

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİNAMİK KUVVET SPEKTROSKOPİSİNDE
SÖNÜMÜN ORJİNİ**

İLKER ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİNAMİK KUVVET SPEKTROSKOPİSİNDE
SÖNÜMÜN ORJİNİ**

İLKER ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. ŞAĞAŞ BERBER

GEBZE

2010

ÖZET

TEZ KONUSU: DİNAMİK KUVVET SPEKTROSKOBİSİNDE SÖNÜMÜN ORJİNİ

TEZ YAZARI: İLKER ÖZTÜRK

Nanoteknolojinin öneminin gitgide arttığı günümüzde en çok ilgi duyulan alanlardan biri olan nano bezelyelerin incelenmesi alanında yeni bir teknik olan atomik kuvvet mikroskopisi(AFM) temel alınarak moleküler dinamik(MD) simülasyonu yapılmıştır.

Simülasyonda öncelikli olarak (8,8), (9,9), (10,10), (11,11), (12,12), (13,13) ve (14,14) nanotüpleri hazırlanmış ve ayrı ayrı optimize edilmiştir. Daha sonra ayrı bir program yardımı ile C₆₀ fullerenler hazırlanmış ve her bir nanotüpün içerisine beşer adet fuleren molekülü yerleştirilerek nano bezelyeler oluşturulup optimize edilmiştir. Oluşturulan nano bezelyeler temassız AFM (non-contact AFM, NC-AFM)'in nano bezelyenin üzerinde gezdirilmesi sırasında yüzey atomları ile AFM iğnesi arasında oluşan etkileşim kuvvetlerinden dolayı oluşan yüzeydeki atom hareketleri ve muhtemel etkilenecek en yakın atom hareketleri simülasyonu yapılarak bu atomlar için hareket ve hız grafikleri çizdirilmiştir. Grafikteki yer değiştirme veri değerleri ile hızlı fourier transformu yapılmıştır.

SUMMARY

THESIS TITLE: THE SOURCE OF DAMPING IN DYNAMIC FORCE SPECTROSCOPY

THESIS AUTHOR: İLKER ÖZTÜRK

It has been made a molecular dynamics(MD) simulation based on a new technique of analyzing nano peapods that have been one of the most interested areas of nano technology that has been increasing its importance recently.

In the simulation, first of all we prepared (8,8), (9,9), (10,10), (11,11), (12,12), (13,13) and (14,14) nanotubes and optimized separately. Then using another program we prepared C₆₀ fullerenes and embedded five of them through into each nanotubes. As a result we called the structures as nano peapods and optimized them. Using nano peapods that we prepared we made a simulation of motions of the atoms and possibly affected atoms on the surface of the nano peapods that was effected by the interaction forces between the tip of the probe and the surface atoms which occurs by the movement of the probe of noncontact AFM (NC-AFM). Later it was drawn the graphs of the motion and the velocity by using the data of the graphs of the displacement values. After we applied fast fourier transform.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında yardımlarını hiç esirgemeyen, deneyimleriyle yol gösteren, doğru yönlendirmeler ile tutarlı sonuçlara ulaşılmasını sağlayan sayın hocam doç. Dr. Savaş BERBER' e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca büyük bir özveri ve sabırla bu süreçte bana büyük destek olan eşime teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. ATOMİK KUVVET MİKROSKOBİSİ	3
2.1. Temel Prensipleri	3
2.2. Görüntüleme Yöntemleri	4
2.2.1. Tapping mod	6
2.2.2. Temassız (non-contact) mod	7
2.3. Afm Cantilever Sapma Ölçümleri	8
2.4. Kuvvet Spektroskopisi	8
2.5. Yüzeydeki Her Bir Atomun Tanımlanması	9
2.6. Avantaj ve Dezavantajları	9
3. KARBON NANOTÜPLER	12
3.1. Nano Teknolojinin Tarihsel Süreci	12
3.2. Fullerenler	15
3.3. karbon nannotüplerin yapımı	17
3.3.1 Ark Boşalımı ve Lazer Buharlaştırma Yöntemi	17
3.4 Karbon Nanotüplerin Fiziksel Yapıları ve Özellikleri	20
3.4.1. Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri	26
3.4.2. Karbon Nanotüplerin Mekaniksel Özellikleri	27
4. NANO BEZELYELER	29
4.1. Nano Bezelyelerin Sentezi	29
4.2. Nano Bezelyelerin Yapısı	30
5. SONUÇLAR: SÖNÜMÜN MODELLENMESİ	32

5.1. Simülasyon yöntemi	32
5.2. Fulerenlerin nanotüp içindeki denge konumu	34
5.3. Moleküler dinamik simülasyonları	36
5.4 Sönümün konuma bağıllığı	38
5.5. Sönümün çapa bağıllığı	46
5.6. Sonuç	50
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobisi
STM	: Taramalı tünelleme mikroskobu
CNT	: Karbon nanotüp
SWNT	: Tek duvarlı nanotüp
MWNT	: Çok duvarlı nanotüp
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
HRTEM	: Yüksek çözünürlüklü iletim elektron mikroskobu
ED	: Elektron kırınımı
XRD	: X-ışını kırınımı
MD	: Moleküler dinamik
RBM	: Radyal genleşme-daralma modu
g	: Gram
m	: Metre
nm	: Nanometre
⁰ A	: Angstrom
AC	: Alternatif akım
DC	: Doğru akım
V	: volt
W	: Watt
eV	: elektron volt
Pa	: paskal

GPa :Giga paskal

Pb :kurşun elementi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. ilk STM modeli	3
2.2. a) temaslı AFM şematik gösterimi	
b) temassız AFM şematik gösterimi	6
2.3. tapping modda afm'in örnek madde üzerindeki hareketi	7
2.4. AFM ile sodyum klorid kristalinin görüntülenmesi	9
2.5. Satellite Tobacco Mozaik virüsünün kristal halinin	
afm ile görüntülenmesi	10
2.6. A ve B elektron mikroskopundaki görüntü, C ve	
D AFM ile elde edilen görüntüdür	10
3.1. C ₆₀ fullorenin şematik olarak gösterilmesi.	16
3.2. T.W. Ebesen ve P.M. Ajayan Tarafından Geliştirilen	
Ark Boşalım Sentez Mekanizması.	19
3.3. Rice Üniversitesi İmkanlarıyla NASA Tarafından Geliştirilen	
Lazer Buharlaştırma Yöntemiyle Sentez Mekanizması.	20
3.4. a, b. Lazer Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen SWCNT.	20
3.5. Karbon Nanotüpün Biçimlenme Şeması.	22
3.6. Karbon Nanotüpün Oluşumu ve Çeşitlenimi.	22
3.7. Kiriş Karbon Nanotüp.	23
3.8. Zigzag Karbon Nanotüp.	23
3.9. Kiral Karbon Nanotüp.	24
3.10. Çap Değişiminin Nanotüp Yapısı üzerindeki Etkisi.	24
3.11. Karbon Nanotüplerin Kırılmadan Eğilebilmesi.	28
4.1. a) C ₆₀ nano bezelyenin HRTEM ile görüntülenmesi	
b) C ₆₀ nano bezelyenin fuleren diziliminin modellenmesi	31

5.1. Atomik kuvvet spektroskopisinin şematik gösterimi	33
5.2. Fullerenlerin nanotüp içindeki optimum pozisyonu a) (8,8), (b) (9,9), (c) (10,10), (d) (11,11), e) (12,12), (f) (13,13) Nanotüp kullanılarak elde edilen nano- bezleyelerin optimum atomik yapısı.	35
5.3. Nanotüp ve nanobezelyeler için temassız AFM deneyinin simülasyonu sırasında çekilip bırakılan atomun fullerenlere göre konumu ve farklı çaplardaki nanotüplerin doldurulma lerini şematik gösterilmesi.	37
5.4. (8,8) Nano bezelye için uyarılan atomun titreşim spektrumunun konuma bağımlılığı	39
5.5. (9,9) Nano bezelye için uyarılan atomun titreşim spektrumunun konuma bağımlılığı	40
5.6. (10,10) Nano bezelye için uyarılan atomun titreşim spektrumunun konuma bağımlılığı	41
5.7. (11,11) Nano bezelye için uyarılan atomun titreşim spektrumunun konuma bağımlılığı	42
5.8. (12,12) Nano bezelye için uyarılan atomun titreşim spektrumunun konuma bağımlılığı	43
5.9. (13,13) Nano bezelye için uyarılan atomun titreşim spektrumunun konuma bağımlılığı	44
5.10. (14,14) Nano bezelye için uyarılan atomun titreşim spektrumunun konuma bağımlılığı	45

5.11. (8,8) nano bezelye için sönüm	46
5.12. (9,9) nano bezelye için sönüm	47
5.13. (10,10) nano bezelye için sönüm	47
5.14. (11,11) nano bezelye için sönüm	48
5.15. (12,12) nano bezelye için sönüm	48
5.16. (13,13) nano bezelye için sönüm	49
5.17. (14,14) nano bezelye için sönüm	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

çizelge

Sayfa

3.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler için Bazı Tipik Çap Değerleri	24
--	----

1. GİRİŞ

Nano ölçekteki yapıların incelenmesi için özel teknikler uygulanması gerekmektedir. Gözle görülmeyecek kadar ufak yapıdaki Fuleren nano bezelyelerin incelenmesi sonucunda mekaniksel ve kimyasal özellikleri hakkında atomik kuvvet mikroskopisi simülasyonu kullanılarak incelemelerde bulunulmuştur.

Öncelikle atomik kuvvet mikroskopisi kısaca tanıtılmıştır. AFM günümüzde nano ölçekteki örnekleri incelemek için kullanılan en yaygın metotlardan biridir. İkinci bölümde AFM'in tarihi sürecinden başlayıp çeşitli yapılarda inceleme yöntemleri, görüntüleme yöntemleri, AFM türleri gibi konulara değinilmiştir. Öncelikle taramalı tünelleme mikroskopuyla başlayan tarihi süreci ele alınmış daha sonra temel çalışma prensibi kısaca özetlenmiştir. Görüntüleme yöntemlerinde özellikle tapping mod ve temassız mod üzerinde durulmuştur. İlerleyen bölümlerde örnek yüzeyindeki her bir farklı atomun nasıl belirleneceği, elektron mikroskobu ile karşılaştırıldığında avantaj ve dezavantajları anlatılmıştır.

Üçüncü bölümde karbon nanotüpler ve fulerenlerin genel özelliklerinden bahsedilmiştir. CNT'lerin bulunması ve tarihi süreci, fiziksel, elektriksel ve mekanik özellikleri üzerinde açıklamalarda bulunulmuştur. CNT'lerin ark boşaltım yöntemi ve lazer buharlaştırma yöntemi ile elde edilmesi, bükülmeye ve kırılmaya karşı mukavemetleri, elektriksel özellikleri açıklanmıştır. Aynı zamanda karbon fulerenlerin yapısı ve özelliklerine değinilmiştir.

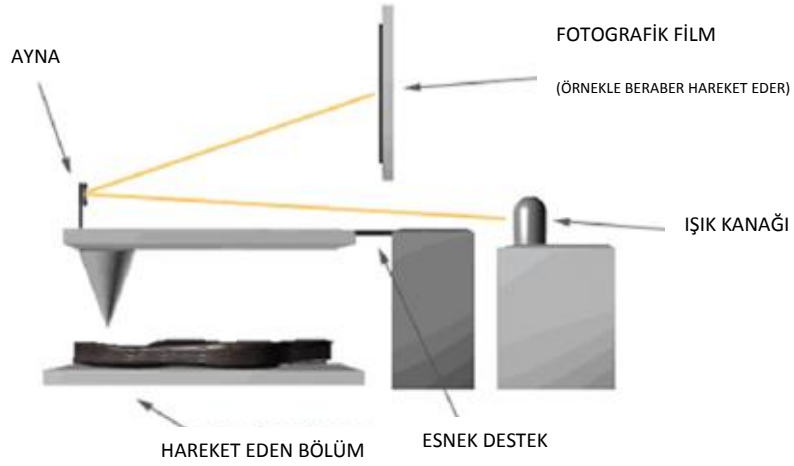
Dördüncü bölümde karbon nanotüplerin içerisindeki boşluğa fulerenlerin yerleştirilmesi sonucu oluşan nano bezelyelerden bahsedilmiştir. Nano bezelyelerin ilk defa bulunuşu, nano bezelye yapımındaki ilk teknikler ve günümüzde kullanılan teknikler, nanobezelyelerin yapısı ve özellikleri gibi konu başlıkları altında açıklama yapılmıştır.

Simülasyon bölümünde öncelikle nanotüpler hazırlanıp nano bezelyeler yapılmış ve daha sonra yüzey atomları ile cantilever "AFM'in iğnesi" arasında

oluşan van der Waals bağları göz önüne alınarak etkileşimden sonra yüzey atomlarının hareketi incelenmiş ve hareket grafiği elde edildikten sonra hızlı fourier transformu yapılarak incelemelerde bulunulmuştur.

2. ATOMİK KUVVET MİKROSKOBİSİ

Atomik kuvvet mikroskopisi (atomic force microscopy-afm) ya da taramalı kuvvet mikroskopisi (scanning force microscopy) optik kırınım limitinden 1000 kat daha iyi, nanometre ölçüsünde çözünürlük gösteren çok yüksek çözünürlüklü yüzey tarama mikroskopisidir. İlk AFM, taramalı tünelleme mikroskobu (scanning tunneling microscope-STM), 1980'lerin başında İsviçre'de IBM laboratuvarlarında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından geliştirilmiştir.



Şekil 2.1. ilk STM modeli

STM'in geliştirilmiş haliyle 1986'da Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer Nobel ödülünü almıştır. Daha sonra STM, Calvin F. Quate, Gerd Binnig ve Heinrich tarafından geliştirilerek ilk AFM icat edilmiştir. AFM nano-ölçekteki maddeleri görüntülemeye, ölçmeye ve manipüle etmeye önde gelen aletlerdendir.

2.1. Temel Prensipleri

AFM, örnek yüzeyi taramak için, cantilever denilen sivri uçlu bir alet (probe-sonda) kullanır. Cantilever genelde nanometre ölçüsünde eğrilik yarıçapı olan, silikon yada silikon nitrattan yapılır. Sonda örnek yüzeye yaklaştırıldığında sonda ile örnek arasındaki etkileşim kuvvetinden dolayı

Hook kanununa uygun sapma olmaktadır. Duruma bağılı olarak AFM’de ölçülen kuvvetler mekanik temas kuvveti, van der Waals kuvveti, capillary kuvveti, kimyasal bağ kuvveti, elektrostatik kuvvet, manyetik kuvvet gibi kuvvetlerdir. Tipik olarak sapma, foto-diyot yardımı ile cantileverin üzerine gönderilen lazer ışını sayesinde tespit edilir.

Eğer cantilever sabit bir yükseklikteyken tarama yapılırsa, sondanın ucu yüzeye temas edebilir ve yüzeye zarar verebilir. Bunu engellemek için bir geri besleme (feedback) mekanizması kurulur. Geri besleme cantiliver ile yüzey arasındaki kuvveti koruyarak cantilever ile yüzey arasındaki mesafeyi korur. Geleneksel olarak örnek piezoelektrik bir tüpün üzerine tutturulur. Bu tüp sayesinde sabit kuvveti sağlamak için örnek “z” yönünde, yüzey taraması için “x-y” doğrultusunda hareket ettirilir. Alternatif olarak x,y ve z yönünde tarama yapmakla sorumlu üç piezo kristal (üç ayak-tripod konfigürasyonu) kullanılır. Böylelikle tüp tarama yönteminde karşılaşılan bazı sinyal bozukluklarının önüne geçilebilmektedir. Daha yeni bir tasarım ile cantilever dikey bir piezo tarayıcıya bağlanırken örnek başka bir piezo blok ile x-y doğrultusunda taranır. Sonuç olarak alanın haritası $s = f(x,y)$ örneğin topografisini gösterir.

AFM uygulama yöntemine bağılı olarak birkaç değişik modda çalışmaktadır. Genel olarak, mümkün görüntüleme yöntemleri statik mod(temaslı) ve cantileverin titreştiği dinamik mod (temassız) olarak ikiye ayrılır.

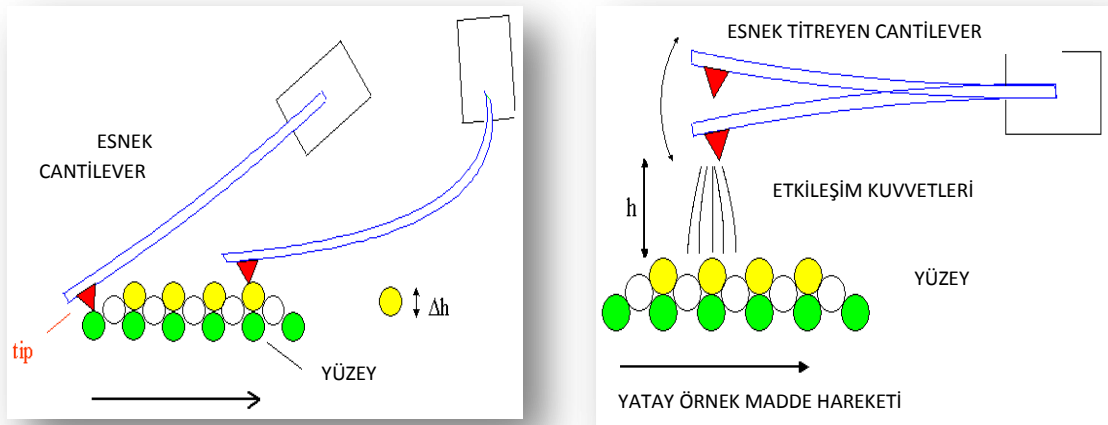
2.2. Görüntüleme Yöntemleri

AFM için kullanılan birincil yöntemler statik(temaslı) ve dinamik(temassız) yöntemidir. Statik modda geri besleme sinyali olarak statik sonda üzerindeki lazer yansımaları kullanılır. Statik sinyal ölçümleri gürültü ve kaymaya meyilli olduğundan sapma sinyallerini ölçmek için düşük sertlikteki cantileverler kullanılır. Buna rağmen yüzeye yakın bölgelerde çekim kuvveti sondanın yüzeye temasını sağlayacak kadar büyüktür. Genelde etki eden kuvvet itme kuvveti olsa da statik AFM neredeyse her zaman yüzeye temas halindedir. Bu sebepten bu yöntem “temaslı mod” olarak adlandırılır. Temaslı AFM’ de

tarama boyunca yüzey ile sonda arasındaki kuvvet sabit tutularak geri beslemeye gelen sabit bir sapma elde edilir.

