup çubuk şekilli SK'lerin nanotüp yönlendirilmesinde kullanılmasının önemli getirilerinin olacağı düşünülmektedir [13, 31].

Nematik SK'ler uzun moleküler eksenleri boyunca yönlenimsel düzen sergilemektedirler. Moleküllerin istatistiksel yönlenme doğrultusu “direktör” olarak isimlendirilmektedir. SK'ler gerek teknolojik uygulamalarında gerekse araştırma deneylerinde aynı anda iletken ve geçirgen olan İndiyum Tin Oksit (ITO) kaplanmış cam elektrotların arasına sıkıştırılmakta böylelikle moleküllere hem elektrik alan uygulanabilmekte hem de moleküllerin ışıkla yani optik alanla etkileşmesi sağlanabilmektedir. SK hücrelerde iki temel yönlenme söz konusudur. Birinde moleküller hücre çeperlerine paraleldir bu geometri “planar” olarak isimlendirilmekte, moleküllerin hücre çeperlerine dik olduğu yönlenme geometrisi ise “homeotropic” yönlenme olarak bilinmektedir.

Yapılan deneysel çalışma SK-Karbon Nanotüp karışımlarında, karbon nanotüplerin de SK'in direktör eksenini boyunca yönlendirilerek düzenli bir yönlenme yapısı sergilediğini voltaj uygulamalı elektriksel parametre ölçümlerini kullanarak açıklamayı amaçlamaktadır. Elektrik alan altında gerçekleştirilen iletkenlik, empedans ve kapasitans ölçümleri vasıtasıyla SK'lerin sadece kendilerini değil karbon nanotüpleri de yönlendirdikleri gözlemlenmiştir.

5. DENEY

Deneyde 50 μm kalınlığında saf E7 sıvı kristal ile 15 μm , 25 μm ve 50 μm kalınlıklarında karbon nanotüp katkılanmış E7 sıvı kristal numuneler kullanılmıştır. Numuneler üzerinde 2 khz sabit frekansta voltaja bağlı iletkenlik, empedans ve kapasitans ölçümleri yapılarak saflığa ve kalınlığa göre elektriksel özellikleri yöneltimsel açıdan değerlendirilmiştir. Ayrıca aynı numuneler üzerinde 0 - 10 V arası voltaj değerleri için ayrı ayrı frekans taraması yapılarak frekansa bağlı iletkenlik, empedans, kapasitans ölçümleri yapılmış ve elde edilen kapasitans değerleri kullanılarak numunelerin dielektrik sabitleri hesaplanmıştır. Ölçümler Empedans Analizör cihazı ile yapılmış olup grafik çizimleri için Origin 7.0, hesaplamalar için ise Matlap 5.0 programı kullanılmıştır.

5.1. Numunenin Hazırlanması

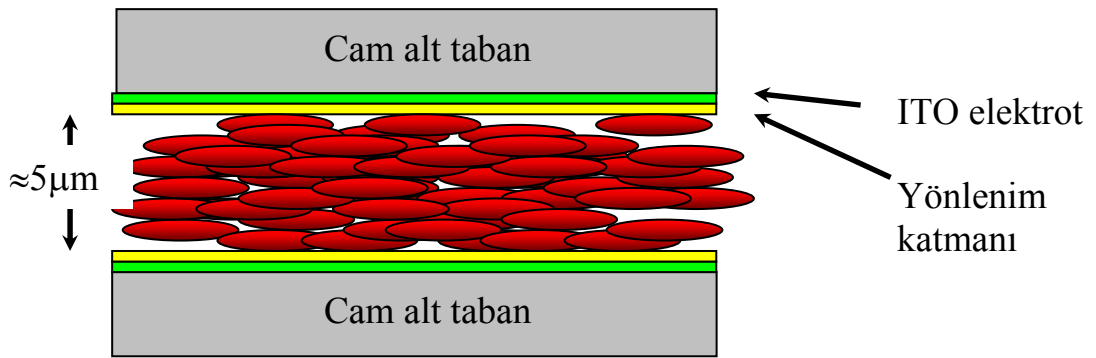
Sıvı kristal konusunda yaptığımız çalışmalar öncelikle sıvı kristal veya hibrit yapının içine konulup ölçümü alınacak hücrenin hazırlanması ile başlar. Moleküler yönelim için elektrik alan uygulanacağından hücrenin yapılacağı camlar ITO kaplıdır. ITO kaplı camlar kullanılacak boyutlara göre 1x2 cm boyutlarında kesildikten sonra yüzey kirliliğinin alınması için temizleme işlemine tabi tutulur. Temizleme safhaları aşağıda verilmiştir.

1. Sıcak sabunlu su ile yıkanması.
2. Saf su ile yıkanması.
3. Sıcak ve kuru hava ile neminin alınması.

Hücre içindeki moleküllerin yöneliminin sağlanabilmesi için cam plakaların ITO kaplı yüzeylerinin PA(Polivinil Alkol) ile kaplanması gerekir. Bu işlem için ilk önce 0.4 gr PA 25 gr saf su içinde çözülür. Çözülme işlemi 3 saat kadar sürmektedir. Çözelti hazırlandıktan sonra saflaştırmak için 1 μ gözenekli filtre ile süzülür.

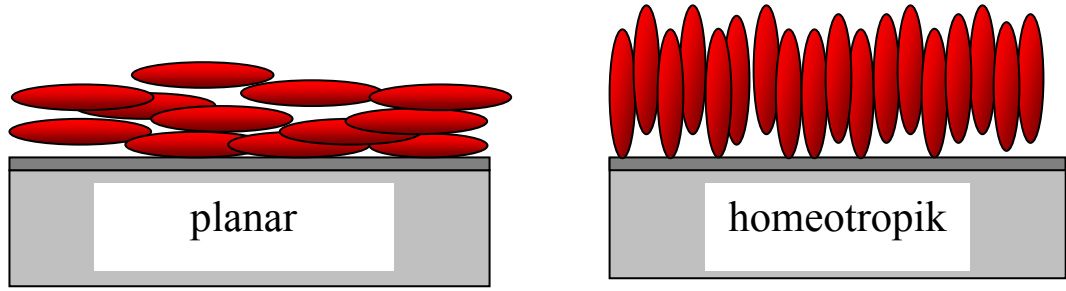
Cam plakaların kaplama işleminde döndürme tekniği kullanılır. Kaplama işleminde Speciality Coating Systems Inc. firmasına ait Model P6700 kaplama cihazı kullanılıyor. Kaplama işleminde cihazın devir sayıları sırası ile 800 devir/dak 10 sn, 2000 devir/dak 10 sn, 3000 devir/dak 10 sn olarak ayarlanmıştır. Kaplama işleminden sonra camlar kuru ve temiz bir ortamda 1 saat boyunca kurumaya bırakılır. ITO'lu yüzeyleri PA kaplı cam plakaların yüzeyinde sıvı kristal moleküllerin girip belirli bir moleküler yönlenme sağlanabilmesi için yüzey üzerinde birtakım mekanik işleme ihtiyaç vardır. Bu yüzey etkinlik işlemi sürtme işlemi olarak da adlandırılabilir. Bu işlem sırasında cam plakaların kaplı yüzeyleri lifli bir kadife kumaşa aynı doğrultuda 2-3 kez ve sabit bir kuvvet ile sürtülür. Böylelikle PA kaplı camlar üzerinde mikro kanallar açılmış olur. Hücre yapımı araya bariyer olarak konulan belli bir kalınlıktaki dielektrik filmin epoxy ile yapıştırılmasıyla son bulur.

Bu kalınlık ölçümler sırasında tercihe bağlı olarak değiştirilebilir. Biz çalışmalarımızda daha çok 5, 10, 15 mikrometrelik “mylar” adı verilen bariyerler kullanıyoruz. Yukarda anlatılanlar “planar” hücreler için geçerli olup “homoetropik” hücrelerde yukarıda bahsedilen yüzey etkinlik işlemleri uygulanmayıp, ITO kaplı cam üzerine PVA yerine “lecitin” kaplama yapılması yeterli olmaktadır.



Şekil 5.1. Standart Sıvı Kristal hücre.

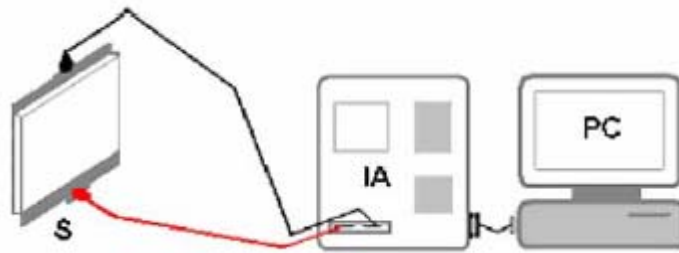
SK moleküllerin hücre içerisindeki yönlenimi “planar” ve “homeotropik” olmak üzere iki farklı geometride olabilir.



