

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

KARBON NANOTÜP-SIVI
KRİSTAL KARIŞIMLARININ ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİ

H. Musa ESER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2006

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

KARBON NANOTÜP-SIVI
KRİSTAL KARIŞIMLARININ ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİ

H. Musa ESER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç.Dr. Engin BAŞARAN

GEBZE
2006

ÖZET

TEZ KONUSU: Karbon Nanotüp-Sıvı Kristal Karışımlarının Elektriksel Özellikleri

TEZ YAZARI: Hacı Musa ESER

Çalışmada 15, 25, 50 μm kalınlığında hazırlanan hücreler içinde E7 kodlu nematik sıvı kristale % 0,05 oranında tek duvarlı karbon nanotüp katkılandırılan 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.

SUMMARY

**THESIS TITLE : The Electrical Properties of Carbon Nanotube-Liquid
Crystal Mixtures**

THESIS AUTHOR : H. Musa ESER

0.05 % Single walled Carbon nanotubes were doped into E7 coded nematic liquid crystal at the cells of 15, 25, 50 μm thicknesses. Impedance analyser was used for examining the impedance, conductivity and capacitance dependency on voltage. It was understood that the liquid crystal molecules which had the tendency of orientation, also reorient the carbon nanotubes.

TEŞEKKÜR

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

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	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. SK'lerin Uygulama Alanları ve Tez Çalışmasındaki Kullanımı	1
1.2. Yapılan Çalışmanın Ana Hatları	2
2. SIVI KRİSTALLER	3
2.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi	3
2.2. Sıvı Kristal Tanımı ve Özellikleri	4
2.3. Sıvı Kristallerin Kimyasal Yapıları	6
2.4. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	10
2.4.1. Termotropik Sıvı Kristaller	11
2.4.1.1. Kalamatik Sıvı Kristaller	12
2.4.1.1.1. Nematik Sıvı Kristaller	12
2.4.1.1.2. Kolesterolik Sıvı Kristaller	14
2.4.1.1.3. Simektik Sıvı Kristaller	15
2.4.1.2. Diskotik Sıvı Kristaller	16
2.4.2. Lyotropik Sıvı Kristaller	19
2.4.3. Polimer Katkılı Sıvı Kristaller	19
2.5. Sıvı Kristallerin Fiziksel Özellikleri	20
2.5.1. Sıvı Kristallerin Optik Özellikleri	22
2.5.2. Sıvı Kristallerin Magnetik ve Elektriksel Özellikleri	24
2.6. Sıvı Kristallerin Esneklik Ve Akışkanlık Özellikleri	25
2.7. Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları	26
2.8. Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu	29

2.8.1. Optik Polarize Mikroskop	30
2.8.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC)	31
2.8 3. X-Işını Kırınımı	32
3. KARBON NANOTÜPLER	34
3.1. Nanoteknolojinin Gelişimi	34
3.2. Karbon Nanotüplerin Yapısı Ve Özellikleri	37
3.3. Karbon Nanotüplerin Oluşumu ve Çeşitlenimi	40
3.4. Karbon Nanotüplerin Üretim Mekanizması	44
3.4.1. Ark Boşalım Tekniği	47
3.4.2. Lazer Buharlaştırma Tekniği	49
3.4.3. Kimyasal Buhar Deposizyonu(CVD)	50
3.4.4. Buhar Faz Üretim Tekniği	51
3.5. Nanotüplerin Deneysel Teknikleri	53
3.5.1. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)	53
3.5.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	56
3.5.3. Diğer Teknikler	58
3.6. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları	58
3.6.1. Emitör(Yayıcı) Uygulamaları	59
3.6.2. Kapasitör Uygulama Alanı	60
3.6.3.Yarıiletken Uygulama Alanı	61
3.6.4. Hidrojen Depolama	61
3.6.5. Mekatronik Uygulama	62
4. SIVI KRİSTAL - NANOTÜP KARIŞIMLAR	63
4.1. SWNT Karbon Nanotüplerinin Elektriksel Özellikleri	64
4.2. Sıvı Kristal Karbon Nanotüp Dağılımı	65
5. DENEYSEL	67
5.1. Numunelerin Hazırlanması	67
5.2. Deney Düzenekği	70
5.3. Grafikler ve Yorumlar	71
6.SONUÇLAR	83
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	89