Dinamik modda cantilever rezonans frekansına yakın bir frekansta dışarıdan bir kuvvetle titreştirilir. Salınım genliği, fazı ve rezonans frekansı tip ile örnek madde arasındaki etkileşim kuvvetine göre ayarlanır. İlk ayarlanan rezonans frekansı baz alınarak yapılan bu değişiklikler örnek maddenin karakteristiği hakkında bilgi edinilmesini sağlar.

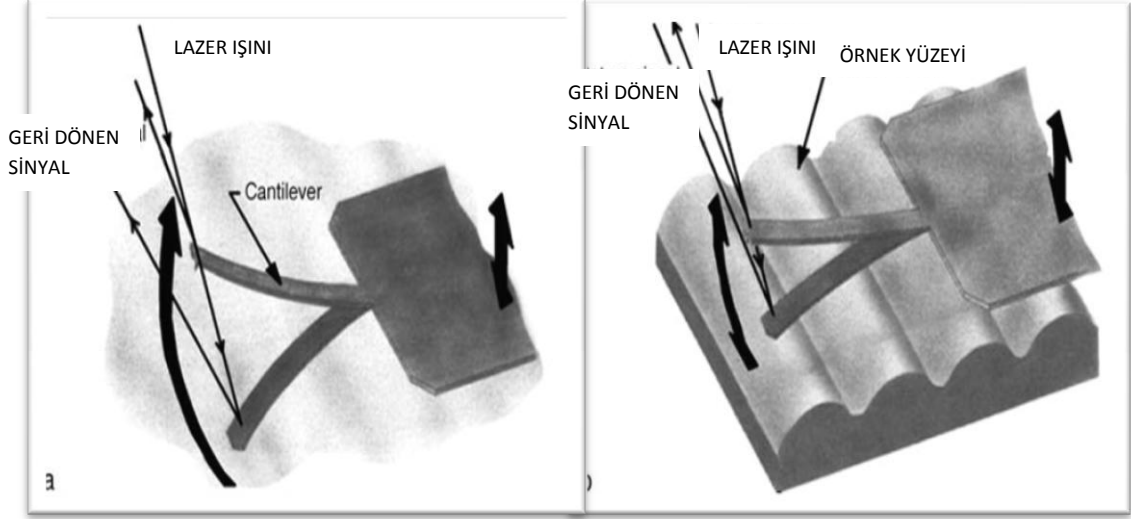
Dinamik mod sistemlerinin işleyişinde frekans modülasyonu ve daha yaygın bir şekilde genlik modülasyonu kullanılır. Frekans modülasyonunda salınım frekansındaki değişim tip ile örnek madde arasındaki etkileşim hakkında bilgi verir. Frekans hassas bir şekilde ölçülebileceğinden frekans modülasyon modunda çok sert cantileverler ile ölçüm yapılabilir. Sert cantileverler yüzeye yakın bir noktada sabit durur. Bu teknik ultra yüksek vakum durumlarında doğru atomik çözünürlük elde etmek için ilk teknik olarak kullanılmıştır.[1] Genlik modülasyonunda görüntüleme için geri-beslemede ölçülen genlik veya faz değişimleri kullanılır. Salınım fazındaki değişim yüzeydeki farklı tipteki maddelerin belirlenmesi için kullanılabilir. Genlik modülasyonu hem temassız mod hem de dinamik temaslı modda kullanılabilir. Dış koşullarda birçok örnek madde yüzeyinde sıvı bir menisk oluşur. Bu sebepten temassız kuvvet modunun en büyük problemi cantileverin iğnesinin yüzeye arasında oluşan kısa mesafeli kuvvet etkileşiminden dolayı yüzeye yapışmasını engelleyerek ölçüm yapabilmektir. Temaslı dinamik mod bu problemi ortadan kaldırmak için geliştirilmiştir.[3] Temassız dinamik modda salınım mesafesi yüzey ile tip arasındaki mesafe düzenli bir şekilde dengelenerek ayarlanır.



Şekil 2.2. a) temaslı AFM şematik gösterimi 2.2. b) temassız AFM şematik gösterimi

2.2.1. Tapping Mod

Tapping mod da cantilever AFM'e bağlanan küçük bir piezoelektrik madde sayesinde rezonans frekansına yakın bir frekansta aşağı-yukarı titreştir. Bu titreşimlerin genliği 100nm (nanometre) ile 200nm arasındadır. Cantilevere etkiyen etkileşim kuvvetlerine bağlı olarak, salınım sırasında tip yüzeye yaklaştığında, Van der Waals kuvveti, dipol-dipol etkileşimi, elektrostatik kuvvetler, gibi kuvvetler salınım genliğinin değişmesine sebep olur. Elektronik bir servo, piezoelektrik bir düzenek kullanarak cantileverin yüzey üzerindeki yüksekliğini düzenli olarak ayarlar. Tapping modda görüntüleme örnek maddenin yüzeyi üzerinde salınım yapması sonucu elde edilen verilerden elde edilir. Bu yöntem yüzeyde sabit bir kuvvetle tarama yaparken yüzeye zarar verebilen ilk temaslı AFM modelinin geliştirilmiş halidir. Tapping mod sıvı ortamda, 0,4nm kalınlıkta, lipid blayerler (ince lipid dokular) ya da adsorbe edilmiş tek katmanlı polimer moleküllerini inceleyebilecek kadar hassastır. Uygun tarama koşullarında tek moleküllü dokulara saatlerce zarar vermeden inceleyebilir.[2]



Şekil 2.3. tapping modda afm'in örnek madde üzerindeki hareketi

2.2.2. Temassız (Non-Contact) Mod

Temassız modda cantileverin iğnesi yüzeye temas etmez. Cantilever, rezonans frekansının biraz üzerinde birkaç nanometre genlikte ($<10\text{nm}$) titreştirilir. 1nm ile 10nm arasında en güçlü kuvvet olan Van der Waals kuvveti yada yüzeyde etkili olan diğer uzun mesafeli kuvvetler cantileverin rezonans frekansını düşürür. Rezonans frekansındaki bu düşüş tip ile örnek madde arasındaki mesafeyi ayarlayan bir geri-besleme devresi tarafından ölçülür ve bu döngü frekans veya salınım genliğini düzenler. X-Y düzleminde cantilever gezdirilirken tip ile örnek madde arasındaki mesafe hesaplanarak yüzeyin topografik görüntüsü elde edilir.

Temassız mod, temaslı modda karşılaşılan tekrar eden taramalar sonucu ortaya çıkabilen deformasyonlardan etkilenmez. Bu sonuç yumuşak örneklerde temassız AFM in temaslı AFM e göre daha tercih edilebilir kılmaktadır. Katı cisimler için ise temaslı ve temassız AFM ile tarama aynı görünmesine rağmen eğer katı cismin yüzeyinde birkaç tek katmanlı adsorbe olmuş sıvı varsa sonuçlar oldukça farklı çıkmaktadır. Temaslı AFM sıvının içine girerek altta kalan tabakanın görüntüsünü verirken temassız AFM adsorbe edilmiş sıvının üzerinde titreştiği için hem yüzeyi hem de sıvıyı görüntüler.

2.3. Afm Cantilever Sapma Ölçümleri

Katıhal lazer ışığı cantileverin üzerine yansıtılır. Yansıyan ışın konuma hassas dedektöre yansıtılır. Konum hassas dedektör çıkış sinyali diferansiyel yükselticiye giden birbirine yakın bir şekilde yerleştirilmiş iki foto-diyottan oluşur. Cantileverin açısal yer değiştirmesi sonucu foto-diyotlara gelen ışığın şiddetinin farklı olmasına sebep olur. Foto-diyot sinyalleri arasındaki farkın toplamalarının normalize edilmesiyle elde edilen çıkış sinyali üretilmiş olur. Dedektör $1A^0$ 'dan küçük olan (termal gürültü sınırı) cantilever sapmalarını belirler.

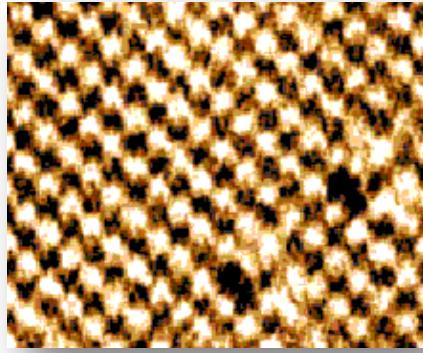
2.4. Kuvvet Spektroskopisi

AFM'nin görüntülüne haricindeki diğer bir uygulaması da kuvvet spektroskopisidir. Kuvvet spektroskopisinde tip ile örnek madde arasındaki etkileşim kuvveti, tip ile örnek madde arasındaki mesafenin fonksiyonu olarak belirlenir. Oluşan ölçüm sonuçları kuvvet-konum eğrisi olarak adlandırılır. Bu metot için AFM'in tipi yüzeyde hareket ettirilmesi sonucu oluşan sapmalar piezoelektriğin yer değiştirme fonksiyonu olarak görüntülenir. Bu ölçümler nano-ölçekteki temaslar, atomik bağlar, Van der Waals kuvvetleri, Casimir kuvveti, sıvılarda çözünme kuvvetleri ve tek molekül gerilme ve kopma kuvvetlerini ölçmede kullanılır.[4] Birkaç pikoNewton derecesindeki kuvvetleri 0,1 nanometreden daha iyi bir dikey mesafe çözünürlüğünde düzenli bir şekilde ölçülebilmektedir. Kuvvet spektrometresi hem statik hem de dinamik modda uygulanabilmektedir. [5]

Bu metotta karşılaşılan problem, düşük sertlikteki cantileverler kullanıldığında cantileverin yüzeye yapışmasıdır. Sert cantileverler kullanıldığında ise daha hassas sapma sensörlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Tipe küçük bir titreşim uygulayarak bağın sertliği de (kuvvet gradyanı) ölçülebilmektedir. [6]

2.5. Yüzeydeki Her Bir Atomun Tanımlanması

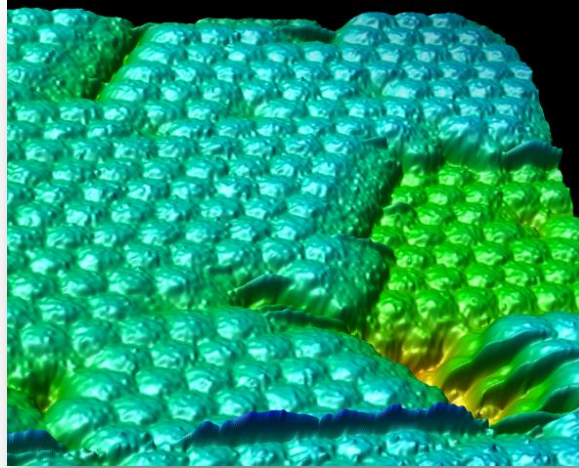
AFM yüzey farklılıklarının yapısını ve atom türlerini görüntülemeye ve manipüle etmeye kullanılabilir. Cantileverin uç kısmı (tip) altındaki her bir atomla kimyasal bağ oluşturduğundan altta kalan her bir atom belirlenebilir. Bu kimyasal bağlar cantileverin salınım frekansını değiştireceğinden bu atomlar belirlenip haritalanabilir. yüzey taraması ile her bir atomun tip ile etkileşimi farklı olduğundan yüzeydeki atom türleri birer birer belirlenebilir.[7,8]



Şekil 2.4. AFM ile sodyum klorid kristalinin görüntülenmesi

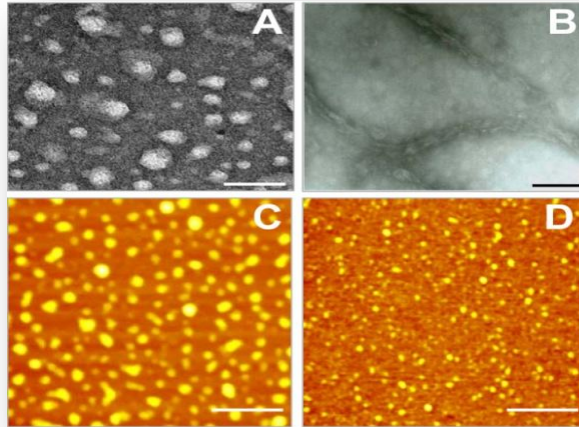
2.6. Avantaj Ve Dezavantajları

Nano ölçekteki ölçüm metotlarından taramalı elektron mikroskobuna göre AFM birkaç avantaja sahiptir. Taramalı elektron mikroskobunda iki boyutlu gösterim ya da örnek maddenin iki boyutlu görüntüleme yapılabilmesine karşın AFM örnek maddenin gerçek üç boyutlu grafiğini çıkartır. Buna ek olarak AFM yüzey kalıcı bir değişim, hasar oluşturan, metal-karbon kaplama gibi özel koşullara ihtiyaç duymaz. Elektron mikroskobunun işlem yapabilmesi, için pahalı olan vakum ortamı gerekirken, birçok AFM modu hava ortamı ve sıvı ortamlarda mükemmel çalışabilmektedir. Bu da biyolojik makro-moleküller ve hatta yaşayan organizmaların incelenmesini mümkün kılmaktadır.



Şekil 2.5. Satellite Tobacco Mozaik virüsünün kristal halinin afm ile görüntülenmesi

Temel olarak AFM, ultra yüksek vakumda ve sıvı ortamlarda, taramalı elektron mikroskobuna göre daha yüksek çözünürlüklü görüntüleme sağlar. Yüksek çözünürlüklü AFM çözünürlük olarak taramalı tünelleme mikroskobisi ve iletim elektron mikroskobisi ile karşılaştırılabilir. [9,10]



Şekil 2.6. A ve B elektron mikroskobundaki görüntü, C ve D AFM ile elde edilen görüntüdür.

AFM'in taramalı elektron mikroskobuna göre dezavantajı görüntünün büyüklüğüdür. Taramalı elektron mikroskobu milimetre ölçekli kalınlıktaki örnek maddelerde mm^2 derecesinde yüzey ölçümü yapabilirken AFM sadece

10-20 μm kalınlığındaki örneklerde en fazla $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ alanı tarayabilir.

[11,12]

3. KARBON NANOTÜPLER

3.1. Nano Teknolojinin Tarihsel Süreci

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 yan yana ancak 2-3 atom dizilebilir; yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturur. Bildiğimiz birçok molekül de nano-yapı 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 sanayisinde de önemli gelişmeler yaşandı. Bu gelişmelerden daha sonra yeni bir sanayi devrimi ortaya çıktı [13].

Klasik mekaniğin geçerli olduğu imalat sanayisinde 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, mikroelettronik sanayi hızla gelişmeye başladı. Mikroelettronik, iletişim teknolojilerinden başlayıp her alanda uygulama buldu. Özellikle bilgisayarların ve bilişim teknolojilerinin yaygın kullanımı, mikroelettronik başta olmak üzere, optoelettronik, 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 sürdürmektedirler. Günümüzde bilgisayarlarda aygıt boyutları 50 nanometrenin altına inerken, mevcut teknolojilerin çözemeyeceği ısınma problemleri ortaya çıkmakta bunun yanı sıra daha küçük boyutlarda elektronik aygıtların işleyişindeki yarı-klasik fizik

kuramları geçerliliğini yitirip, kuantum olaylar önem kazanmaya başlamaktadır [13].

Bir aygıtta kullanılan malzemenin boyutu küçüldükçe çalışma hızı da artmakta ve boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girmektedir. Nano-ölçeklerdeki bir yapıya yeni eklenen her atomun fiziksel özelliklerde neden olduğu değişiklikler, bu atomun cinsine, nano-yapının türüne ve geometrisine bağlı olarak belirginleşmektedir. Örneğin; nano-yapının iletkenliği, o yapıya tek bir atom eklense bile değişebilmekte benzer şekilde, nano-ölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmektedir. Mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir. Örneğin; yarı-iletken 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. Nano-yapıların olağanüstü özellikleri çok öncelerden tahmin edilmekteydi. Nitekim 1960'lı yıllarda, Feynman nano-yapıların bu yönünü vurgulayarak bilim insanlarının dikkatlerini nanometre boyutlarına çekmek için çaba gösterdi. O sıralarda kimyacılar da mikroelektronik sanayisine 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 bütünlüklü devre yapılması, çözümü zor problemleri de beraberinde getirdi. Bu nedenle silisyum mikroelektronik

teknolojisi hâlâ egemenliğini sürdürebilmektedir. 1980'li yıllarda peş peşe 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 (STM) daha sonra atomik kuvvet mikroskobunun (AFM) keşfi, yüzeyde bulunan atomların ve moleküllerin gözlenmesine, atomsal düzeyde tepkimelerin izlenmesine olanak tanıdı. Dr. Eigler yüzeyde bulunan bir atomun STM 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 nano-yapıların 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 (fuleren) 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, fulerenlerin 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 üretilabileceğini 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 ya da 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 nano-ölçeklerde malzeme tasarlayıp üretmeyi, bu

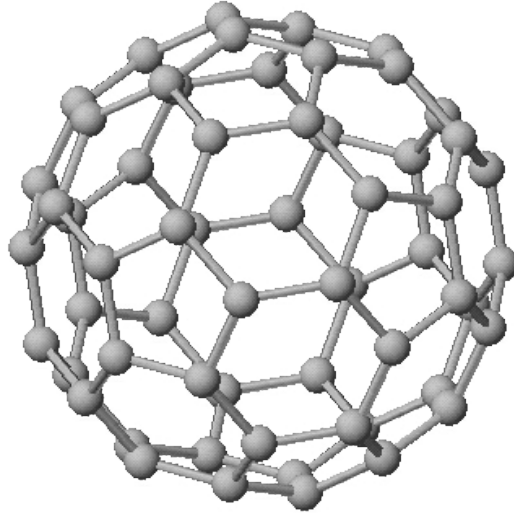
malzemelerden yeni yöntemlerle aygıt üretmeyi amaçlamaktadır. Son on yılda nano-parçacıklar, nano-katmanlı yapılar, elektrik – optik – mekanik nano-cihazlar ve nano yapıları biyolojik malzemeler olmak üzere nanoteknolojinin her alanında kayda değer ilerlemeler görüldü. Örneğin çelikten daha sert, plastik 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 nano-teknolojinin 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.