Şekil 5.2. Sıvı Kristal moleküllerin hücre içerisindeki muhtemel yönelimleri.

Biz çalışmalarımızda “planar” yönelimli hücreleri hazırlayıp kullanmaktayız. Çalışmada kullanılacak SK ve CNT den oluşan hibrit yapı yüzde oranıyla karıştırılır. Bu çalışmada kullanılan SK E7 Merck firmasından temin edilmiştir ve beş sıvı kristalin (51% K15, 25% K21, 16% M24, 8% T15) değişik oranlarda karıştırılmasıyla elde edilir. Elektriksel özellikleri araştırılan SWNT %0,05 ile E7 %99,5 oranında tüp içinde 60 dakika boyunca oda sıcaklığında ultrasonik karıştırıcı ile birbirine karışmak üzere muameleye tutulur. Elde edilen hibrit yapı incelenmek üzere daha önceden hazırlanan ve kalınlığı belli olan sıvı kristal hücre içine konulur.

5.2. Deney Düzeneyi



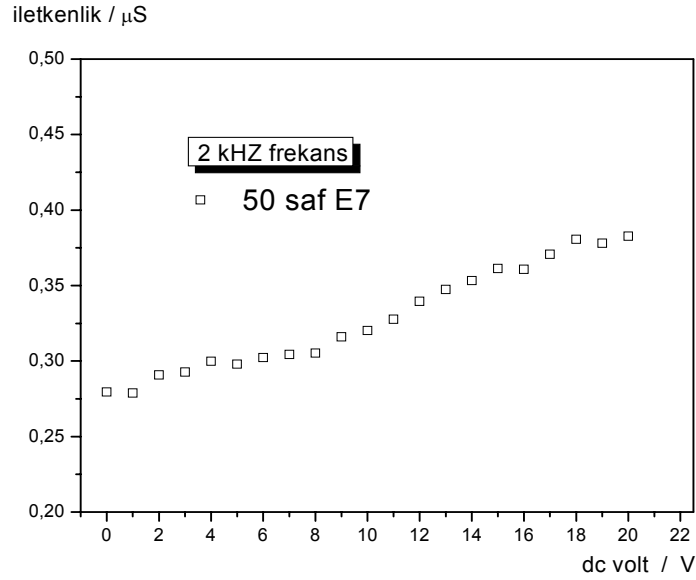
Şekil 5.3. Cihazların Bağlantı Şeması.

IA : Empedans Analizör

S : Kullanılan Numune

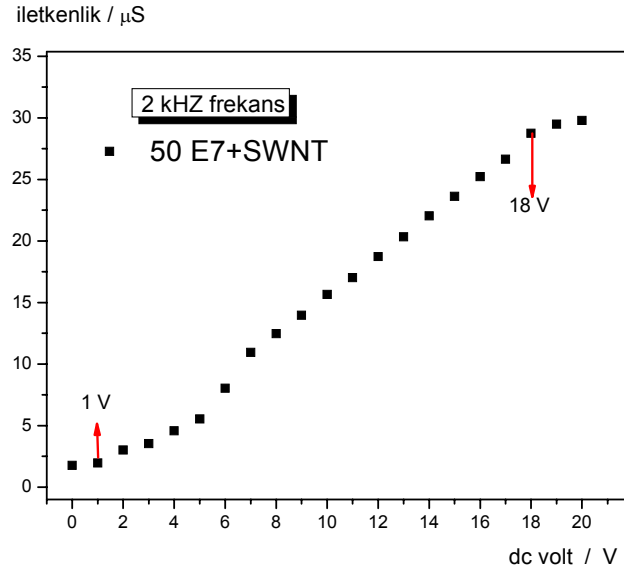
PC : Bilgisayar

6. ÖLÇÜM SONUÇLARI ve TARTIŞMA



Şekil 6.1. 50 µm saf E7 ile için 2 kHz sabit frekansta voltaja bağlı iletkenlik değişim grafiği.

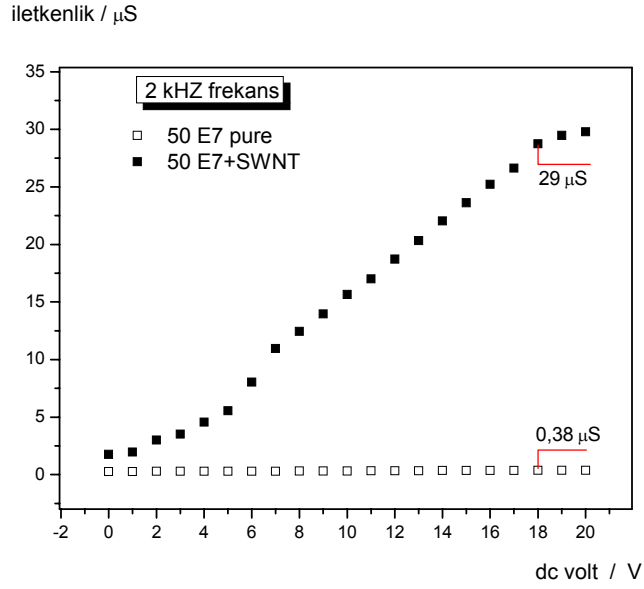
Şekil 6.1.' de başlangıçta planar yönlenime sahip olarak oluşturduğumuz saf SK hücrelerin voltaj uygulanması nedeniyle iletkenliklerinde küçük bir değişim olduğu görülmektedir. Buda ancak moleküllerin uygulanan alan boyunca yönelmesi ile mümkün olabilmektedir.



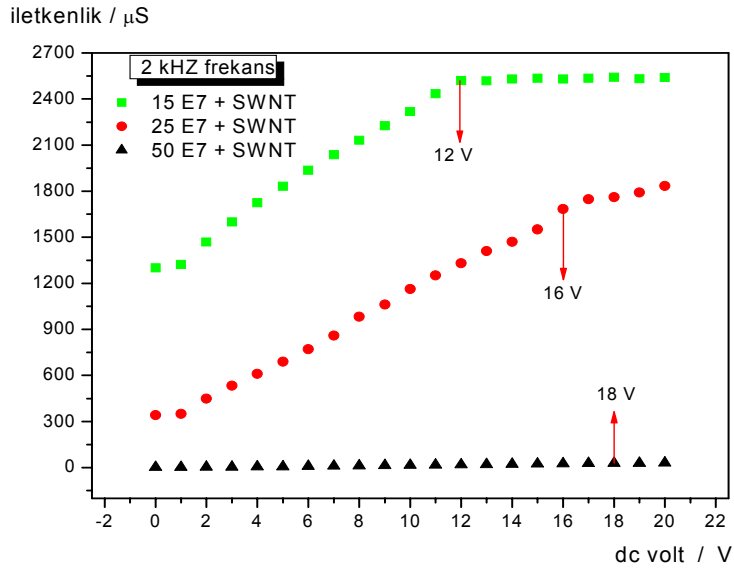
Şekil 6.2. 50 μm E7 SWNT için 2 kHz sabit frekansta voltaja bağlı iletkenlik değişim grafiği.

Şekil 6.2.' de karbon nanotüp katkılanırılmış 50 μm kalınlığındaki hücrelerin ilk iletkenlik değeriinde saf numuneye göre bir artış olduğu görülmektedir (saf E7 : 0,28 μS , SWNT E7 : 1,80 μS). Saf maddeler içine yapılan katkıların iletkenliği artırması beklenen sonuçtur. İletkenliğin az miktarda artmasından yola çıkarak enine yalıtkan olan karbon nanotüplerin bir kısmının öncelikle SK doğrultu vektörü boyunca yönlendikleri sonucuna ulaşabiliriz. Ayrıca SWNT katkılanırılmış 50 μm kalınlığındaki SK hücrelerin voltaj uygulanmasını takiben 1volt civarındaki eşik voltaj değeri geçildikten sonra artan voltaj değerleri için iletkenliğinin güçlü bir biçimde arttığı dikkati çekmektedir. Bu bize bir alan etkisinde yönelme eğiliminde olan SK moleküllerin çeperlerden moleküllere elektrik alan uygulanmasını takiben belli bir eşik voltajının sonrasında (Freedericksz-etkisi) uygulanan alan yönünde hücre çeperlerine dik olacak şekilde yönlenmekte olduğunu, karbon nanotüp molekülleri ile aralarında olan elastik etkileşmeler vasıtasıyla karbon nanotüplerinde SK'in uzun moleküler eksenı boyunca yönlenecek şekilde zorlandığı ve numunenin iletkenliğinde kayda değer bir artışı beraberinde getirdiği sonucunu verir. Çünkü artık moleküller çeperlere diktir ve karbon nanotüpler boyunca iletkenlik yüksektir (homeotropik düzen durumu).