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SK	:Sıvı kristal
DC	:Doğru akım
AC	:Alternatif akım
$\epsilon_{//}$	: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
G	: İletkenlik
C	:Kapasitans
Z	:Empedans
IA	:Empedans Analizaör
S	:Numune
PC	:Bilgisayar
A	:Numunenin yüzey alanı
d	:Hücre kalınlığı
ω	:Açısal hız
E7	:Bir nematik SK ismi (Merck firmasının kodu)
ITO	:Indium Tin Oxide
AFM	:Atomik Kuvvet Mikroskobu
DSC	:Difransiyel Tarama Kalorimetresi
STM	:Tünelli Taramalı Mikroskop
SWNT	:Tek katmanlı nanotüp
MWNT	:Çok katmanlı nanotüp
MP	:Erime Noktası
PVA	:Polivilin Alkol
CNT	:Karbon Nanotüp
CVD	:Kimyasal Buhar Deposizyonu
TEM	:Tünel Elektron Mikroskobu

FED	:Alan Emisyonlu Ekran
VFD	:Vakum Floresan Ekran
UV	:Ultraviyole Radyasyon
CP	:Berraklaşma Noktası
TLC	:Termotropik Sıvı Kristal
CLC	:Kolesterik Sıvı Kristal
N_D	:Diskotik Nematik Faz
ESR	:Elektron Spin Rezonans
NMR	:Nükleer Magnetik Rezonans
NLC	:Nematik Sıvı Kristal
LC	:Sıvı Kristal
C_h	:Yuvarlama Vektörü
SWCNT	:Tek Katmanlı Karbon Nanotüp
MWCNT	:Çok Katmanlı Karbon Nanotüp
χ	:Magnetik Duygunluk
M	:Magnetisasyon
H	:Magnetik Alan
$C_n H_m$	:Hidrokarbon

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Katı Faz	4
2.2. Simektik yapılı sıvı kristaller	5
2.3. Nematik faz	5
2.4. İzotropik faz (sıvı)	5
2.5. Sıvı Kristali Oluşturan Temel Yapı	6
2.6. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi	6
2.7. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi	7
2.8. Sıvı kristal moleküllerin ışıpta yönlenmesi	7
2.9. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi	8
2.10. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi	9
2.11. Sıvı kristal faz geçiş göstergesi	10
2.12. Nematik, Sıvı Kristal Yapısı	13
2.13. Nematik, Sıvı Kristal Yapısı	13
2.14. Kolesterik Sıvı Kristal Yapısı	15
2.15. Simektik Sıvı Kristal Yapısı	16
2.16. Simektik A Sıvı Kristal Yapısı	16
2.17. Simektik C Sıvı Kristal Yapısı	16
2.18. Diskotik Kristal Faz Şekilleri	17
2.19. Amfifilik Molekül Yapısı	19
2.20. Polimerik sıvı kristal yapısı	20
2.21. Sıvı Kristal dielektrik Anizotropisi	23
2.22 Sıvı Kristal Ortamdaki Polarize Işığın Davranışı	23
2.23. Sıvı Kristal Display Hücresi	26
2.24. Optik Polarize Mikroskop	30
2.25. Difransiyel tarama kalorimetresi	32
2.26. DSC' nin Çalışır hali	32
3.1. Karbon Nanotüpün Biçimlenim Şeması	38
3.2. a) SWNT karbon nanotüp b)MWNT karbon nanotüp	39
3.3. Karbon Nanotüplerin Oluşumu ve Çeşitlenimi	40
3.4. SWNT'lerin Atomik Yapısı a) Zigzag b) Kiriş(Armchair)	41

3.5. Kiriş(Armchair) Nanotüp	41
3.6. Zigzag Karbon Nanotüp	42
3.7. Kiral Nanotüp	42
3.8. Karbon Nanotüplerin Mümkün Üretim Mekanizması	46
3.9. Ark Boşalımı Düzenegi	48
3.10. Lazer Buharlaştırma	49
3. 11. Şematik CDV Tekniği	50
3.12. Buhar Faz Üretim Tekniği	51
3.13. Taramalı Tünelleme Mikroskobunun Çalışma Şeması	54
3.14. STM şematik gösterimi ile STM Grafit Görüntüsü	55
3.15. AFM'nin Şematik Olarak Kurulum Resmi	57
3.17. FED ekranının Şematik Olarak Gösterimi	60
3.18. Kapasitör Olarak Kullanımının Şematik Olarak Gösterimi	60
3.19. A) Çubuk Ölçüsü 1nm B) Karbon Nanotüplerin Simetrik yapısı	
C) Kırılmış Simetri Olduğu zaman Yarıiletken Yapı	61
3.20. Hidrojen Depolama Nanotüp Örneği	61
5.1. Standart Sıvı Kristal hücre	68
5.2. Sıvı Kristal moleküllerin hücre içerisindeki muhtemel yönelimleri	69
5.3. Elektriksel ölçümler için deneysel kurulum şeması	70
5.4. 50µm saf numune için iletkenlik voltaj grafiği	72
5.5. 50 mikron katkılандırılmış numunenin iletkenlik voltaj grafiği	73
5.6. 50 µm E7 saf ile 50 µm E7 SWNT için voltaja bağlı iletkenlik voltaj değişim grafiği	74
5.7. Üç farklı kalınlıktaki SWNT E7 numunesi için voltaja bağlı iletkenlik değişim grafiği	75
5.8. 50 µm E7 saf ile 50 µm E7 SWNT için empedansın voltaja göre değişim grafiği	77
5.9. Üç farklı kalınlıktaki SWNT E7 numunesi için voltaja bağlı empedans değişim grafiği	78
5.10. 15 ve 25 µm kalınlıklarındaki SWNT E7 numuneleri için voltaja bağlı empedans değişim grafiği	79
5.11. Katkılандırılmış 50 mikron luk numunenin kapasitans voltaj grafiği	80