3.2. Fulerenler

Fulerenler 1985'te Robert Curl, Harold Kroto ve Richard Smalley tarafından Sussex Üniversitesi ve Rice Üniversitesinde bulundu. Fulerenler bir karbon allotropu ailesidir. Richard Buckminster Fuller'a ithaf edildi. Küre yapılarına buckyball denir. Fulerenler tamamen karbon atomundan oluşur ve küre, ellipsoit (Dünya'yın şekline benzer) veya tüp şeklinde olabilir. Silindirik olanlarının ismi karbon nanotüptür. Yapısal olarak grafene benzerler; grafinler altıgen halkalara sahiptir, fulerenlerde beşgen halkalar da mevcuttur.

İlk bulunan fuleren C_{60} 'tır. (60 karbondan oluşan top)Diğer fuleren

örnekleri: yıldırımdan sonra oluşan iste saklanan C_{70} , C_{76} ve C_{84} molekülleridir.



Şekil 3.1. C_{60} fullorenin şematik olarak gösterilmesi.

Mart 2008'de fulerenlerin içinde ağırlıklarının %8'i kadar hidrojen depolayabilecekleri bulunmuştur.(1) Fulerenler çok reaktif yapılardır. Nanoteknoloji dalında fulerenlerin ısı direnci ve süperiletkenlik özellikleri üzerinde çok durulmaktadır. Ayrıca fulerenlerin molekül tanıma uygulamalarında da kullanılması düşünülmektedir.

C_{60} 'ın fiziksel özellikleri:

Ağırlık bakımından yoğunluk: 1.72 g/cm^3

Moleküler yoğunluk: $1.44 \times 10^{21}/\text{cm}^3$

İki karbon arası ortalama uzaklık: 1.44 Å

Dış Çap: 10.18 Å

Atom başı bağlanma enerjisi: 7.4 eV

Kaynama noktası: 800 K 'da süblimleşiyor

Fulerenler birçok çözücünde çözünürler. En yaygın olanları toluen ve karbon disülfittir. Bu sıvılarda çözüldüğü zaman saf Buckminsterfullerene mor rengi, C_{70} kırmızı kahverengi rengi alır. Fulerenler oda sıcaklığında bir çok çözücünde çözünebilen tek karbon allotropudur. Bir çok araştırma fulerenlerin zehirli olmadığını ispatlamıştır. Top Fuleren Çeşitleri, buckminsterfullerene ve bor buckyball'u olarak ikiye ayrılabilir.

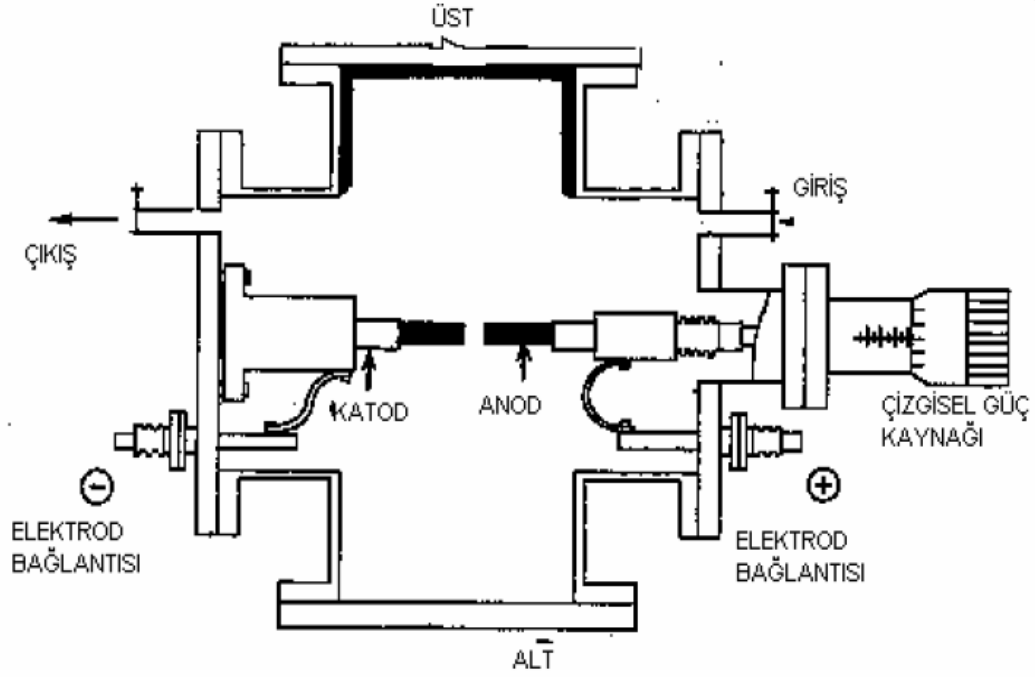
3.3. Karbon Nanotüplerin Yapımı

Tek duvarlı nanotüpler(Single Walled Nano Tubes-SWNT) 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 STM 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 büyütme 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.

3.3.1. Ark Boşalım ve Lazer Buharlaştırma Yöntemi

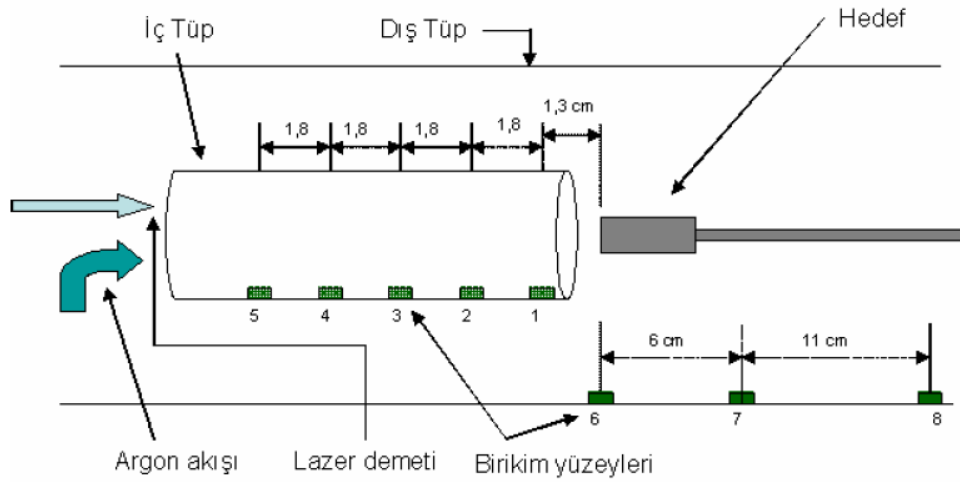
Ark boşalım işlemi karşılıklı karbon anot ve katotları arasından yüksek bir akım geçirilerek uyarılan helyum plazmasının karbon anodu buharlaştırmasını içerir [15].

Ark boşalımı hem tek duvarlı karbon nanotüp (Single Walled Carbon Nanotubes-SWCNT) hem de yüksek kalitede çok duvarlı karbon nanotüp (Multi-Walled Carbon Nanotubes-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. Elektrotlar yüksek saflıkta iki grafit çubuktan oluşur. Anot 6 mm çapında, uzun buna karşın katot çok daha kısa, 9 mm çapındadır. Katodun etkin bir şekilde su ile soğutulması iyi kalite nanotüp yapabilmek için gereklidir. Ayrıca anot 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 anot, ark olayı gerçekleşinceye kadar katoda yaklaştırılır. Sabit bir ark elde edildiğinde, çubuklar arası uzaklık 1mm ya da daha az tutulmalıdır. Çubuklar genelde dakikada birkaç mm'lik bir hızla erir. Çubuk eridiğinde güç kesilmeli ve oda açılmadan önce soğutulmaya bırakılmalıdır. Buharlaşıma 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 [15,16,17].

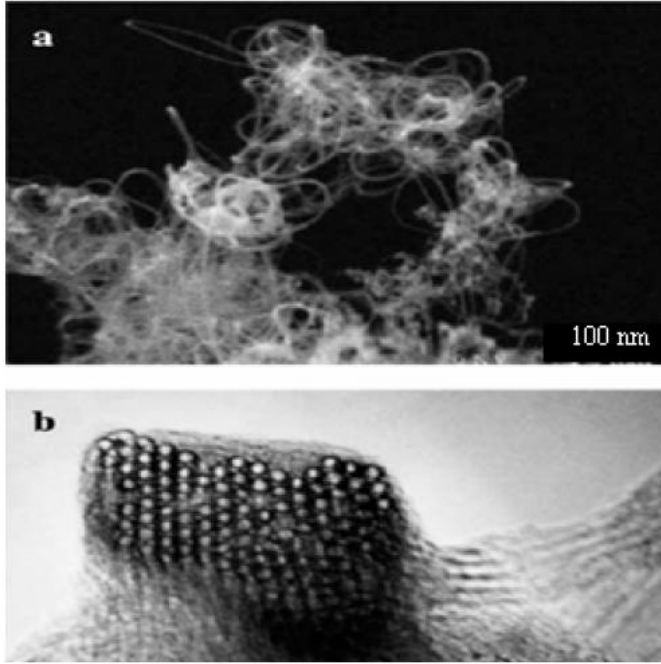


Şekil 3.2. T.W. Ebesen ve P.M. Ajayan Tarafından Geliştirilen Ark Boşalım Sentez Mekanizması.

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 [18], 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 [19,20]. Üretilen karbon nanotüpler çok saf olmakla birlikte verim oldukça düşüktür (~ 0,4 gram/saat) [18].



Şekil 3.3 Rice Üniversitesi İmkanlarıyla NASA Tarafından Geliştirilen Lazer Buharlaştırma Yöntemiyle Sentez Mekanizması.



Şekil 3.4. a, b. Lazer Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen SWCNT.

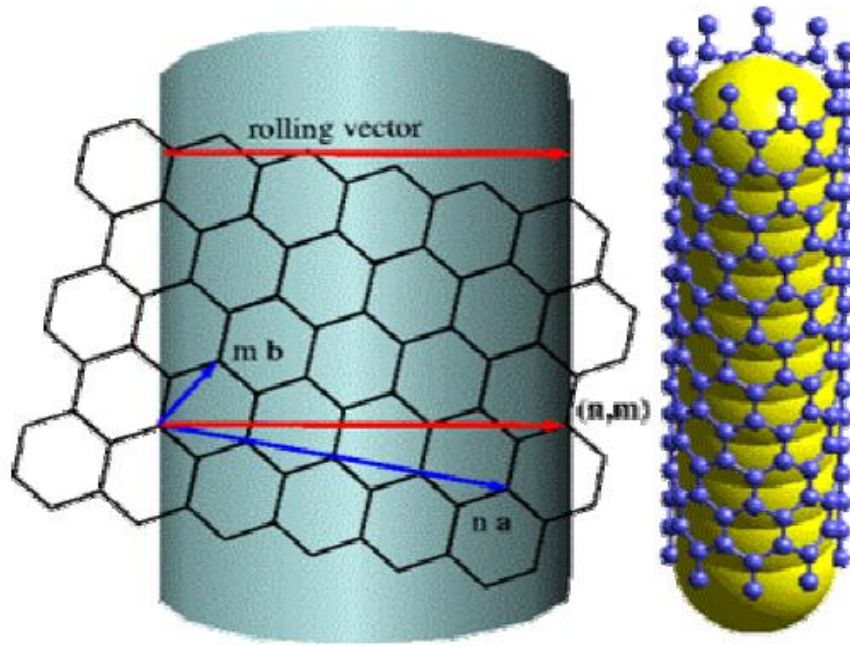
3.4. Karbon Nanotüplerin Fiziksel Yapıları ve Özellikleri

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 [21].

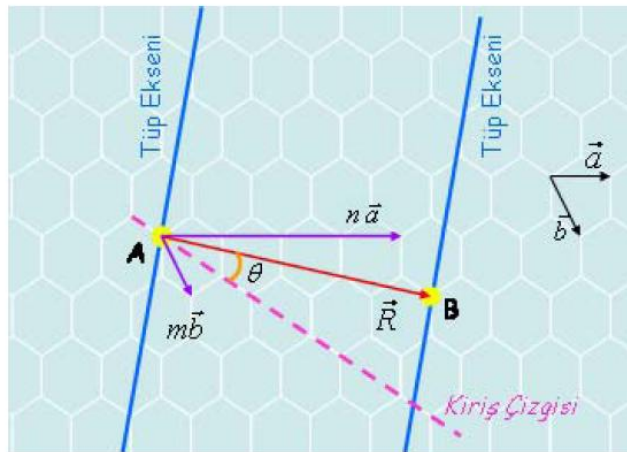
Kurşun kaleminizdeki grafit, bal peteği deseninde sıralanmış karbon atomlarının bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Peteğin katmanları birbirlerinin üzerine yığılmış durumda ve grafitin her bir katmanı, çok kararlı, güçlü ve esnek bir yapıdadır. Her bir katman, kendi başına da kararlılığını koruyabildiğinden, 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 raketlerinde, 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 [21].

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 3.5. 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 3.6. Karbon Nanotüpün Oluşumu ve Çeşitlenimi.

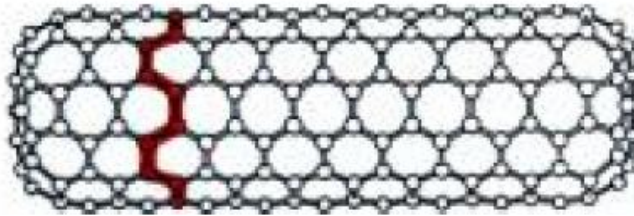
Yukarıdaki model üzerinde nanotüpün oluşmasını ve çeşitlerini anlamaya çalışalım. Mavi çizgiler tüp eksenini olsun yani bu çizgiler boyunca

şekli keser ve uçlarını silindir şeklinde 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 R vektörü elde ederiz. Bu vektör boyunca grafit yaprak bir tüp şekline doğru yuvarlanır. Yuvarlama vektörü

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

denklemleri ile verilir. Denklemlerde a ve b grafit yaprak düzleminde bir birim hücreyi belirleyen birim vektörlerdir. n ve m ise tam katsayılarıdır. 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.



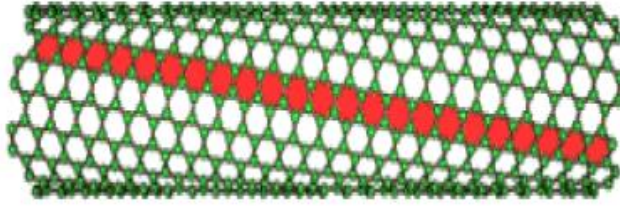
Şekil 3.7. Kiriş Karbon Nanotüp.

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



Şekil 3.8. 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 3.9. Kiral Karbon Nanotüp.

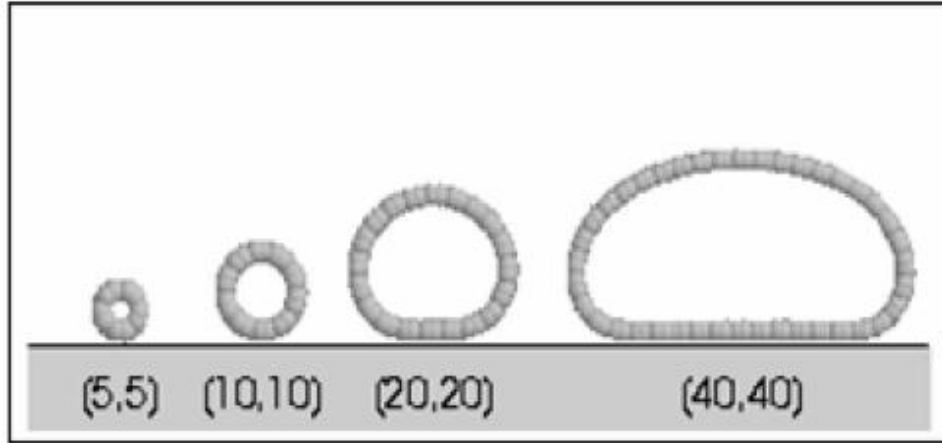
Aynı sınıflandırmayı altıgen benzen halkalarının yerleşimini temel alarak ta yapabiliriz. Bu yerleşim tüp eksenine paralel ise zigzag tüp deriz ve nanotüp yarı iletken gibi davranır. Yerleşim eksene dik olduğunda armchair tüp deriz ve nanotüp metal özellik gösterir. Eğer iki sınır arasında ise $\{(n - m) / 3 \text{ tamsayı olmalıdır.}\}$ kiral nanotüptür ve yarı metal özellikler sergiler. Silindirin çapı ve belirlediğimiz açı 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 [22].