Homeotropik düzene geçiş voltaj değeri (18 V) incelendiğinde karbon nanotüp katkılandırılmış numunenin iletkenliğinin saf numuneye göre yaklaşık 80 kat arttığı görülmektedir.



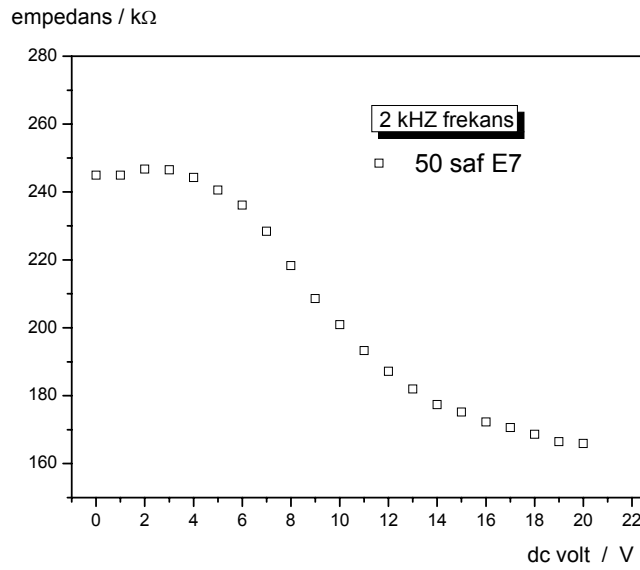
Şekil 6.3. 50 μm saf E7 ile 50 μm SWNT E7 için 2 kHz sabit frekansta voltaja bağlı karşılaştırmalı iletkenlik değişim grafiği.



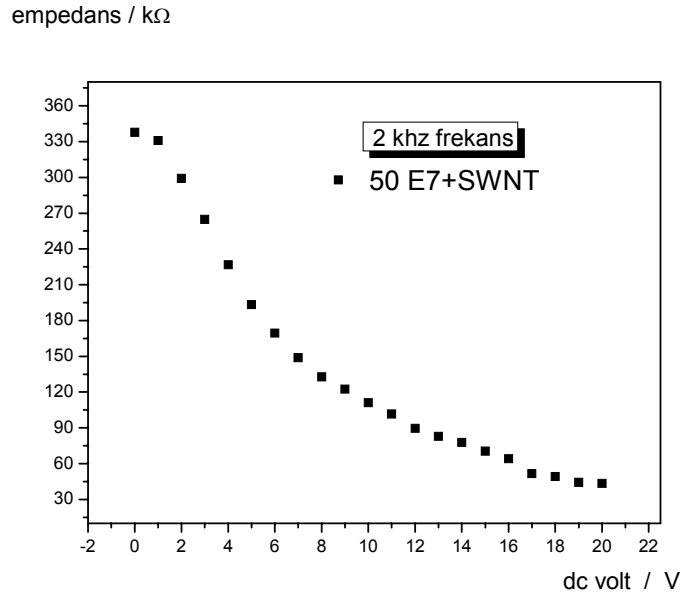
Şekil 6.4. Üç farklı kalınlıktaki SWNT E7 numunesi için 2 khz sabit frekansta voltaja bağlı karşılaştırmalı iletkenlik değişim grafiği.

Şekil 6.4. de farklı kalınlıklardaki numunelerde kalınlığın azaltılması ilk iletkenlik değerlerinde önemli bir artış meydana getirmektedir. Numunelerde aynı eşik voltaj değerlerinde (1 volt) Freedericksz etkisi gözlenmesine karşın homeotropik düzene geçiş daha ince numunelerde daha yakın voltaj değerlerinde gerçekleşmiştir (15 μm için 12 volt, 25 μm için 16 volt, 50 μm için 18 volt). Buradan yola çıkarak kalınlığı az olan numunelerin homeotropik düzene yönelimlerinin daha hızlı gerçekleştiği sonucuna varabiliriz. Düşük voltaj kullanılması gereken uygulamalarda kalınlığı az ve iletkenliği yüksek karbon nanotüp katkılıdırılmış sıvı kristal numunelerin kullanılmasının daha iyi neticeler vereceği elde edilen bilgilerden anlaşılmaktadır.

Benzer yorumlar diğer elektriksel büyüklüklerin karşılaştırmalı grafiklerinden elde edilen bilgilere göre de yapılabilir. Örneğin; empedans için iletkenlikle olan ters orantılı ilişkisinden dolayı yukarıdaki yorumların tersinin olacağı düşünülebilir.



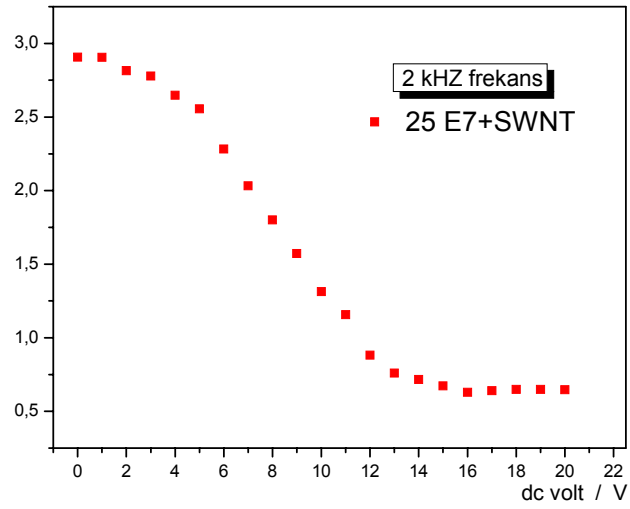
Şekil 6.5. 50 μm saf E7 için 2 khz sabit frekansta empedansın voltaja göre değişim grafiği.



Şekil 6.6. 50 µm E7 SWNT için 2 khz sabit frekansta empedansın voltaja göre değişim grafiği.

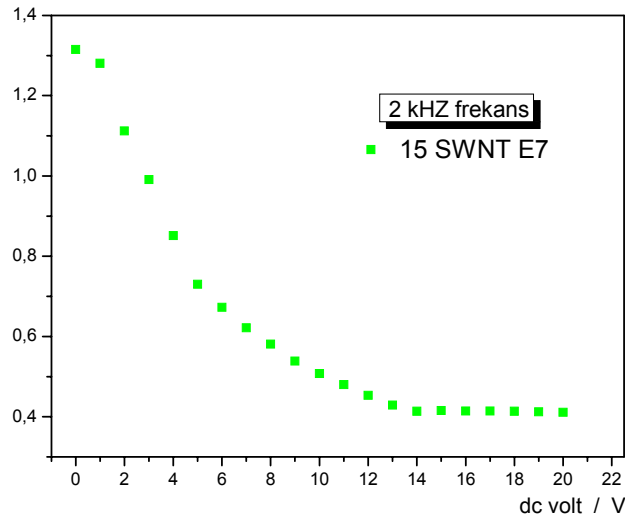
Şekil 6.5 ve 6.6 incelendiğinde karbon nanotüp katkılanmış 50 µm kalınlığındaki hücrenin aynı kalınlıktaki saf hücreye göre ilk empedans değerinin bir miktar yüksek olduğu ancak voltaj uygulandığında saf SK numunenin değerlerine göre daha keskin bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu belirgin değişme sonucunda SK moleküllerin alan boyunca düzenlenirken karbon nanotüp moleküllerini de yönlendirdikleri söylenebilir.

empedans / $k\Omega$



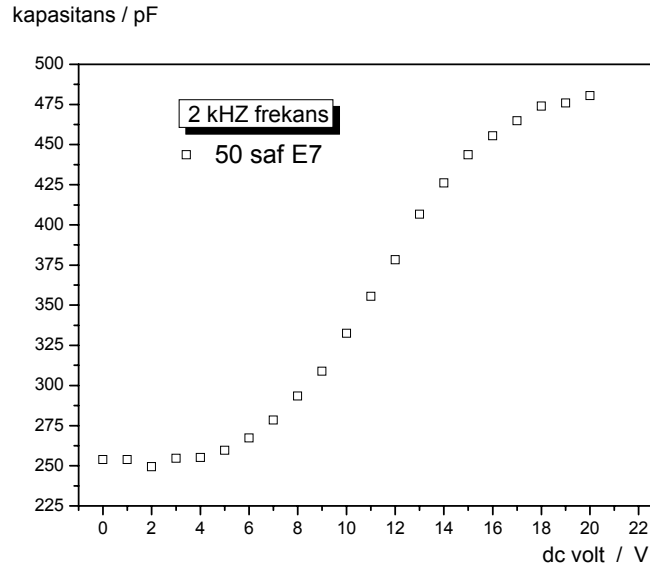
Şekil 6.7. 25 μm E7 SWNT için 2 khz sabit frekansta empedansın voltaja göre değişim grafiği.