Şekil 3.10. Çap Değişiminin Nanotüp Yapısı üzerindeki Etkisi.

Tüplerin özellikleri 2 faktörden dolayı dikkat çekicidir. Birincisi onları tek boyutlu bir nesne durumuna getiren boyutları, ikincisi ise karbonun sıra dışı özellikleridir. 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) [22].

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 [22].

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.

3.4.1. Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri

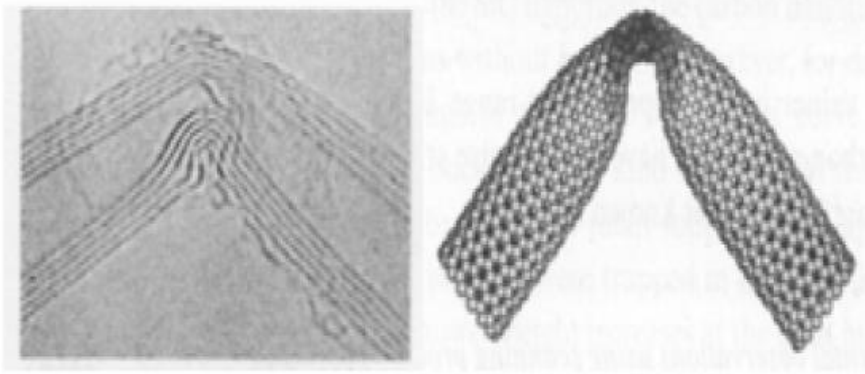
Tek bir grafit levhası yarı-metaldir. Bu sahip olduğu elektriksel özellikleri nedeniyle yarı-iletken ile metal arasında bir düzeyde yer aldığı anlamına gelmektedir. Grafit levha yuvarlanarak nanotüp oluşturulduğunda; daire çevresinde yalnızca karbon atomları sıralanmaz, aynı zamanda elektronların kuantum 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 eksenini 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 giriş açlarına bağlı olarak yarıiletken olduğunu göstermiştir. Genel olarak (n,m) bir karbon nanotüp $n-m=3q$ (q tam sayı) olmak şartıyla metaliktir. Bütün giriş 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

diyot adı verilen bir elektrik devresi gibi işlev gördüğü tesbit edilmiştir. Diyotlar devrelerde genellikle alternatif akımı, doğru akıma çevirmekte kullanılır ve doğrultucuların temelini oluşturur. Elektriksel özelliklerin nanotüpün çapına ve kirişine kuvvetli biçimde bağlı olması nedeniyle teorik tahminlerin doğruluğunu test etmek için yapılan deneyler güçlükle gerçekleştirilmiştir. Yapılar üstünde elektronik ve optik nano ölçeğe 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].

3.4.2. 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 $\sim 1 \mu\text{m}$, çap $\sim 1 \text{ nm} - 50 \text{ nm}$) [18]. Karbon fiberlerinin aksine, tek duvarlı karbon nanotüpler dikkate değer oranda esnektir. Burkulabilir, düzleştirilebilir, küçük daireler şeklinde kıvrılabilir. Ya da 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 3.11. 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 silindirik 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 [23].

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. NANO BEZELYELER

Karbon nanotüplerin bulunuşundan bu yana yapılan deneysel ve teorik çalışmalar sonucunda nanotüpler hakkında elde edilen fiziksel, kimyasal, mekanik, manyetik özellikler gibi büyüleyici özellikleri bilim dünyasını etkilemiştir. Bununla birlikte karbon nanotüplerin içerisindeki boşluğun başka atomlar tarafından doldurulması sonucu elde edilen yapının özellikleri de oldukça ilginçtir. Bu yapı karbon nanotüplerle ilgili çalışmalara yeni bir boyut kazandırmıştır. [24,25,26,27]

Karbon nanotüpün içerisindeki doldurulması ilk defa Ajayan ve Iijama tarafından çok duvarlı karbon nanotüpleri ve Pb atomlar kullanılarak başarılabılmıştır. Yüzey özelliklerinden dolayı Pb parçacıklarının nanotüpün içine girdiği görülmüştür. Bu olay nano ölçekte capillary etkisi ile açıklanabılmıştır. Bu olayın makro ölçekte capillary etkisiyle aynı olduğu ispatlanmıştır. Yüksek çözünürlüklü iletim elektron mikroskobu (high-definition transmission electron microscopy- HRTEM) ve enerji dağılımlı X-ışını analizi sayesinde nanotüp içerisindeki Pb atomları gözlemlenmiştir. [28,29]

Karbon fuleren moleküllerinin nanotüplerin içerisine yerleştirilmesi 1998'de kazara keşfedilmiştir. Luzzi ve çalışma arkadaşları açık uçlu SWCNT'leri saflaştırmaya çalışırken C_{60} fulerenlerin nanotüp içerisinde bezelye taneleri gibi bir hat üzerinde dizildiğini gözlemlediler. Oluşan yapı daha sonra literatürde, nanotüp bezelye, fuleren bezelye, bezelye, ya da bizimde kullanacağımız gibi, nano bezelye olarak anılmaktadır. [31]

Nano bezelyelerin bulunuşundan bu yana yapılan araştırmalar sonucu elde edilen fiziksel ve kimyasal özellikleri CNT araştırmalarına etkileyici ve ileri derecede bir alan daha kazandırmıştır.

4.1. Nano bezelyelerin sentezi

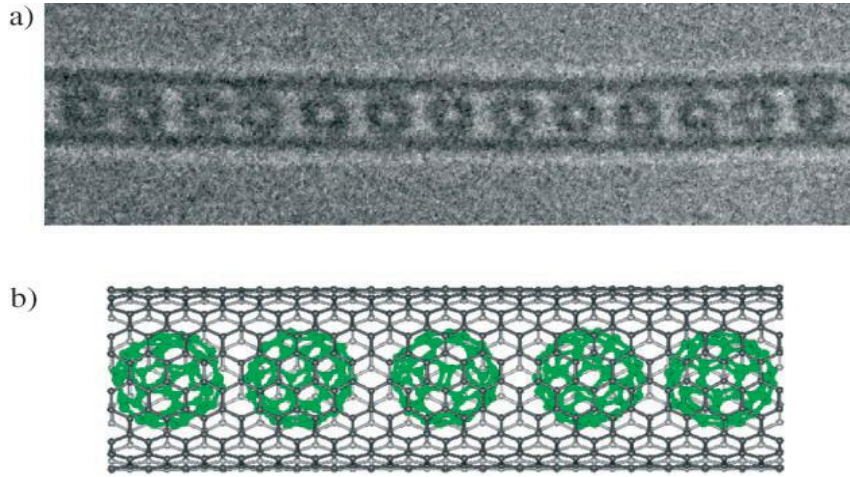
İlk kullanılan tekniklerle CNT sadece %5 oranında doldurulabilmekteydi. Daha sonra geliştirilen buharlaştırma tekniği ile nanotüpün %80-85'ini doldurmak mümkün olmuştur. Bu teknikte saflaştırılan fulerenler ve açık uçlu SWNT'ler kuartz tüp içinde vakumlanır ve burada iki gün boyunca 400°C-600°C arasında (10^{-5} tor) ısıtılır. Bu sıcaklık ve basınçta fuleren molekülleri süblimleşir ve SWNT'ün içine girer. Yüksek dolum sağlanmasında en önemli kurallardan biri nanotüpün yüksek derecede saflaştırılmış ve yarıçapının fulereni içine alacak kadar büyük olmasıdır. C₆₀ fuleren molekülü, karbon atomlarının van der Waals yarıçapına bağlı olarak (0,34nm), yaklaşık 1nm yarıçapa sahiptir. Bu sebepten kullanılan karbon nanotüplerin yarıçapları bu derecede ya da daha büyük olması gerekmektedir. Fulerenler SWNT'ün içine yerleştirildikten sonra nanotüpün dış duvarına yapışan fulerenler toluen gibi organik çözücülerle ultrasonik temizleme yapılarak yüzeyden uzaklaştırılır.

Buharlaştırma metodunun yanında nano bezelyeler sıvı faz reaksiyonu ile de elde edilebilir. Bu yöntemde SWNT'ler fuleren çözeltisi içerisine konulur ve fulerenler nanotüpün içine girer. Buharlaştırma metoduyla karşılaştırıldığında bu yöntem çok daha az, yaklaşık %60-70 oranında, doluluk sağlar. Yinede ısıya karşı dayanıksız ve ısıyla bozulan örnekler için, DNA ve biyolojik moleküller gibi, sıvı faz yöntemi oldukça önemli ve yaygın bir metottur. [32,33]

4.2. Nano bezelyelerin yapısı

Nano bezelyelerin yapısı HRTEM, elektron kırınımı (electron diffraction-ED), X-ışını kırınımı (X-ray diffraction-XRD) ve AFM ile analiz edilebilir.

HRTEM nano bezelyedeki fulerenleri ve nanotüpün yapısını incelemeye oldukça ileri bir metottur. Bu metot sayesinde nano bezelyenin yapısı bir boyutlu olarak incelenebilir. Fulerenlerin yerleri, nanotüp içerisinde dizilişleri, gibi özellikleri net olarak gözlemlenebilir. [34,35]



Şekil 4.1. a) C_{60} nano bezelyenin HRTEM ile görüntülenmesi

b) C_{60} nano bezelyenin fuleren diziliminin modellenmesi

Yine de bu yöntemde elde edilen veriler AFM' de olduğu kadar net ve üç boyutlu değildir. AFM çok küçük bir alanı taramasına rağmen nano bezelyelerde üç boyutlu topografik analiz vermektedir.

5. SONUÇLAR: SÖNÜMÜN MODELLENMESİ

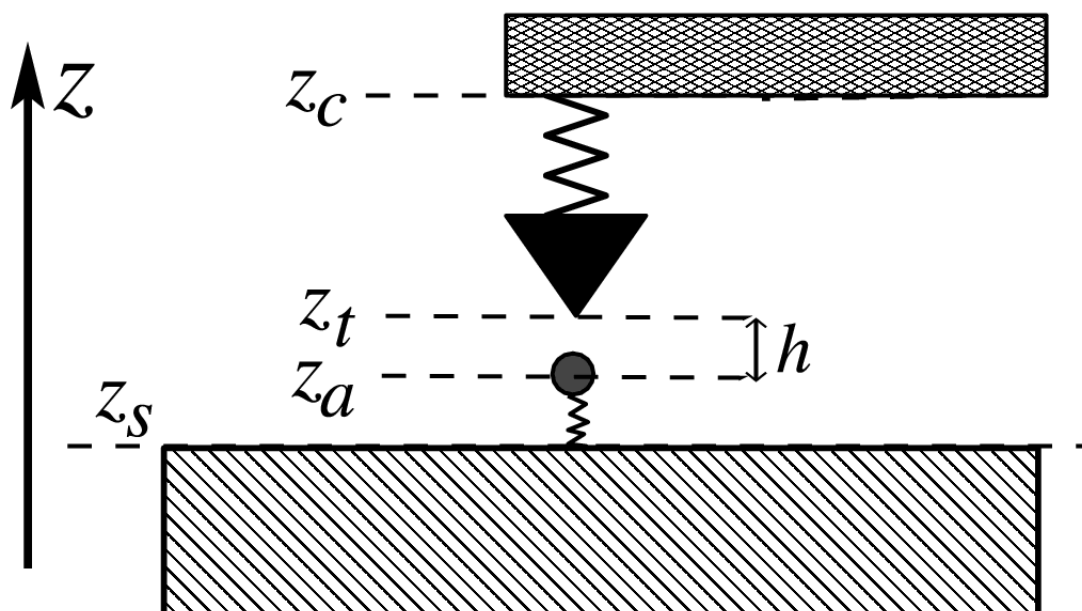
Elde edilen sonuçların verileceği bu bölümde Atomik kuvvet spektroskopisi sırasında gözlenen sönümün orijinini ve nanotüp yarıçapına göre nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla yapmış olduğumuz moleküler dinamik simülasyonlarından ve bunlardan elde edilen bulgulardan bahsedilecektir. Nano-bezelyelerin kuvvet spektroskopisi sırasında gözlenen sönümün AFM ucunun titreşim enerjisinin bir kısmının örneğin titreşim modlarından bazılarını uyarması şeklinde anlaşılabilir. Ancak, deneysel olarak gözlenen sönüm değerleri ile AFM ucunun titreşim frekansları karşılaştırıldığında rezonans durumunda bile anlaşılmayan bir durum ortaya çıkmaktadır: Uyarılan modların enerjilerine karşılık gelen frekans değerleri AFM ucunun titreşim frekansına göre oldukça yüksektir. Yaptığımız MD simülasyonları ile hangi frekansların uyarılabileceğini ve nanotüp yarıçapına göre nasıl bir değişim gösterdiğini araştırdık.

5.1. Simülasyon yöntemi

AFM'deki sönümü modellerken deneysel aletin temassız modda çalışıyor olmasından yola çıkarak AFM ucunun etkileşme potansiyelinin itici kısmını göremeyecek kadar uzakta olduğu varsayılmıştır. Bu nedenle karbon nano-bezelye ile AFM ucunun etkileşmesi sırasında AFM'in en yakındaki atomlara çekici bir kuvvet uyguladığı varsayılmaktadır. AFM deneyinde kullanılan sistemin şematik gösterimi şekil 5.1'de gösterilmektedir. Deney sırasında sönüm gözlenebilmesi için örneğin en üst katmanında bulunan atomların spektroskopi yaparken uyarılabilecek şekilde yumuşak etkin yay sabitleriyle alt-taşa bağlanmış olması gerekmektedir. AFM ucunun örneküzerinde oluşturabileceği titreşimleri gözlemek amacıyla, simülasyonlarımızda AFM ucu ile etkileşme sonucu yukarı çekilen atomun titreşen AFM ucunun yüzeyden uzaklaşması sırasında geri bırakılması ile oluşan titreşimleri elde etmek için nanotüp yüzeyinden yukarı çekilip bırakılan yüzey atomlarının izlediği yol klasik moleküler dinamik simülasyonları ile hesaplanmıştır. AFM ucuna en yakın atomun yerdeğiştirmesi sürekli kaydedilerek ortalama pozisyon ve bu pozisyondan olan yerdeğiştirmeler zaman bağlı olarak elde

edilmiştir. Daha sonra bu elde edilen yerdeğiştirme değerlerine Fourier dönüşümü uygulanarak söz konusu öncü atomun titreşim frekansları bulunmuştur. Elde edilen Fourier spektrumlarının incelenmesi sonucu temassız modda çalışan bir AFM ucunun oluşturabileceği titreşimlerin frekans değerleri elde edilmiştir.

Simülasyonlar nanotüp boyunca farklı noktalarda tekrarlanarak elde edilen sönümün yüzeyin altındaki yapıya bağlı olup olmadığına, eğer bağlı ise bunun nano-bezelye içinde bulunan fulerenin konumuna bağlılığı üzerinde durulmuştur.



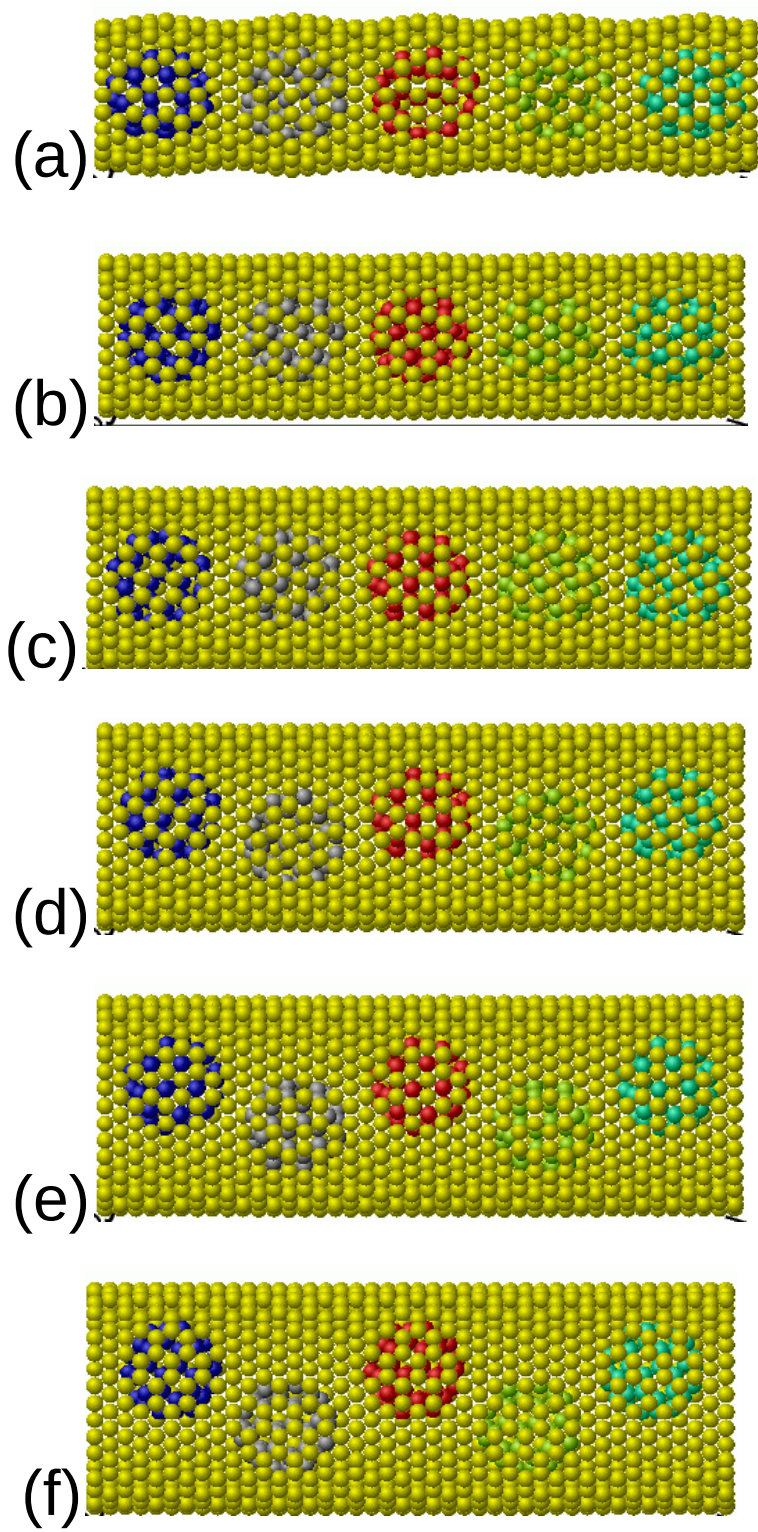
Şekil 5.1. Atomik kuvvet spektroskopisinin şematik gösterimi

Nano-bezelyelerin atomik kuvvet spektroskopisi sırasındaki sönümün nanotüp yarıçapına nasıl bağlı olduğunu bulmak için farklı yarıçaplarda arm-chair nanotüpler kullanılarak bunların içine C₆₀ fuleren koyarak farklı nano-bezelyeler oluşturulmuştur. Her bir fuleren için, fuleren ve nanotüp yarıçaplarına bağlı olarak en yüksek ihtimalle ve en kararlı bir şekilde yerleşeceği bir nanotüp yarıçapı mevcuttur. Bu çalışmada kullanılan C₆₀ fuleren için (10,10) nanotüpe karşılık gelen 1.4 nm çap değerinde fulerenin nanotüp içinde bulunması sonucunda kazanacağı enerjinin en yüksek olduğu toplam enerji hesaplamaları konjüge gradiyent yapı optimizasyonları sonucunda bulunmuştur.