empedans / $k\Omega$



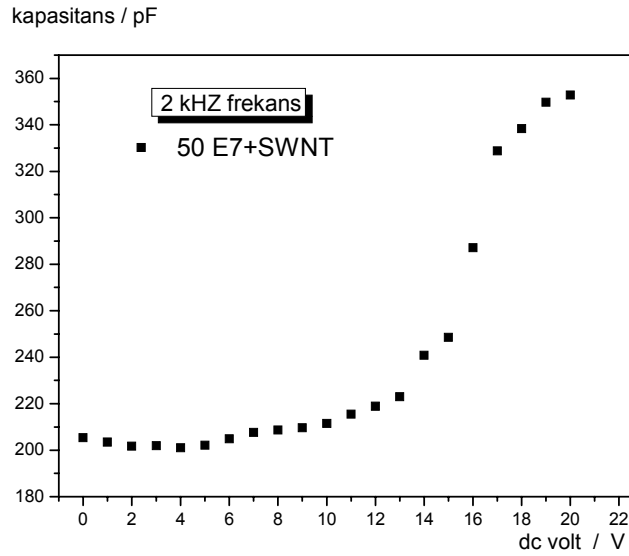
Şekil 6.8. 15 μm E7 SWNT için 2 khz sabit frekansta empedansın voltaja göre değişim grafiği.

Şekil 6.6 , 6.7 ve 6.8 karşılaştırılarak incelendiğinde empedans değerlerinin hücre kalınlığının azalması ile birlikte önemli ölçüde azaldığı dikkati çekmektedir. Ayrıca voltaj uygulandığında her numune için empedans değerleri keskin azalmalar göstermekte buna bağlı olarak karbon nanotüp moleküllerinin SK molekülleri etkisiyle yönlendiği söylenebilmektedir. Moleküllerin hücre çeperlerine dik yönlendiği eşik voltaj değerleri incelendiğinde kalınlığı az olan numunelerin daha düşük voltaj değerlerinde homeotropik düzene geçtikleri görülmektedir. Buna bağlı olarak empedans değeri düşük ve hücre kalınlığı az olan numunelerin düşük voltaj gerektiren uygulamalarda kullanılmasının daha iyi sonuçlar vereceği düşünülebilir.



Şekil 6.9. 50 µm saf E7 için 2 khz sabit frekansta kapasitansın voltaja göre değişim grafiği.

Şekil 6.9 incelendiğinde voltaj uygulanması ile birlikte bir eşik değerden sonra SK moleküllerin alan boyunca yönelmeye başladıkları görülmektedir.



Şekil 6.10. 50 μm SWNT E7 için 2 khz sabit frekansta kapasitansın voltaja göre değişim grafiği.

6.10' da verilen 50 μm kalınlığındaki karbon nanotüp katkılandırılmış numunelerin voltaja göre kapasitans grafikleri incelendiğinde, saf E7 için çizilen grafikten SK moleküllerin alan boyunca yönlendikleri bilgisi elde edilebilmekte olmasına karşın karbon nanotüp katkılandırılmış numune için elde edilen değerler saf E7 değerlerine çok yakın olması nedeniyle bu grafikten SK moleküllerin karbon nanotüp moleküllerini yönlendirdikleri sonucuna ulaşılamamaktadır.

Yapılan çalışmanın ikinci aşamasında aynı numuneler üzerinde 0 – 10 volt arası voltaj değerleri için 100 kHz – 15 MHz aralığında frekans taraması yapılarak frekansa bağlı iletkenlik , empedans ve kapasitans ölçümleri elde edilmiştir. Kapasitans değerleri kullanılarak kompleks dielektrik sabitinin reel bileşeni aşağıdaki denklem ve parametreler yardımıyla hesaplanmıştır.

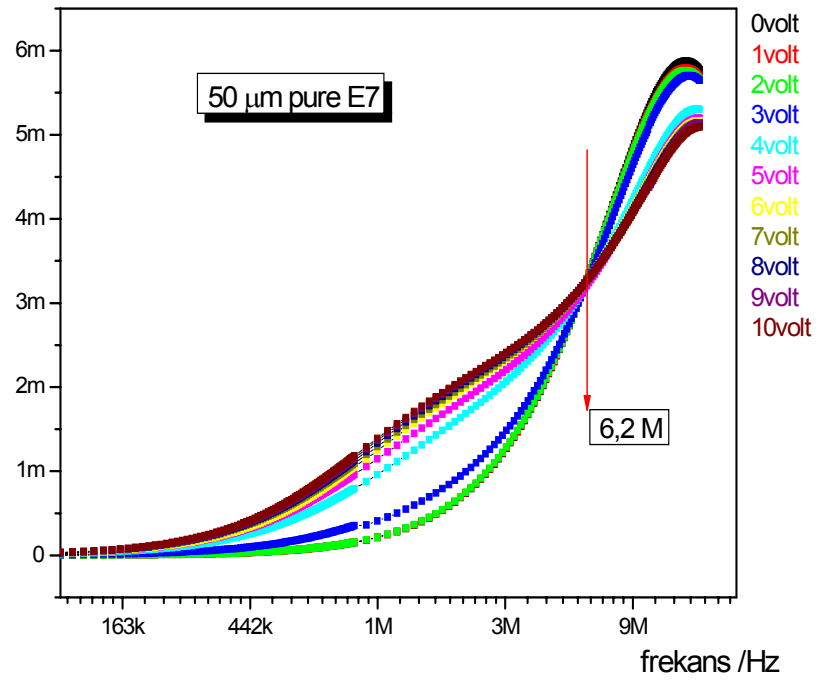
d (hücre kalınlığı) : 15, 25, 50 μm

$$\varepsilon' = \frac{dC}{\varepsilon_0 A}$$

A (yüzey alanı) : 1x2 cm^2

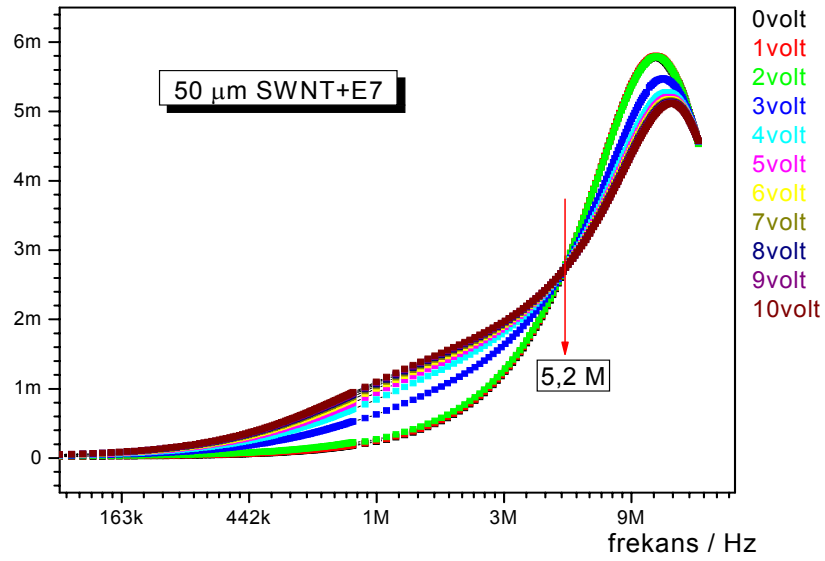
ε_0 (boşluğun dielektrik sabiti) : $8,85 \times 10^{-12}$ F/m

iletkenlik / S

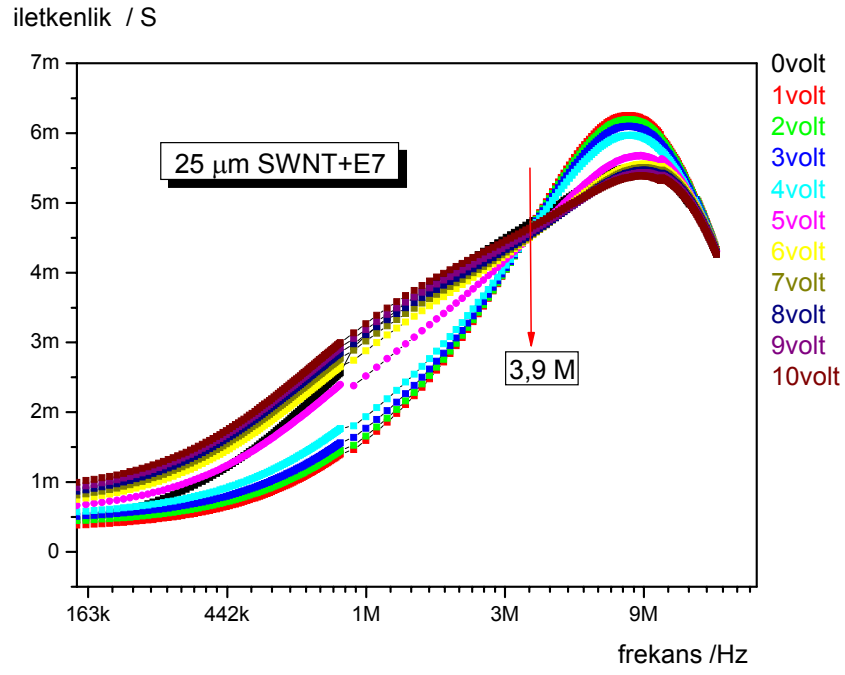


Şekil 6.11. 50 μm saf E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı iletkenlik grafiği.

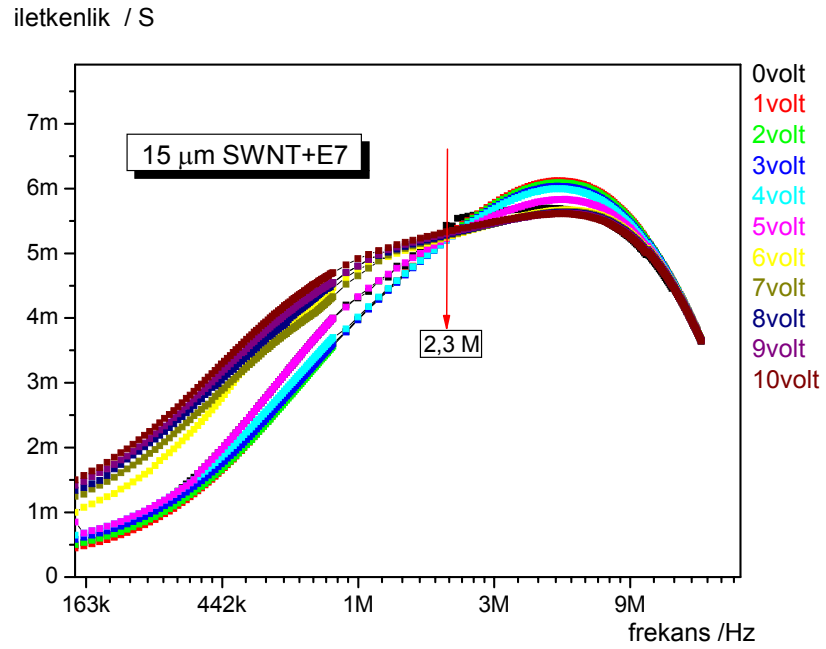
iletkenlik / S



Şekil 6.12. 50 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı iletkenlik grafiği.

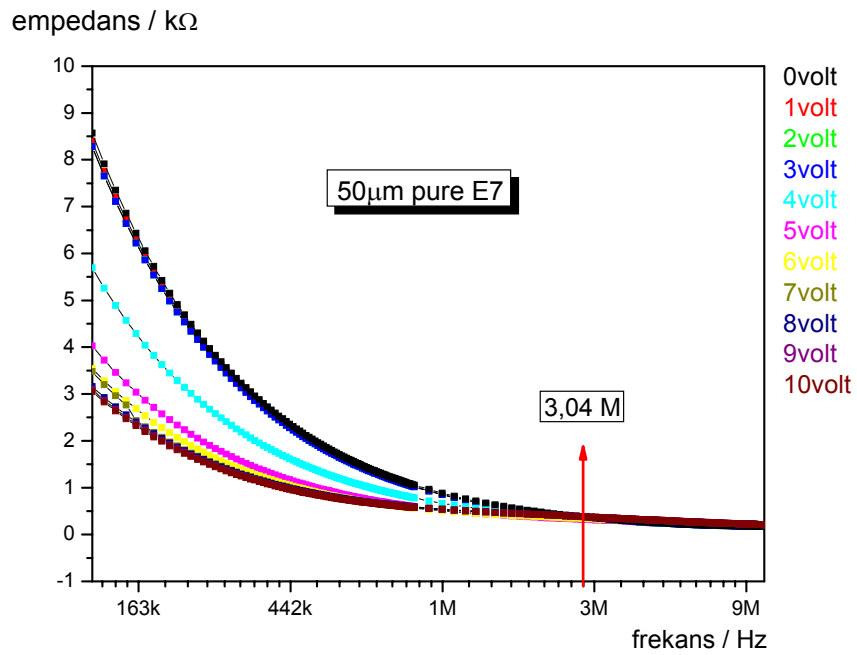


Şekil 6.13. 25 μ m SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı iletkenlik grafiği.

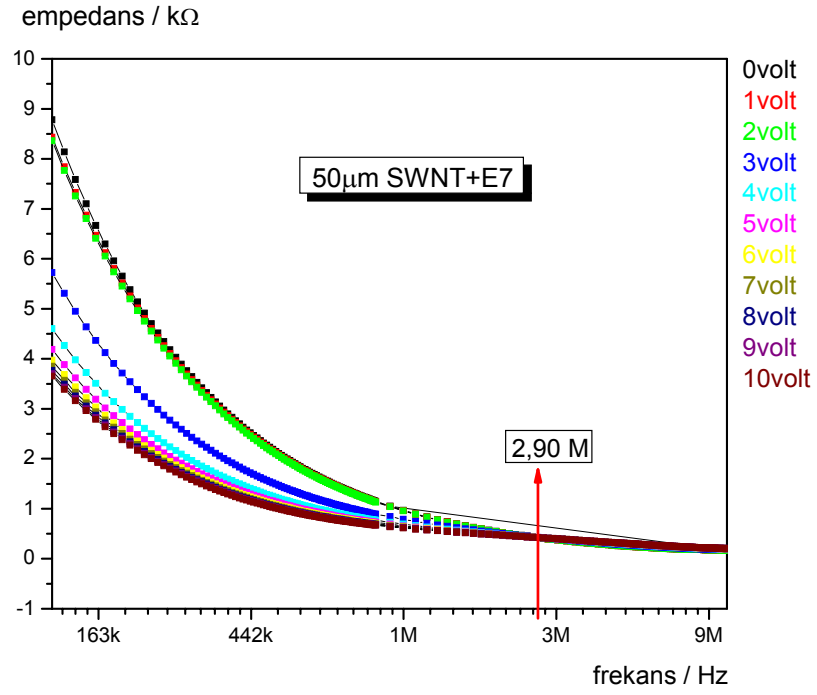


Şekil 6.14. 15 μ m SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı iletkenlik grafiği.

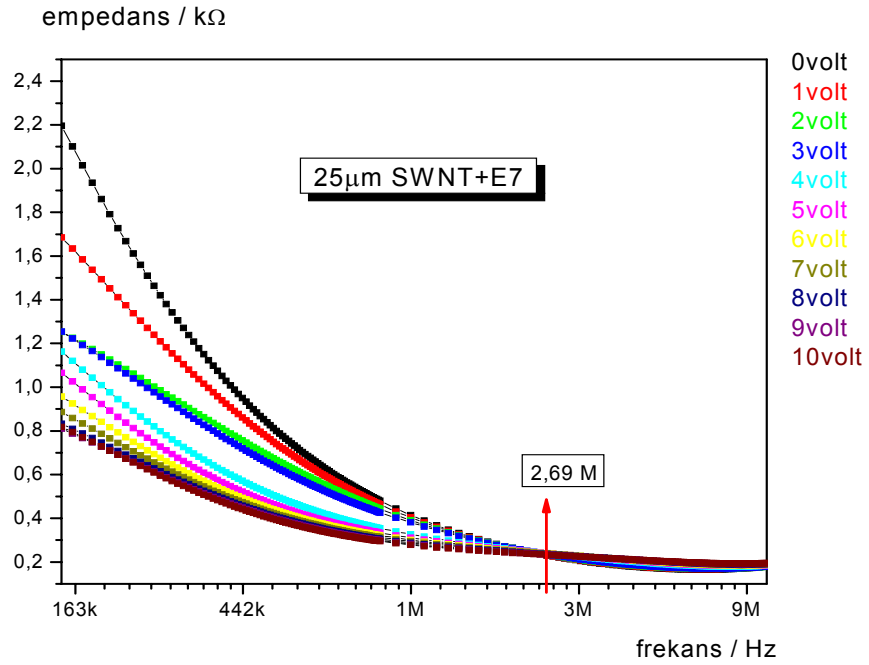
Voltaj uygulamalı frekansa bağlı iletkenlik grafikleri incelendiğinde, iletkenlik değerlerinin belirli bir kritik frekans değerine kadar artan voltaj değerleri ile arttığı görülmektedir. İletkenliğin artışı yük taşıyıcıların varlığına işaret etmektedir. Bu yük taşıyıcılar onların eşlenik yapıları nedeniyle moleküllerin yeniden düzenlenmesinin zincirleme bir reaksiyonuna neden olurlar. Bu ifade SK molekülleri etkisiyle karbon nanotüp moleküllerinin yeniden yönlenmesi şeklinde de söylenebilir. Ayrıca hücre kalınlığının azalması ile kritik frekans değerinin düştüğü görülmektedir.