Moleküler dinamik simülasyonları sırasında 0.5 fs zaman basamağı kullanılmış ve simülasyonlar 50 ps zaman aralığını kapsayacak şekilde 100 000 zaman basamağı uzunluğundadır. Nanotüp ve fuleren içindeki atomların birbirleri arasındaki etkileşimler Tersoff potansiyeli tanımlanmış ve nanotüp atomları ile fuleren atomları arası zayıf etkileşimler ayrıca Tersoff potansiyelini tamamlayıcı olarak eklenmiştir. Zayıf etkileşimler için kullanılan potansiyel grafit tabakaları arasındaki etkileşim enerjisini ve c-ekseni boyunca grafitin mekanik özelliklerini doğru elde edecek şekilde fit edilmiştir. Her zaman basamağında çekilip bırakılan atomun konumu kaydedilip, daha sonra bu atomun yer değiştirmesi için Fast Fourier dönüşümü kullanılarak sistemde uyarılan fonon frekansları bulunmuştur.

5.2. Fulerenlerin nanotüp içindeki denge konumu

Fulerenler nanotüp içinde enkapsüle olduklarında fuleren ile nanotüp duvarları arasındaki etkileşmeden dolayı bir enerji kazancı olur. Bu enerji kazancına enkapsülasyon enerjisi denir. Toplam enerji ve yapı optimizasyonu hesaplamalarımızdan elde ettiğimiz enkapsülasyon enerjilerine göre C_{60} fulerenin en muhtemel enkapsüle olacağı nanotüp (10,10) nanotüptür. Bu çalışmada kullanılan nanotüplerin tamamı kiral indeksleri (8,8) ile (14,14) arasındaki arm-chair nanotüpler olup artan kiral indeks değeri artan çap değerine karşılık gelmektedir. Şekil 5.2'de kiral indeksi (8,8) ile (13,13) arasında bulunan nanotüplerin nano-bezelyelerinin atomi yapısı gösterilmektedir. Nanotüp çapının C_{60} fuleren için optimum değerden daha küçük olduğu (8,8) nanotüpün nano-bezelye yapısı Şekil 5.2(a)'da gösterilmektedir. Bu şekilden de anlaşılacağı üzere, nanotüp fuleren için dar olduğundan dolayı nanotüp duvarı artık düz olmamakta ve içerdeki fulerenin konumunu yansıtan bir şekil almaktadır. Şekil 5.2(b) ve (c)'de gösterildiği gibi nanotüp çapının optimum çap değeri civarında olması durumunda nanotüp yüzeyinde kayda değer bir bozulma görülmemektedir. Şekil 5.2 (b),(c) ve (d)'den de anlaşılacağı üzere çapı optimuma yakın ve daha küçük nanotüplerde fuleren nanotüp ekseninde yer almaktadırlar ve nanotüp ile fuleren arasında iyi bir mekanik bağ mevcuttur.



Şekil 5.2. Fulerenlerin nanotüp içindeki optimum pozisyonu. (a) (8,8), (b) (9,9), (c) (10,10), (d) (11,11), (e) (12,12), (f) (13,13) nanotüp kullanılarak elde nano-bezleyelerin optimum atomik yapısı. Sarı toplar nanotüp atomlarını ve diğer renkli toplar da içindeki fuleren moleküllerini göstermektedir.

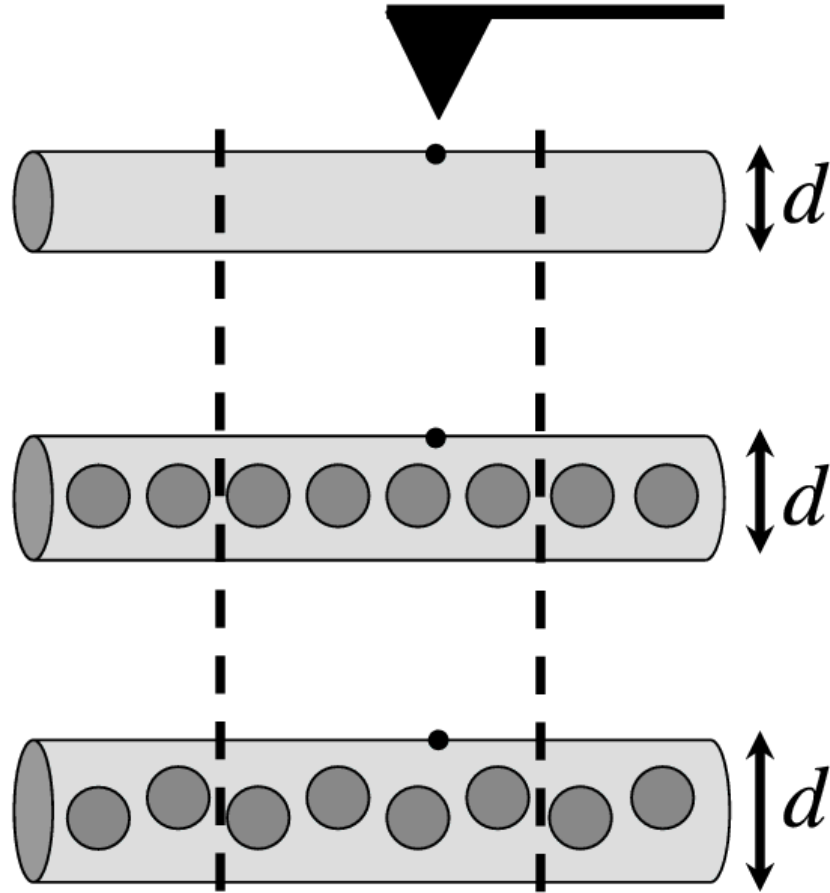
Nanotüp yarıçapının küçük olduğu durumlar enerjetik olarak daha az tercih edilir olsalar da bu nanotüplerden nano-bezelye yapılması her ne kadar çok sıklıkla olmasa da mümkün olmaktadır. Nanotüp çapının optimum değerden büyük olduğu durumlarda da fuleren nanotüp duvarının daha küçük bir kısmı ile etkileştiği için enkapsülasyon enerjisi azalır ve enerjetik olarak daha az kararlı bir durum oluşur.

Nanotüp duvarının optimum çaptan büyük olduğu nano-bezelyeler için atomik yapı Şekil 5.2(d), (e), ve (f)'de gösterilmektedir. Nanotüp çapının büyük olduğu durumda fulerenler nanotüp ekseninde yer almadığı ve düz zincir oluşturmak yerine zig-zag şeklinde bir görünüm oluşturduğu görülmektedir. Şekil 5.2'de gösterilen nanotüplerin çapının daha da üstünde değerlere sahip çaplı nanotüpler olması durumunda fulerenler zig-zag yerine spiral oluşturması beklenir. Ancak, bizim ilgilendiğimiz nano-bezelyeler için spiral oluşumunu dikkate almaya gerek yoktur.

5.3. Moleküler dinamik simülasyonları

Atomik kuvvet spektroskopisi sırasında temassız modda iken AFM ucunun alt-taş üzerine olan etkisi en çok, en yakında atom tarafından hissedilir. Temassız modda iken, AFM ucu itici kuvvet bölgesinden uzakta kaldığından etkileşme sadece çekici olarak modellenmektedir. Şekil 5.1'de gösterildiği gibi sistem yay sabitleri orantısız iki yaydan oluşuyor gibi düşünülebilir ve sönümün “stick-slip” tutunma-kayma hareketinden kaynaklanması beklenir. Bu sırada alt-taşa aktarılan enerjinin yeniden AFM ucu tarafından geri alınmaması için alt-taşın fonon modlarından bir ya da daha fazlasını uyarması gerekmektedir. Moleküler dinamik simülasyonları ile hangi durumlarda alt-taş içinde fonon modlarının uyarılabileceği araştırıldı. Moleküler dinamik simülasyonlarında AFM ucuna en yakın olan ve Şekil 5.3'te AFM ucunun altındaki nokta olarak gösterilen atom 0.3 Angstrom yukarı çekilip bırakılmış, ve sonrasındaki yer değiştirmesi kaydedilmiştir. Bu yer değiştirmenin Fourier dönüşümü alınarak uyarılan titreşim modlarının frekansları elde edilmiştir. Test sistemi olarak önce simülasyonlar Şekil 5.3'te şematik olarak gösterilen boş nanotüp ile yapılmıştır. Boş nanotüp için yapılan Fourier analizi sonucu sadece “Radial Breathing Mode (RBM)” radyal

genleşme-daralma modunun uyarıldığı bulunmuştur. Bulunan bu sonuçta deneysel sonuç ile oldukça iyi örtüşmektedir. Boş nanotüp için sadece bir mod uyarıldığından AFM ucundan nano-bezelyeye enerji aktarımı için yeterli kanal yoktur ve sönüm zayıf olmalıdır. Bu sonuç deneyde gözlenen zayıf sönüm ile uyum halindedir.



Şekil 5.3. Nanotüp ve nanobezelyeler için temassız AFM deneyinin simülasyonu sırasında çekilip bırakılan atomun fulerenlere göre konumu ve farklı çaplardaki nanotüplerin doldurulma şekillerini şematik gösterilmesi.

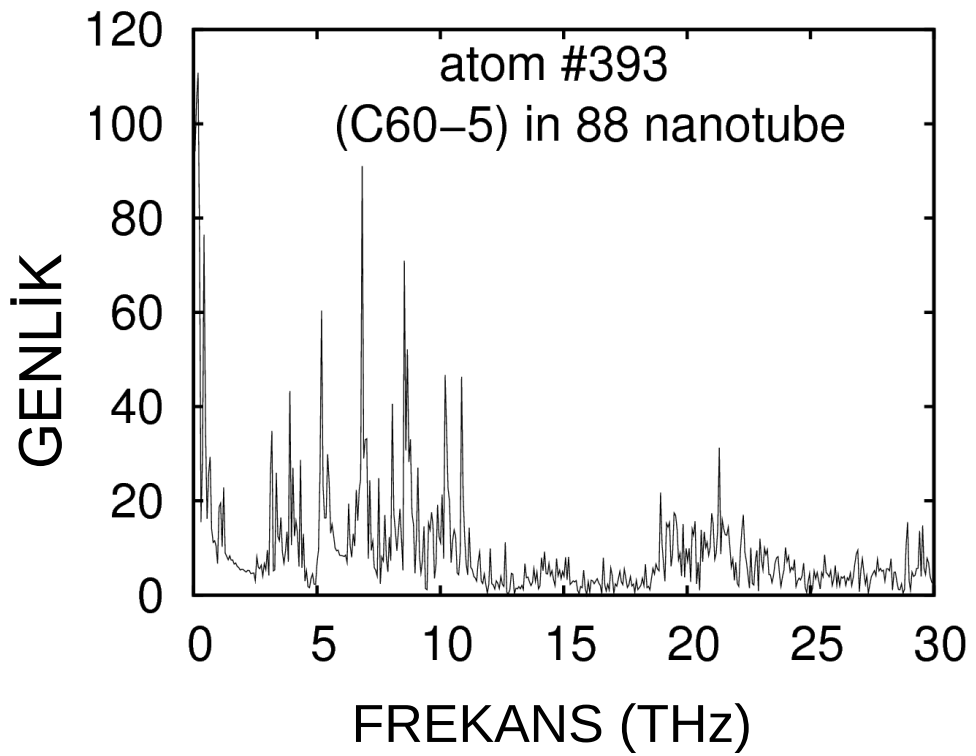
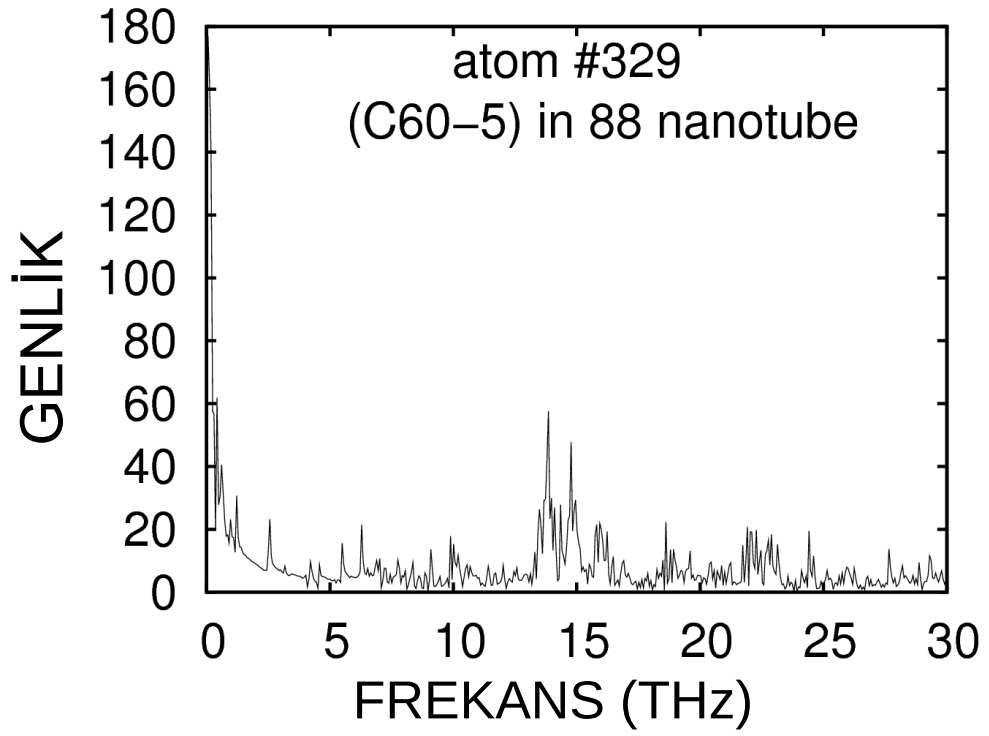
Boş nanotüp için yapılan simülasyonların başarılı olmasının ardından nano-bezelyeler için de benzer simülasyonlar yapılmıştır. Boş nanotüp için tüm atomlar özdeş olduğundan eksen üzerinde AFM ucunun bulunduğu konuma bağımlılık beklenmez iken, nano-bezelyeler için AFM ucunun fulerenin bulunduğu yere bağlı olması beklenir. Bu nedenle nanotüp üzerinde farklı atomlar çekilip bırakılarak simülasyonlar tekrarlanmıştır.