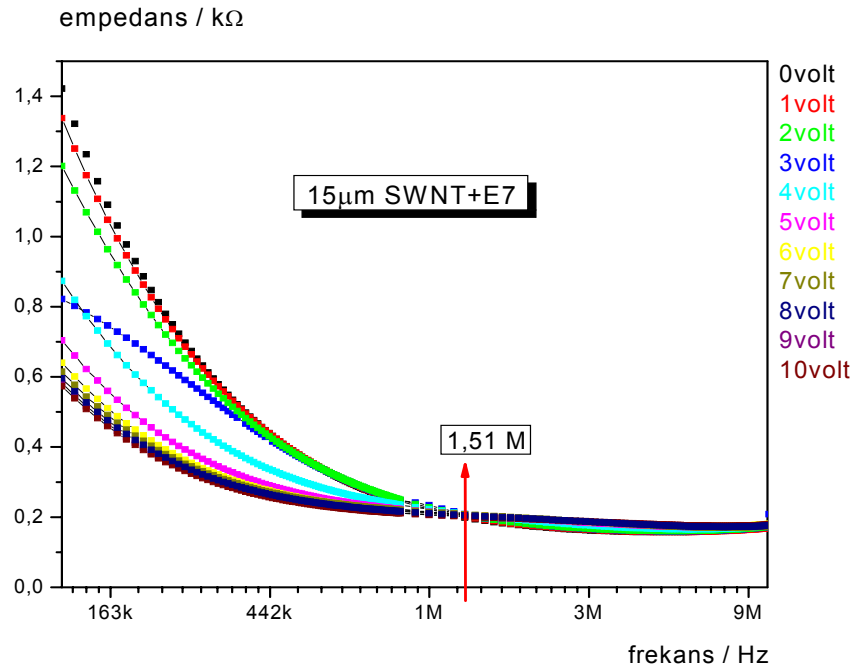
Şekil 6.15. 50 μ m saf E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı empedans grafiği.



Şekil 6.16. 50 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı empedans grafiği.

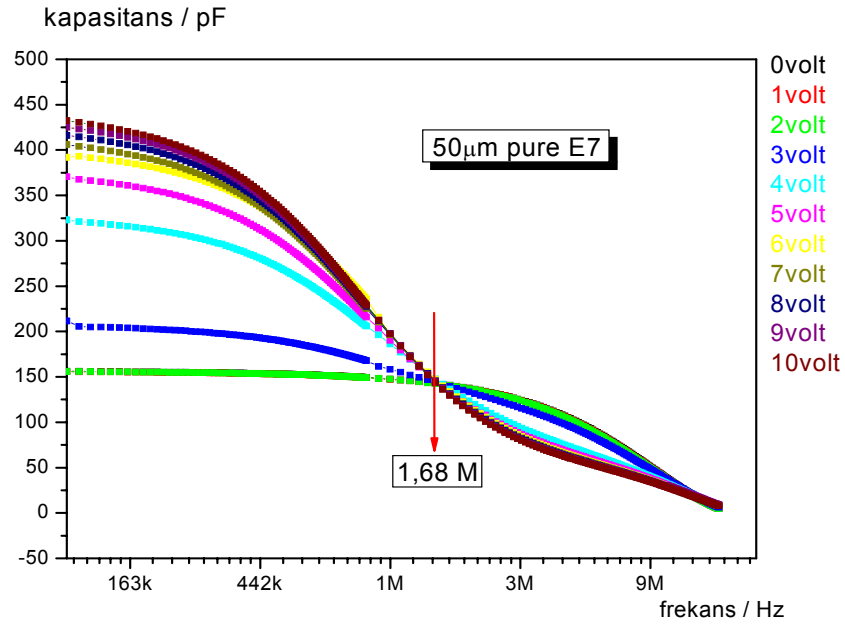


Şekil 6.17. 25 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı empedans grafiği.

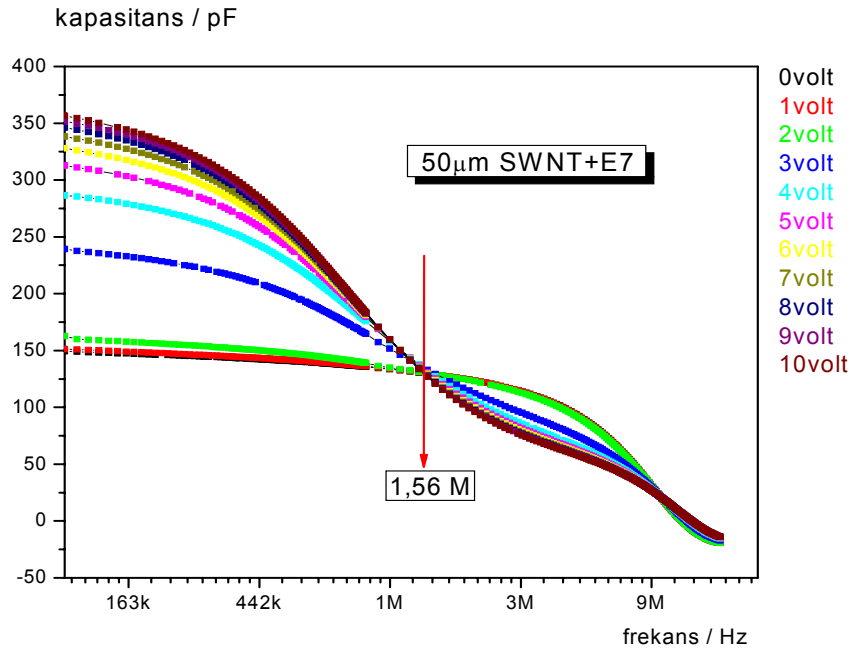


Şekil 6.18. 15 μ m SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı empedans grafiği.

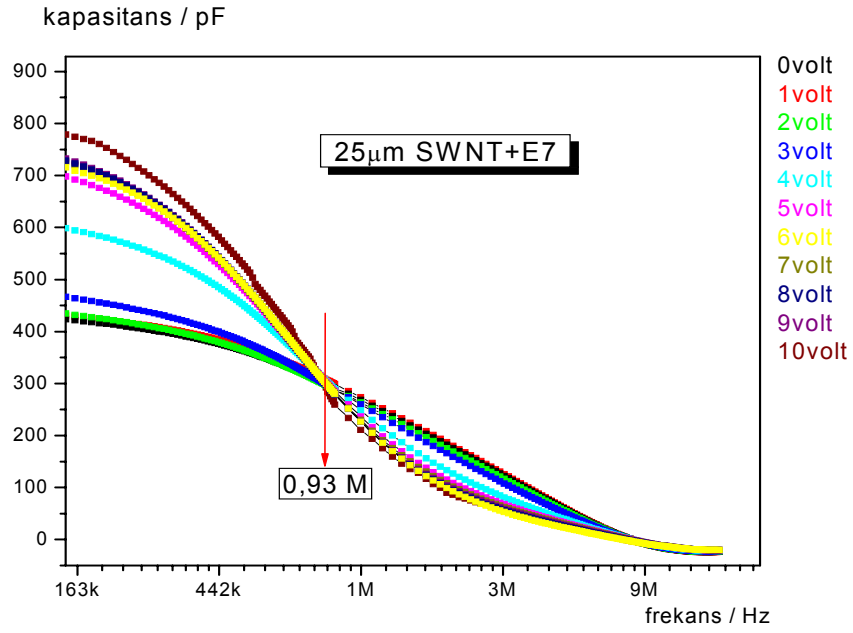
Voltaj uygulamalı frekansa bağlı empedans grafikleri incelendiğinde, voltaj değerleri 0V' dan 10V' a artırıldığında empedans değerlerinin belirli bir kritik frekans değerine kadar artan voltaj değerleri ile keskin bir şekilde azaldığı gözlenmektedir. Bunun nedeni olarak numunelerin anizotropik davranışları gösterilebilir. Ayrıca kalınlığa bağlı olarak empedans ve kritik frekans değerlerinin düştüğü görülmektedir.