5.4 Sönümün konuma bağıllığı

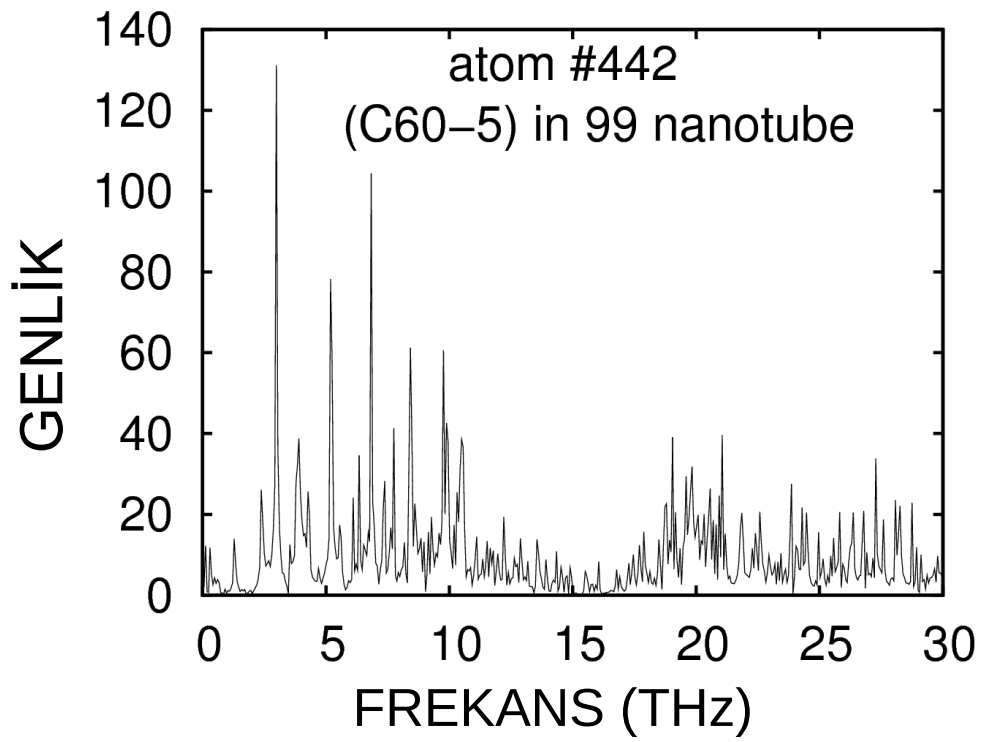
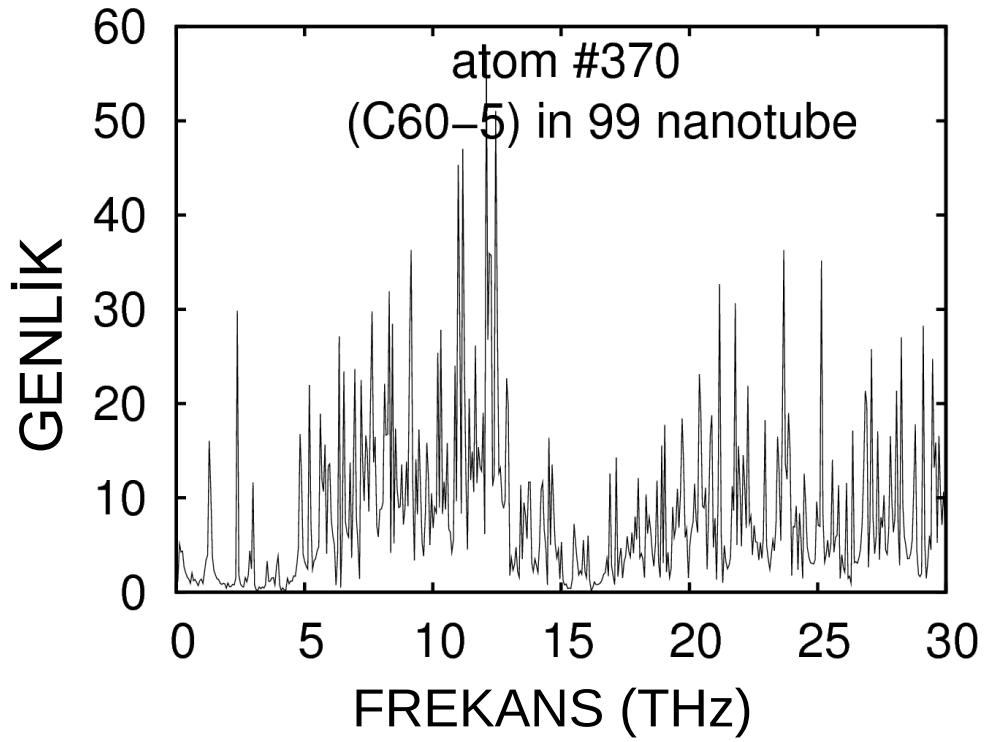
Boş nanotüp için yapılan simülasyonların başarılı olmasının ardından nano-bezelyeler için de benzer simülasyonlar yapılmıştır. Boş nanotüp için tüm atomlar özdeş olduğundan eksen üzerinde AFM ucunun bulunduğu konuma bağımlılık beklenmez iken, nano-bezelyeler için AFM ucunun fulerenin bulunduğu yere bağlı olması beklenir. Bu nedenle eksen üzerinde farklı atomlar çekilip bırakılarak simülasyonlar tekrarlanmıştır.

Şekil 5.2’de de görüldüğü gibi nanotüp ile fuleren arasında mekanik bağlaşım nanotüp yarıçapına güçlü bir bağıllık gösterir. Mekanik bağlaşımın yüksek olduğu durumlarda sönümün eksen üzerindeki konuma daha fazla bağlı olduğu gözlenmiştir. Özellikle (8,8) nanotüp için uyarılan fonon frekanslarının AFM fulerenin tepesinde ve tam orta noktasında olduğunda büyük farklılık gözlenmiştir. Beklentilerimizin aksine yüksek frekanslı fononlar AFM ucu fulerenin tepesinde olmadığı zaman uyarılabilmektedirler. Şekil 5.1’de gösterilen modelde yer alan alt-taş üzerindeki yay, AFM ucu tam olarak fuleren üzerinde iken oldukça serttir. Bu durumda nanotüp yüzeyi AFM ucunun zayıf çekim kuvvetinden çok az etkilenebilmekte ve AFM ucu fonon modları uyarmakta başarısız olmaktadır.

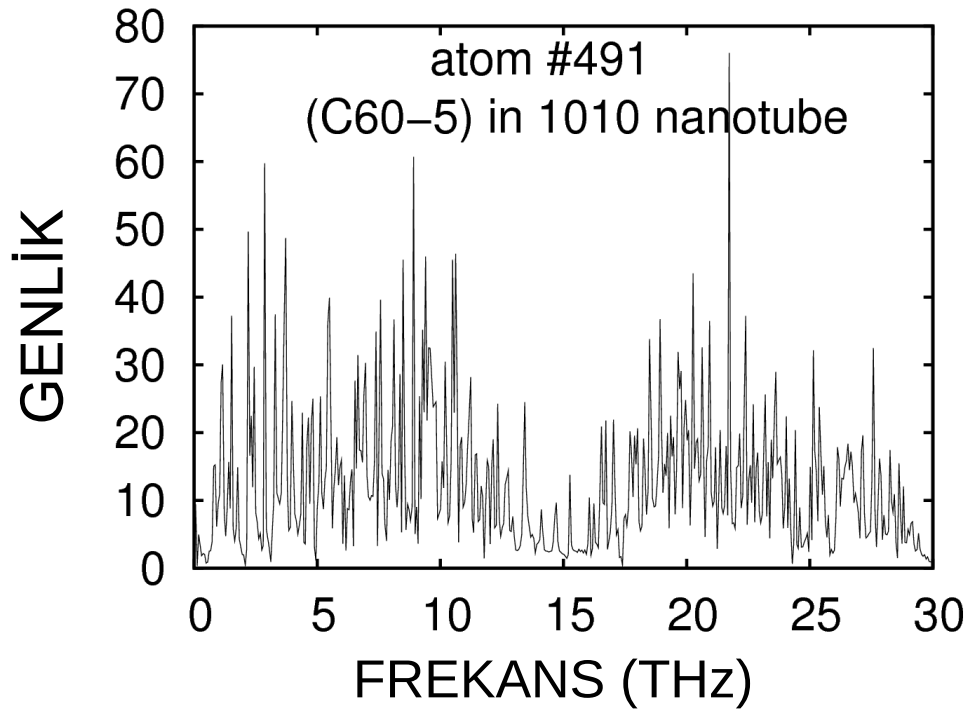
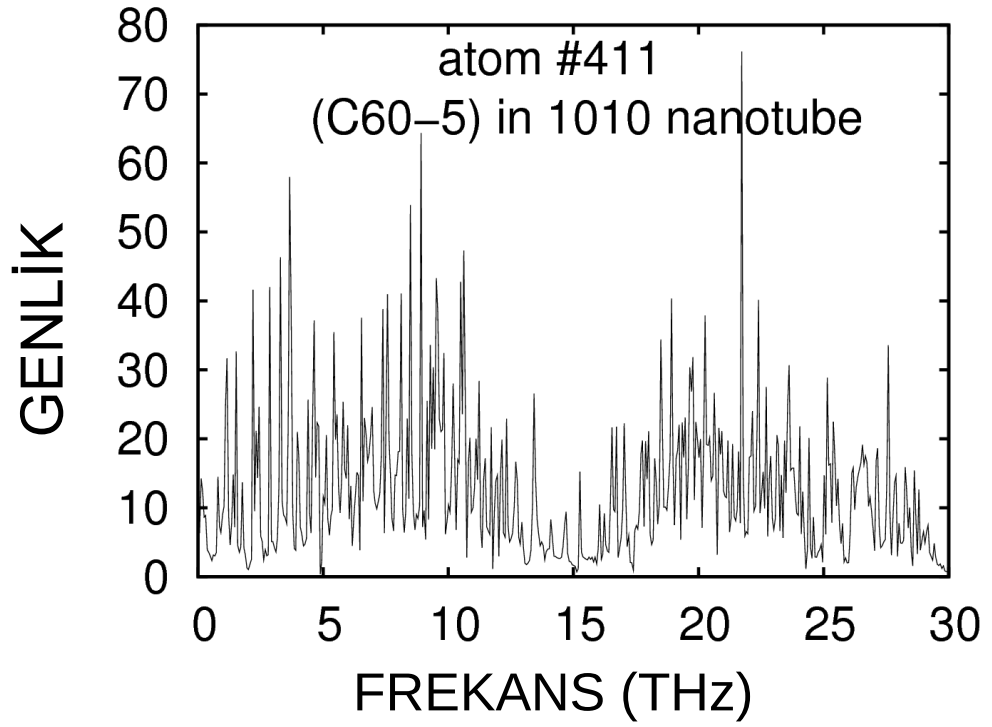
Nanotüp çapı optimum değerden büyük olduğunda mekanik etkileşme zayıf olmakta, ancak uyarılabilecek yumuşak modların var olması nedeni ile sönüm oluşma ihtimali bulunmaktadır. Bu durumda iken daha önce de bahsedildiği gibi fulerenler zig-zag yaptıklarında en kolay uyarılabilecek modlar bu zig-zag desenin açılıp kapanması şeklindeki modlardır. Bu modlar çok düşük frekanslı olduğundan eksen üzerinde konuma bağıllık zayıftır.



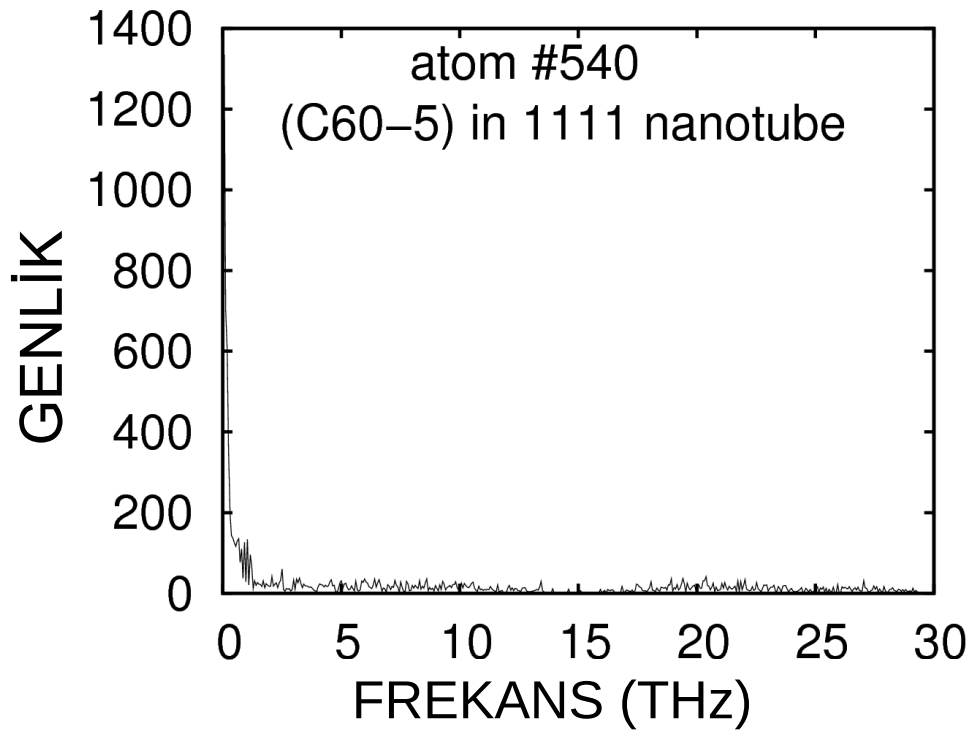
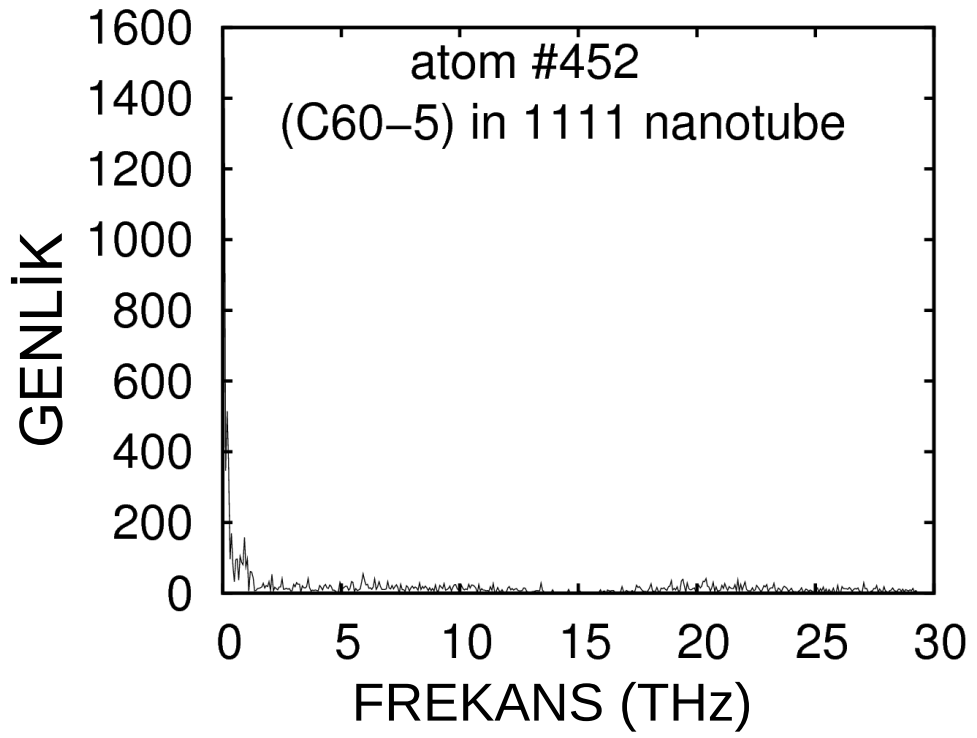
Şekil 5.4 (8,8) Nano bezelye için uyarılan atomun titreşim spektrumunun konuma bağımlılığı



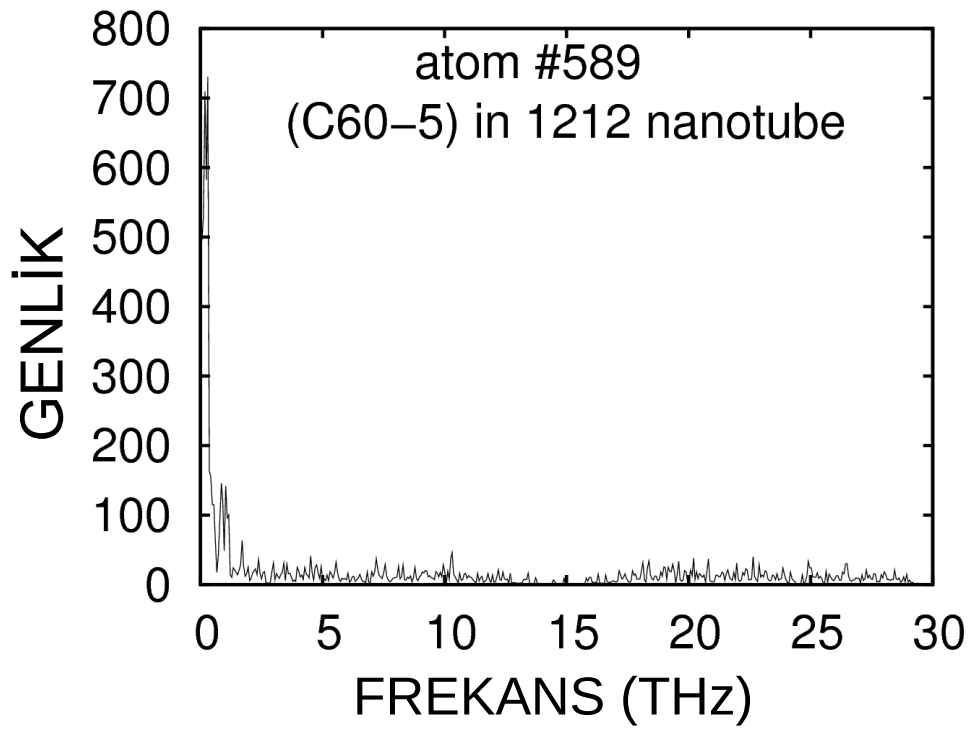
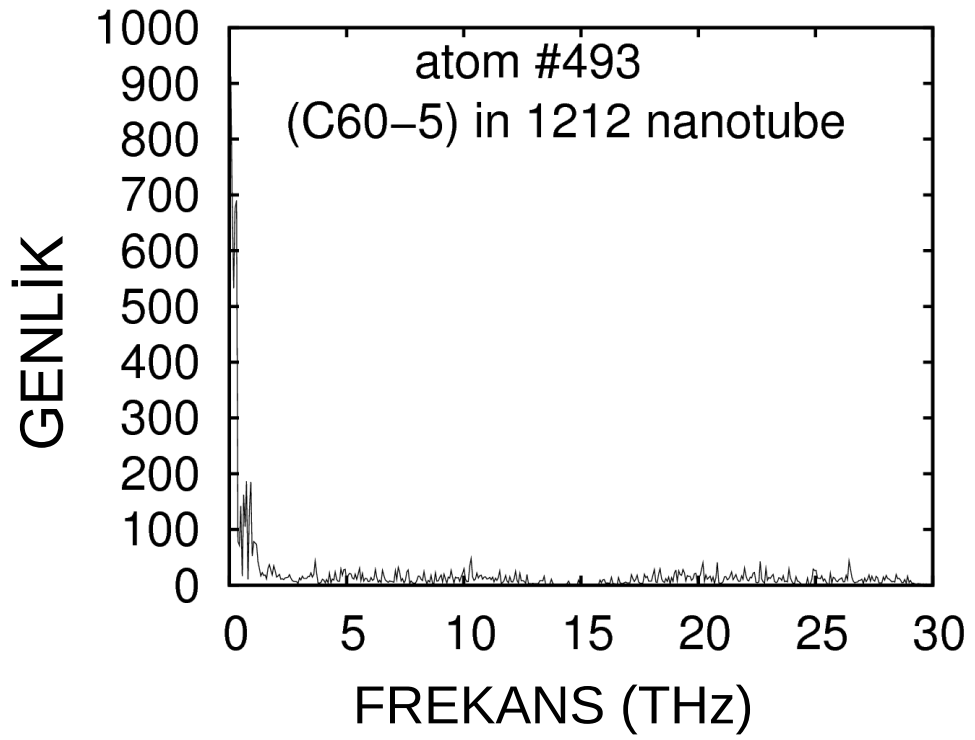
Şekil 5.5 (9,9) Nano bezelye için uyarılan atomun titreşim spektrumunun konuma bağımlılığı



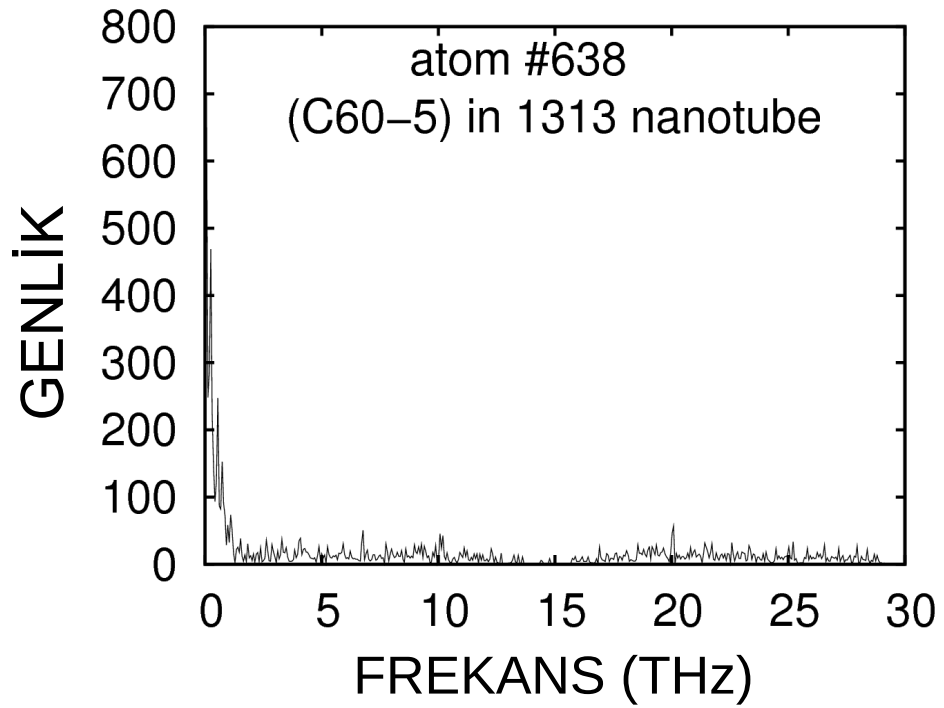
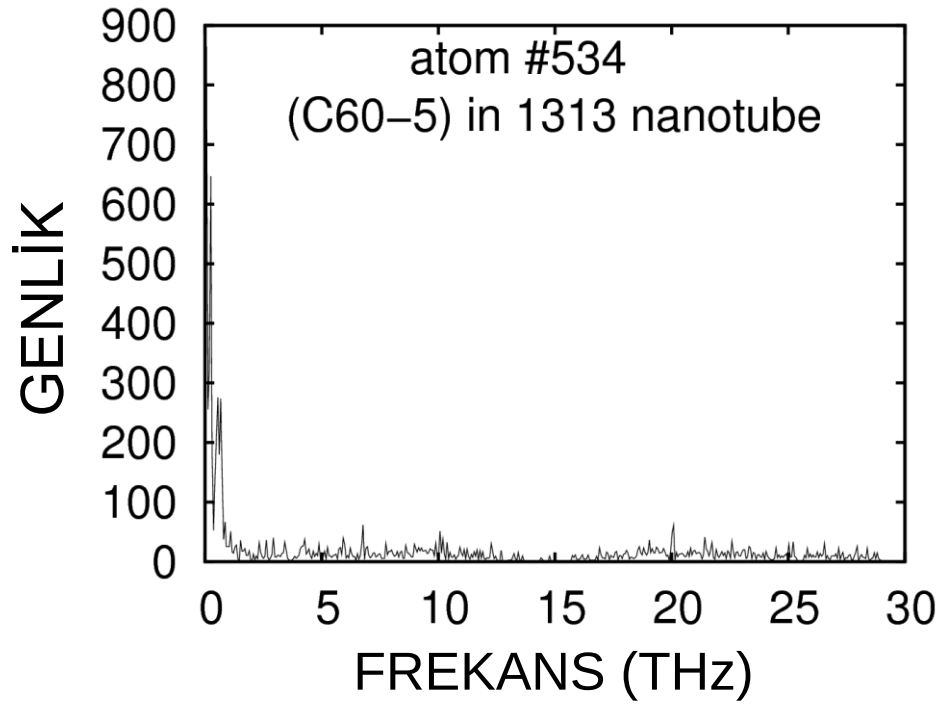
Şekil 5.6. (10,10) Nano bezelye için uyarılan atomun titreşim spektrumunun konuma bağımlılığı



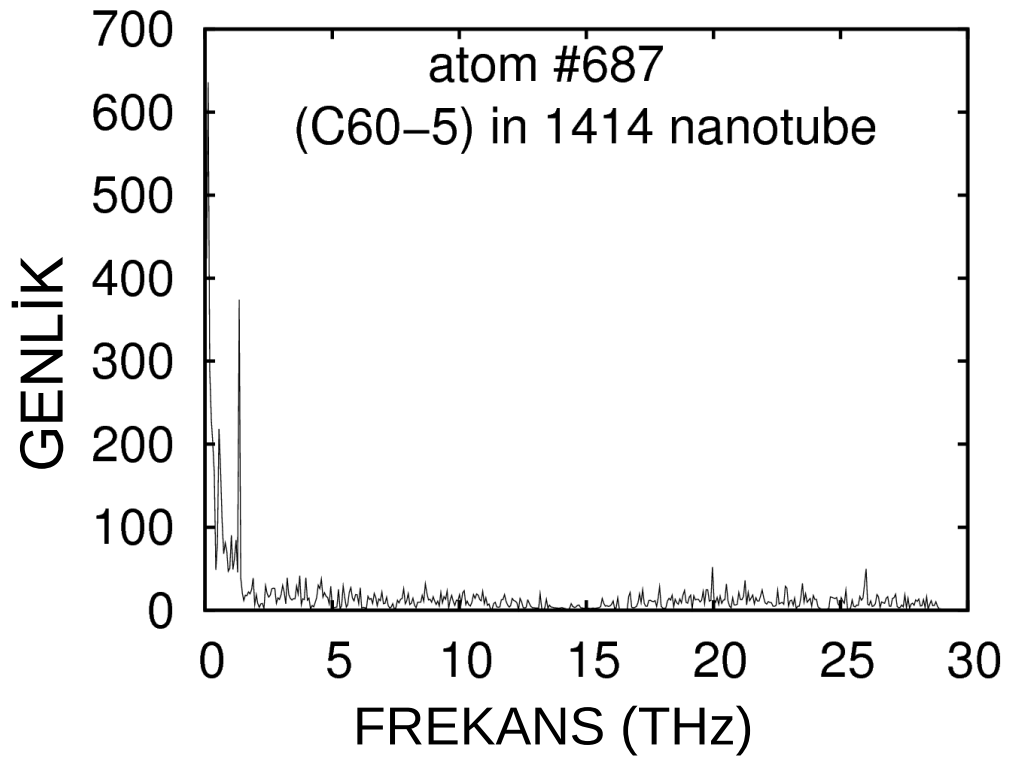
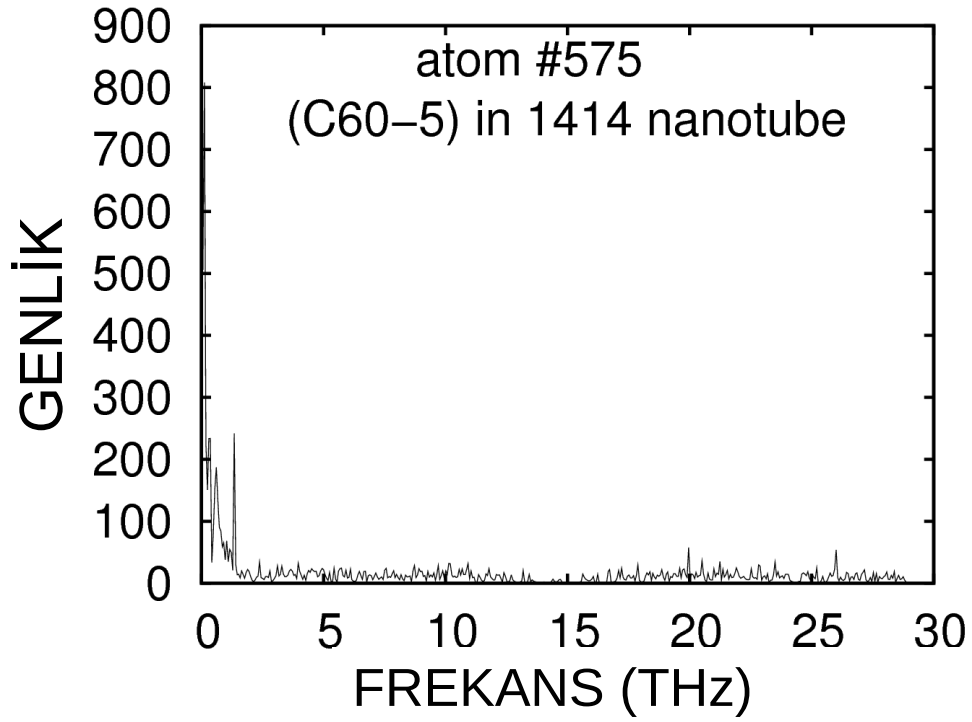
Şekil 5.7. (11,11) Nano bezelye için uyarılan atomun titreşim spektrumunun konuma bağımlılığı



Şekil 5.8. (12,12) Nano bezelye için uyarılan atomun titreşim spektrumunun konuma bağımlılığı



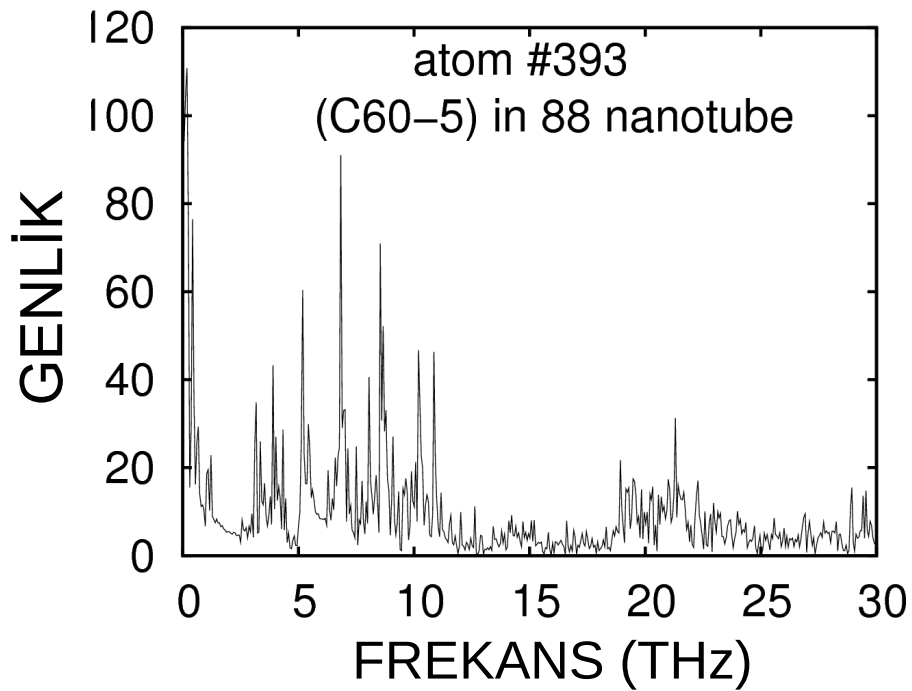
Şekil 5.9. (13,13) Nano bezelye için uyarılan atomun titreşim spektrumunun konuma bağımlılığı



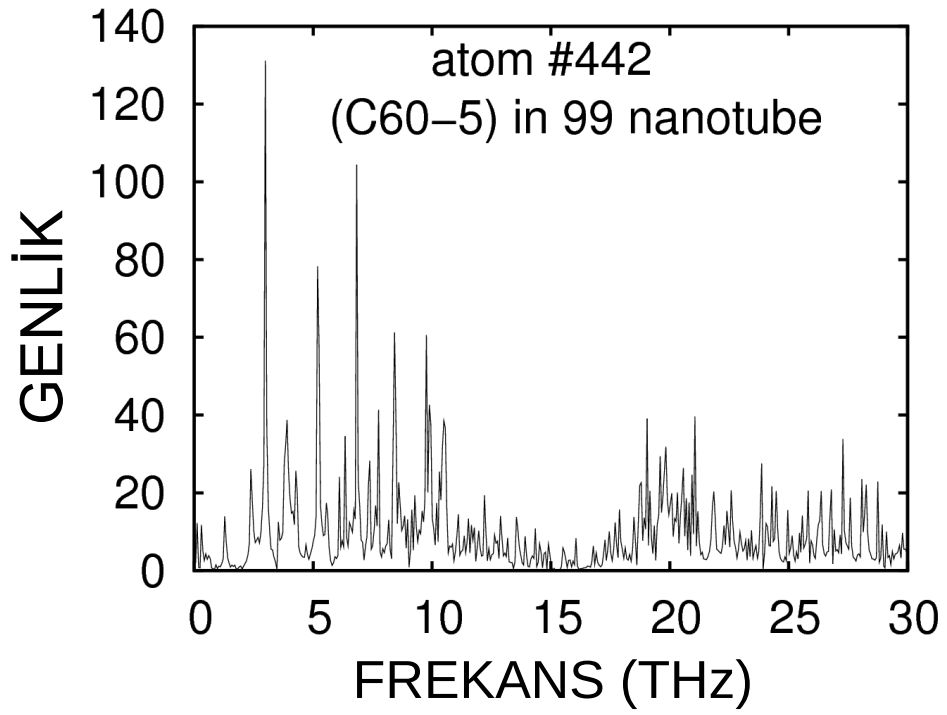
Şekil 5.10. (14,14) Nano bezelye için uyarılan atomun titreşim spektrumunun konuma bağımlılığı

5.5. Sönümün çapa bağıllılığı

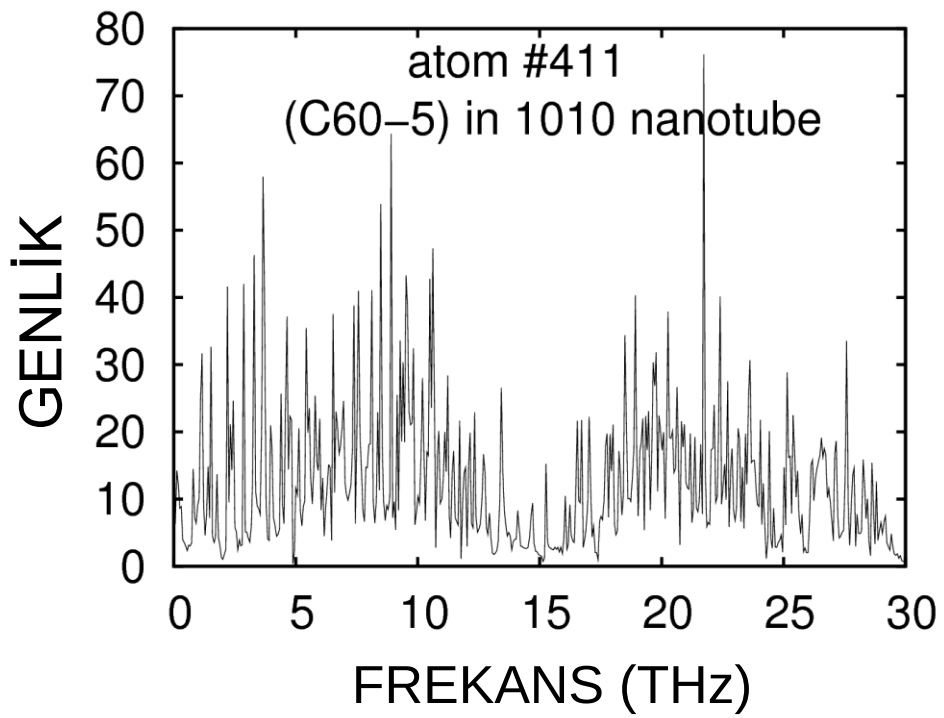
Yapılan simülasyonlar sonucunda sönümün güçlü bir şekilde çapa bağımlılığı görülmektedir. Encapsülasyon enerjilerine bakıldığında (10,10) nanotüpün C_{60} için optimum değerde olduğu görülmeye rağmen deneysel sonuçlar solüsyon içerisinde fulerenlerin daha küçük çap değerine sahip (8,8) ve (9,9) nanotüplere de enkapsüle olabildiğini göstermiştir. Şekil 5.11 ve 5.12 incelendiğinde (8,8) nanotüp için sönüm incelendiğinde yoğunluklu olarak düşük frekansların uyarıldığı görülmektedir. Şekil 5.13’ te (10,10) nanotüp için veri değerleriyle düşük frekanslarda sönüm gözlemlendiği gibi yüksek frekanslarda da sönüm gözlenmektedir. Şekil 5.14, 5.15, 5.16 ve 5.17’ de görüldüğü üzere düşük frekanslarda sönümün sert gerçekleşmesine rağmen yüksek frekanslarda da sönüm elde edilebilmektedir. Fakat fulerenlerin büyük yarı çaplı nanotüplerde boşluk alanında serbest bulunabilmeleri sönümü etkilediği görülmektedir.