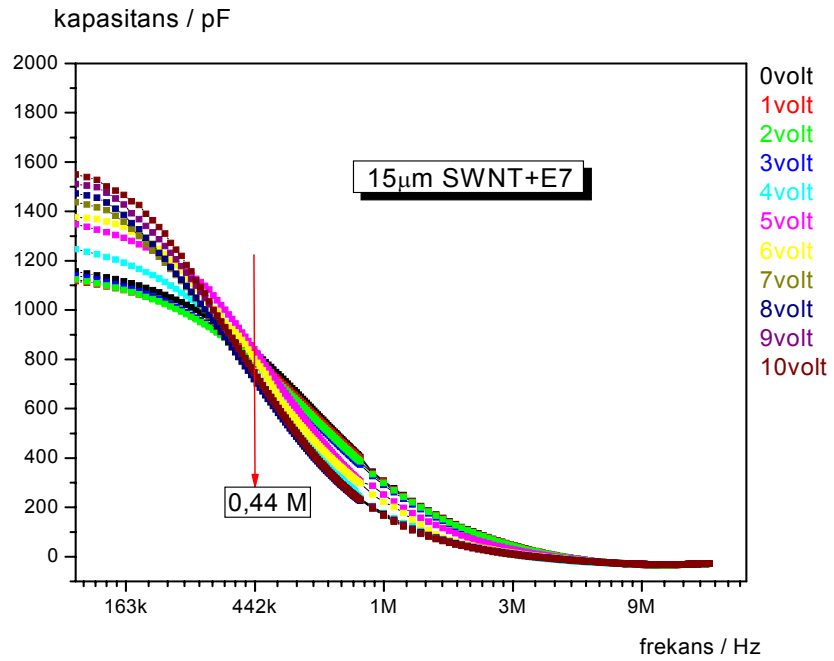
Şekil 6.19. 50 µm saf E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı kapasitans grafiği.



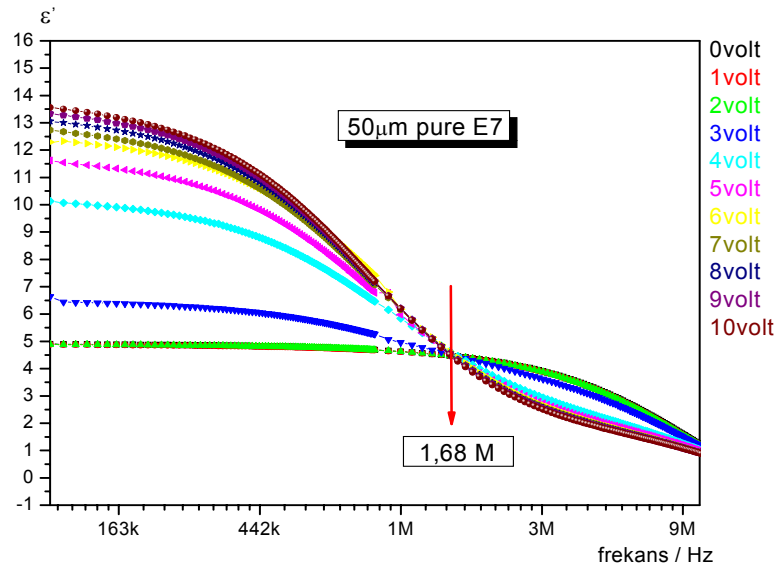
Şekil 6.20. 50 µm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı kapasitans grafiği.



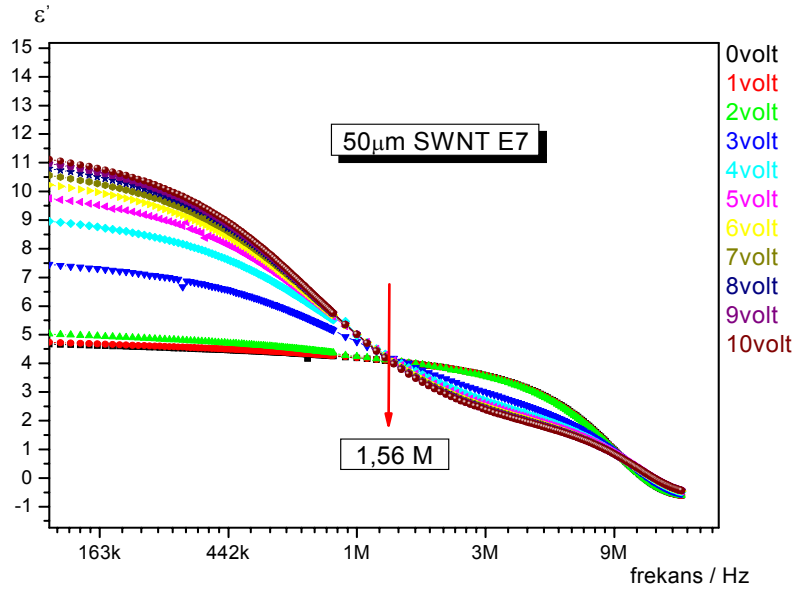
Şekil 6.21. 25 μ m SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı kapasitans grafiği.



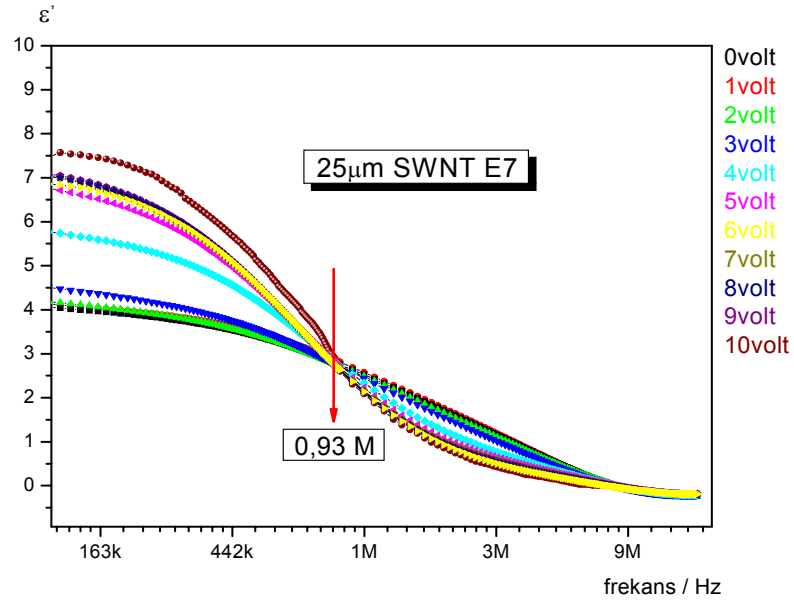
Şekil 6.22. 15 μ m SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı kapasitans grafiği.



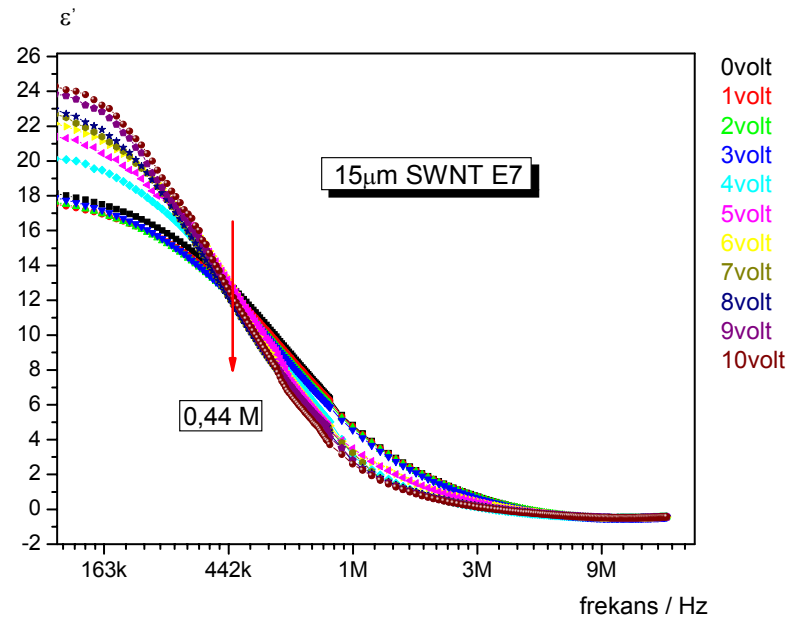
Şekil 6.23. 50 μm saf E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı dielektrik sabiti değişim grafiği.



Şekil 6.24. 50 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı dielektrik sabiti değişim grafiği.



Şekil 6.25. 25 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı dielektrik sabiti değişim grafiği.



Şekil 6.26. 15 μm SWNT E7 için farklı voltaj uygulamalarında frekansa bağlı dielektrik sabiti değişim grafiği.

Numunelerin voltaj uygulamalı frekansa bağı dielektrik sabiti grafikleri incelendiğinde öncelikle artan voltaj değerleri ile birlikte dielektrik sabiti değerlerinin kritik bir frekansa kadar artması ve daha sonra azalması moleküllerin yönlendiğine işaret etmektedir. Moleküllerin bu kritik frekans değerine kadar hücre çeperlerine paralel sonrasında dik yönlendiği söylenebilir. Ayrıca bu frekans değerinde numunelerin pozitif dielektrik anizotropiden ($+\Delta\epsilon$) negatife ($-\Delta\epsilon$) bir geçiş sergilediği de ifade edilebilir.

7. SONUÇLAR

Voltaja bağılı iletkenlik ve empedans grafiklerinden karbon nanotüp katkılıdırılmış numunenin iletkenlik değerklerinin saf numuneye göre daha keskin değıştiğı bilgisi elde edilerek, enine yalıtkan boyuna iletken olan karbon nanotüp moleküllerinin SK molekülleri etkisi ile yönlendiğı ve iletkenlikte güçlü bir artış meydana getirdiğı sonucuna ulaşılmıştır.

Farklı kalınlıklarda karbon nanotüp katkılıdırılmış SK hücrelerin voltaja bağılı iletkenlik ve empedans garafiklerinden, başlangıçta hücre çeperlerine paralel yönlendirilmiş moleküllerin, kalınlığı az olan numunelerde daha düşük voltaj değerklerinde hücre çeperlerine dik yönlendiğı bilgisi elde edilerek düşük voltaj kullanılması gereken uygulamalarda kalınlığı az karbon nanotüp katkılı SK numunelerin saf SK numunelere göre daha avantajlı olabileceğı sonucuna varılmıştır.

Saf SK numunenin voltaja bağılı kapasitans grafiğinden SK moleküllerin alan boyunca yönlendiğı sonucuna ulaşılmıştır ancak aynı kalınlıkta karbon nanotüp katkılıdırılmış numunenin grafiğinden SK moleküllerinin nanotüp moleküllerini de yönlendirdikleri bilgisine ulaşılammıştır.

Voltaj uygulamalı frekansa bağılı iletkenlik ve empedans garafikleri incelenerek artan voltaj değerkleri ile birlikte kritik bir frekans değerkine kadar iletkenliğın keskin bir şekilde arttığı empedansın ise azalarak sabitlendiğı bilgisi elde edilmiş olup moleküllerin anizotropik davranışlar sergilediğı ve alan boyunca yönlendiğı sonucuna varılmıştır.

Voltaj uygulamalı frekansa bağılı dielektrik sabiti grafiklerinden kritik bir frekans değerkinde numunelerin anizotropik özelliklerinin değıştiğı pozitiften negatife bir geçiş olduğu gözlemlendi. Bu kritik frekans değerkleri incelendiğinde numune kalınlığının azalması ile birlikte frekans değerkinin azaldığı ve bu nedenle SK – Karbon nanotüp karışımlarının kısa zamanlı anahtarlama gereken elektronik sistemlerde kullanılabilir olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] P.J.F. Harris, Carbon Nanotubes and Related Structures, Cambridge University Press, Cambridge, 1999
- [2] C.N.R. Rao, B.C. Tatishkumar, A. Govindaraj, and M. Nath, Chem Phys Chem 2,78 , 2001
- [3] P.G. Collins, P. Avouris, Sci. Am., 2000. December,62
- [4] R.H. Baugman, A.A. Zakhidov, W. A. De Heer, Science 2002, 297, 787.
- [5] I. Dierking, G. Scalia, P. Morales, and D. LeClere, Aligning and Reorienting Carbon Nanotubes with Nematic Liquid Crystals, Adv. Mater. 2004, 16, No.11, June 4
- [6] I. Dierking, G.Scala, P. Morales, LiquidCrystal – Carbon Nanotube Dispersions, American Institute of Physics, 97, 044309 (2, 2005)
- [7] S. Eren SAN, Boya Katkılı Nematik Sıvı Kristallerde Optik Nonlinearitenin Kırınım Ağı Difraksiyonu Yöntemi ile İncelenmesi, GYTE Doktora Tezi, 2002
- [8] Rıdvan Karapınar, Termotropik Sıvı Kristallerde Işık Saçılması, Ege Üniversitesi Doktora Tezi, 1994
- [9] Osman Hayati ÜNAL, Sıvı Kristaller, Tez Çalışması, 2001
- [10] [http:// steetan.www.media.edu/people/steetan/liquid-crystals](http://steetan.www.media.edu/people/steetan/liquid-crystals)
- [11] Erol Gündüz, Sıvı Kristallerde Akusto – Optik Modülasyon Yöntemi ile Eğilme Esneklik Sabitlerinin Ölçülmesi, Doçentlik Tezi, Ege Üniversitesi, 1980
- [12] Iam – Choon Khoo, Liquid Crystals; Physical Properties ve Nonlinear Optical Phenomena; , Wiley & Sons Inc. 1995
- [13] Peter J. Colling and Michael Hird , Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics, Taylor & Francis Ltd. 1997
- [14] Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi, ISSN Cilt:5, Sayı:5 , 1994, Van / Türkiye
- [15] P.G. De Gennes and J. Prost, The Physics of Liquid Crystals, Oxford University Press,1998
- [16] Hakan Epik , Nematik ve Simektik Fazlarda Işık Transmisyonu Ege Üniversitesi Y. Lisans Tezi, 1995

- [17] Arif Nesrullazade, Hamit Yurtseven, Nadide Kazancı, Sıvı Kristaller: Yapıları, özellikleri, uygulamaları, İzmir, Ege Üniversitesi, 2000
- [18] <http://abalone.Phys.Cwru.edu/tutorial/enchanced/files/lc>
- [19] Salim Çıracı, Metrenin Milyarda Birinde Bilim ve Teknoloji, Bilim ve Teknik Dergisi, Yeni Ufuklara Özel Eki, Ağustos 2005, Sayfa 6/10
- [20] Ahmet Oral, Taramalı Uç Mikroskobu: Atomlarda Magnetik Girdaplara Görüntüleme, Bilim ve Teknik Dergisi, Yeni Ufuklara Özel Eki, Ağustos 2005, Sayfa 18/19
- [21] T.W. Ebesev, P.M. Ajayan , Nature 358, 220-222 ,1992
- [22] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M. DeVries, G.Gorman, R. Savoy, J. Vazquez R. Beyers, Nature 358, 605-607, 1993
- [23] Melek Bilge Koç, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Tez Çalışması, 2003
- [24] Deanna Zhang , Chuan – Lan Lin , Carbon Nanotubes , May 12 , 2003
- [25] A.Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, Science 273, 483-487 ,1996
- [26] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. Delachapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, Nature 388, 756 – 758 , 1997
- [27] Ayşenur Topçuoğlu, Nanotüp Mucizesi, Bilim ve Teknik Dergisi, Yeni Ufuklara Özel Eki, Eylül 2002
- [28] <http://www.pa.msu.edu/cmp/css/ntproperties>
- [29] M.-F. Yu et al. , Phys. Rev. Lett. 84, 5552,2000
- [30] R. Saito, G.Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus Physical properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London 2001
- [31] H. Stegemeyer (quest ed.), Liquid Crystals (Steinkopff, Darmstad, 1994)

ÖZGEÇMİŞ

Bahattin AKAR 18.05.1978 tarihinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Gebze’de tamamladı. 1997 yılında Trakya Üniversitesi Fizik Bölümü’ne girdi. 2001 yılında lisans eğitimini derece ile tamamlayarak mezun oldu. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü’ne kabul edildi ve orada Yüksek Lisans’a başladı. Hala öğrenimine devam etmekte olan Bahattin AKAR ayrıca özel bir dershanede öğretmenlik yapmaktadır.