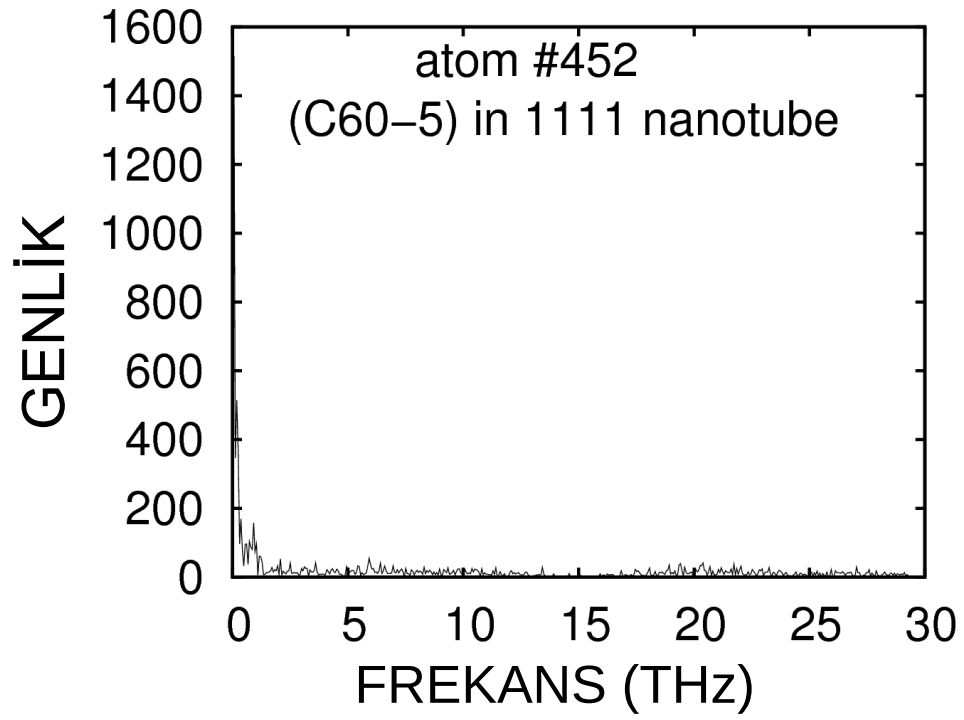
Şekil 5.11. (8,8) nano bezelye için sönüm



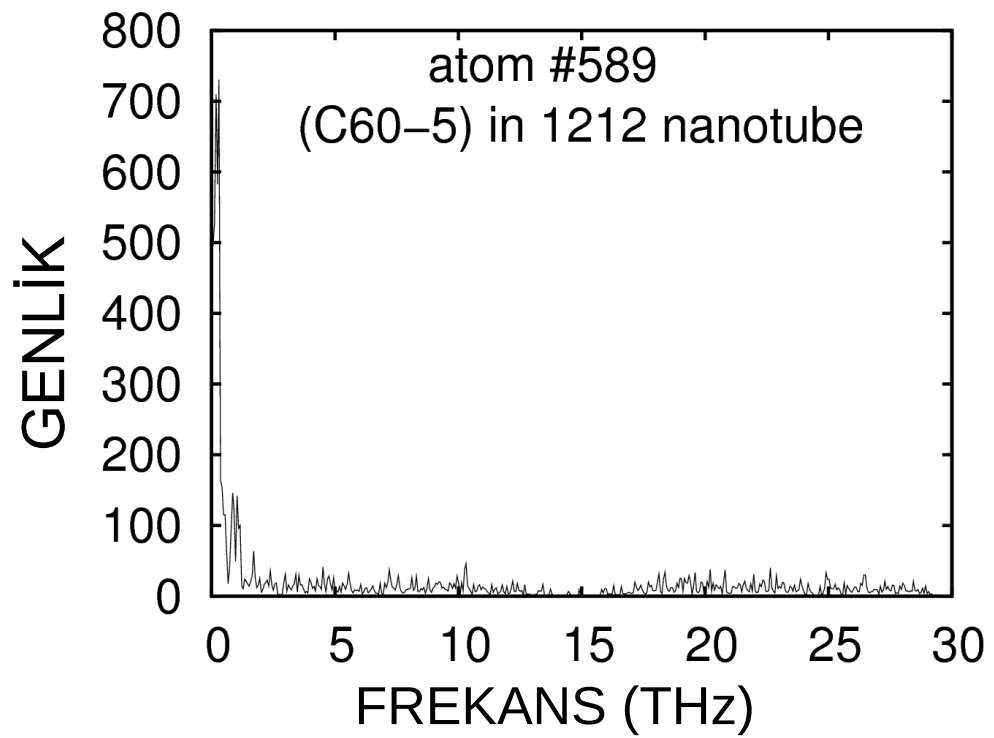
Şekil 5.12. (9,9) nano bezelye için sönüm



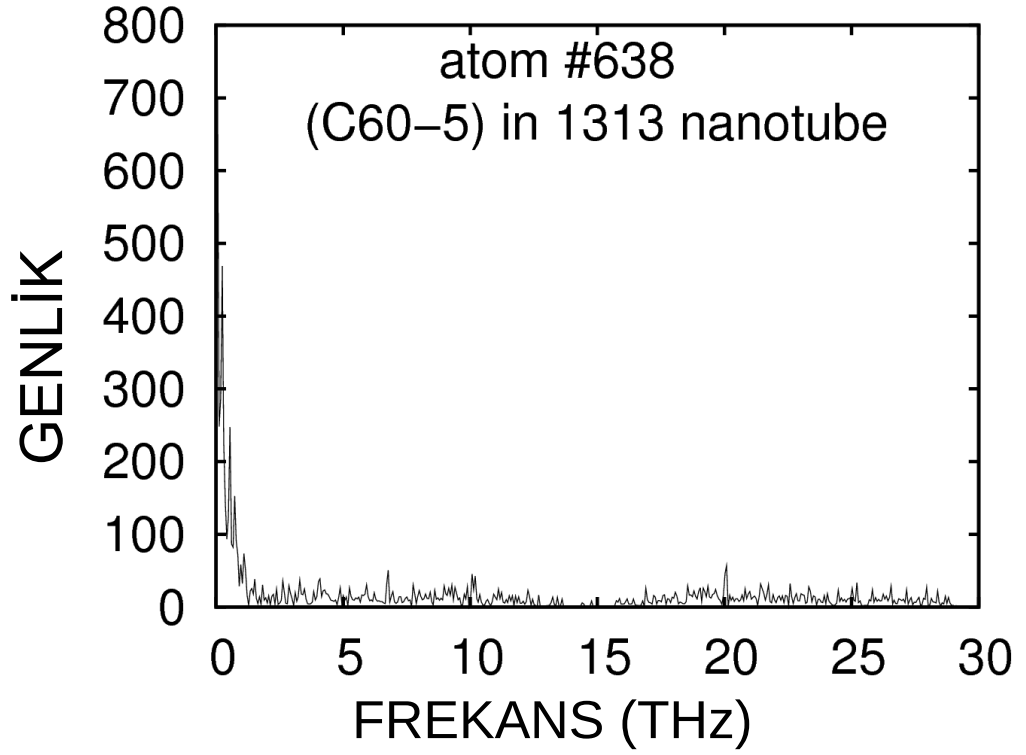
Şekil 5.13. (10,10) nano bezelye için sönüm



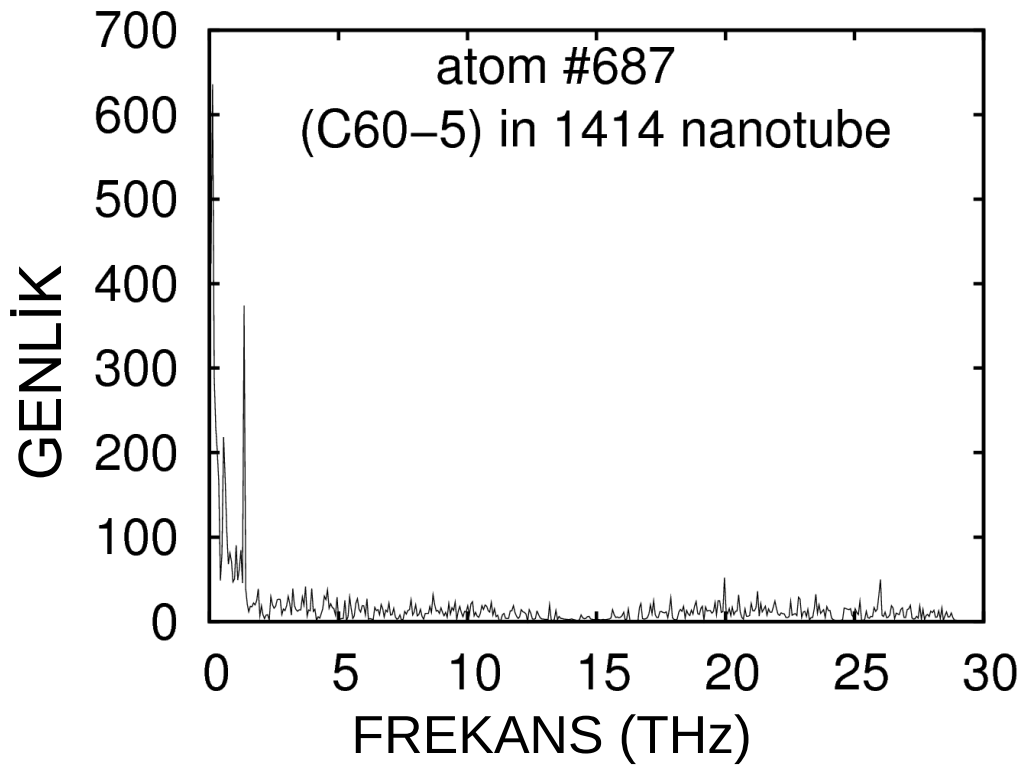
Şekil 5.14. (11,11) nano bezelye için sönüm



Şekil 5.15. (12,12) nano bezelye için sönüm



Şekil 5.16. (13,13) nano bezelye için sönüm



Şekil 5.17. (14,14) nano bezelye için sönüm

5.6. Sonuç

Karbon nano-bezelyelerde AFM sönüm sinyali fulerenlerin iç titreşim modlarının uyarılmasından kaynaklanmaktadır. Fuleren modlarının nanotüp yarıçapına bağlı olması ve fuleren ile nanotüp arasında mekanik bağlaşımın enerji aktarımını etkilemesinden dolayı güçlü bir çapa bağlılık gözlenmektedir. Optimum ya da daha küçük çaplarda AFM ucunun kendi titreşim frekansından çok yüksek frekanslı titreşim modları uyarabildiği gözlenmiştir. Optimum çaptan daha küçük çaplarda da eksen üzerinde AFM ucunun pozisyonuna bağımlılık mekanik bağlaşımın artması sonucu titreşim modlarının sertleşmesine bağlanmıştır. Sönüm spektroskopisi ile yüzey altı moleküllerin pozisyonu hakkında da bilgi alınabileceği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Giessibl, Franz J. (2003). "Advances in atomic force microscopy". *Reviews of Modern Physics* **75**: 949.
- [2] Roiter, Y; Minko, S (Nov 2005). "AFM single molecule experiments at the solid-liquid interface: in situ conformation of adsorbed flexible polyelectrolyte chains". *Journal of the American Chemical Society* **127** (45): 15688–9
- [3] Zhong, Q (1993). "Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy". *Surface Science Letters* **290**: L688.
- [4] Hinterdorfer, P; Dufrêne, Yf (May 2006). "Detection and localization of single molecular recognition events using atomic force microscopy". *Nature methods* **3** (5): 347–55.
- [5] "Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications". *Surface Science Reports* **59**: 1-152. 2005.
- [6] M. Hoffmann, Ahmet Oral, Ralph A. G, Peter (2001). "Direct measurement of interatomic force gradients using an ultra-low-amplitude atomic force microscope". *Proceedings of the Royal Society a Mathematical Physical and Engineering Sciences* **457**: 1161.
- [7] Sugimoto, Y; Pou, P; Abe, M; Jelinek, P; Pérez, R; Morita, S; Custance, O (Mar 2007). "Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy". *Nature* **446** (7131): 64–7.
- [8] Microscopes zoom in on molecules at last *New Scientist* 28 August 2009 by MacGregor Campbell
- [9] R. V. Lapshin (2004). "Feature-oriented scanning methodology for probe microscopy and nanotechnology" (PDF). *Nanotechnology* (UK: IOP) **15** (9): 1135–1151.
- [10] R. V. Lapshin (2007). "Automatic drift elimination in probe microscope images based on techniques of counter-scanning and topography feature recognition" (PDF). *Measurement Science and Technology* (UK: IOP) **18** (3): 907–927.
- [11] G. Schitter, M. J. Rost (2008). "Scanning probe microscopy at video-rate" (PDF). *Materials Today* (UK: Elsevier) **11** (special issue): 40–48
- [12] R. V. Lapshin, O. V. Obyedkov (1993). "Fast-acting piezoactuator and digital feedback loop for scanning tunneling microscopes" (PDF). *Review of Scientific Instruments* (USA: AIP) **64** (10): 2883–2887.
- [13] Salim Çıracı, Metrenin Milyarda Birinde Bilim ve Teknoloji, Bilim ve

Teknik Dergisi, Yeni Ufuklara Özel Eki, Ağustos 2005, Sayfa 6/10

[14] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl R. F. and Smalley, R. E. (1985). "C₆₀: Buckminsterfullerene". *Nature* **318**: 162–163.

[15] T.W. Ebesev, P.M. Ajayan , *Nature* 358, 220-222 ,1992

[16] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M. DeVries, G.Gorman, R. Savoy, J. Vazquez R. Beyers, *Nature* 358, 605-607, 1993

[17] Melek Bilge Koç, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Tez Çalışması, 2003

[18] Deanna Zhang , Chuan – Lan Lin , *Carbon Nanotubes* , May 12 , 2003

[19] 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

[20] 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

[21] Ayşenur Topçuoğlu, Nanotüp Mucizesi, *Bilim ve Teknik Dergisi, Yeni Ufuklara Özel Eki*, Eylül 2002

[22] <http://www.pa.msu.edu/cmp/css/ntproperties>

[23] M.-F. Yu et al. , *Phys. Rev. Lett.* 84, 5552,2000

[24] S. Iijima, *Nature* 1991, 354, 56– 58.

[25] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science* 1999, 284, 1340 – 1344.

[26] J. Bernholc, C. Brabec, M. B. Nardelli, A. Maiti, C. Roland, B. I. Yakobson, *Appl. Phys. A* 1998, 67, 39 –46.

[27] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Science* 1997, 275, 187 – 191.

[28] S. Bandow, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, S. Iijima, *Appl. Phys. A* 2001, 73, 281 –285.

[29] P. M. Ajayan, S. Iijima, *Nature* 1993, 361, 333 –334.

- [30] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki, *Science* 1994, 265, 1850 –1852.
- [31] B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, *Nature* 1998, 396, 323 – 324.
- [32] M. Yudasaka, K. Ajima, K. Suenaga, T. Ichihashi, A. Hashimoto, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* 2003, 380, 42– 46.
- [33] F. Simon, H. Kuzmany, H. Rauf, T. Pichler, J. Bernardi, H. Peterlik, L. Korecz, F. Fulop, A. Janossy, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 383, 362 – 367.
- [34] K. Hirahara, S. Bandow, K. Suenaga, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima, *Phys. Rev. B* 2001, 6411, 115420.
- [35] K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* 2000, 85, 5384 –5387.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı : İLKER
SOYADI : ÖZTÜRK
Doğum Yeri : BOLU
Doğum Tarihi : 26/07/1981
Medeni Durum : Evli
email : oz_ilker@hotmail.com

EĞİTİM

2008 – 2010 : GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ FEN
BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK BÖLÜMÜ YÜKSEK
LİSANS

1998 - 2003 : BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ FEN
EDEBİYAT FAKÜLTESİ FİZİK BÖLÜMÜ LİSANS

2001-2002 : BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ EĞİTİM
FAKÜLTESİ İNGİLİZCE BÖLÜMÜ İNGİLİZCE
ÖĞRETMENLİĞİ FORMASYONU