5.12. 50 μm E7 saf ile 50 μm E7 SWNT için kapasitansın voltaja göre değişim grafiği	81
--	----

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	11
2.2. Sıvı Kristal Fazların Moleküler Bilgilerinin Tablo ile Gösterimi	18
3.1. Karbon Yapıları	37
3.2. SWNT ve MWNT'lerin üretim tekniklerinin ve verim durumlarının karşılaştırılması	52

1.GİRİŞ

Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer ısıtıcıya bağlamış olduğu kolesterol benzoate adlı organik malzemeyi mikroskopla incelerken;numunenin sıcaklığını artırdığında 145,5 dereceden sonra ileride sıvı kristal (SK) faz olarak isimlendirilecek olan bulanık sıvıya dönüştüğünü sıcaklığın daha da artmasıyla bulanık sıvının normal temiz sıvı hale geldiğini gözlemlemiştir. Bu erime olayı SK davranışı olarak söylenebilir. Bu yeni faz hem katıların hemde sıvıların bir çok özelliğini gösterir. Bundan dolayı bu kristale yumuşak kristal veya yüzen kristal de denir. Asıl sıvı kristal adını Otto Lehman adlı fizikçi isimlendirmiştir. SK ler sıvılar gibi akmakta katılar gibi polarize ışıkla etkileşime girmekte ve daha başka ortak özellikler sergilemektedir. Çalışmalar 1950 den sonra hızlanarak 1968 yılında ilk SK göstergenin geliştirilmesiyle çok değişik amaçlar için kullanılmaya başlamıştır. Örneğin içlerine katkı maddeleri katılarak yönlenim gibi olayları bu yönlenimin doğurduğu önemli sonuçlar üzerinde durulmuştur.[1]

1.1. SK'lerin Uygulama Alanları Ve Tez Çalışmasında Kullanımı

Termotropik SK'ler Fen ve Mühendislik dallarında temel araştırma konusu olmuştur. Çok yakından ilgilendiğimiz günümüz teknolojisini her safhasında yer alan önemli alanlarda kullanılmıştır. Hesap makinaları,dijital saat,televizyon ekranlarında daha birçok alanda vazgeçilmez arasında yerini almıştır. Bu uygulamalarda genellikle SK lerin nematik ve simektik fazları kullanılmıştır. Kolestretik SK 'ler ise sıcaklık hassasiyetli cihazlarda, tıbbi uygulamalarda,sensör kullanımlarında,sıcaklık ölçüm çalışmalarında ,kozmetikte,dekorasyonda yaygın kullanıma sahiptir. yaygın kullanım uygulamalarına sahiptir. Lyotropik SK'ler canlı malzemelerde bulunmaktadır ve bazı hastalıkların oluşmasının nedenlerinin araştırılmasına konu olmaktadır.

Lyotropikler yaşayan dokularda, proteinlerde, hücre zarında, sinirlerde, kaslarda bulunmuştur. Bu tür SK'lerin endüstriyel uygulamaları ise yiyecek sanayiinde, sabun, merhem, deterjan, vs. malzemelerde bulunmaktadır. Ayrıca SK'ler görsel özelliği sayesinde bilimsel kavramların ve teknolojik prensiplerin

anlatılmasında iyi bir eğitim aracı olarak da kullanılmaktadır. Bilimsel araştırmalarda ve Endüstriyel uygulamalarda önem taşıyan SK malzemelerin karakterizasyonuna ve cihaz uygulamalarına yönelik çalışmalar literatürde bu moleküllerin keşfinden beri yer almaktadır. SK özellik gösteren malzemeler teknolojik uygulamalarının yanı sıra gösterdikleri ilginç etkiler ve sıra dışı moleküler yapıları nedeniyle bilimsel olarak da hem deneysel çalışmalara hem de kapsamlı teorik araştırmalara konu olmaktadır.

Bu araştırma etkinliklerinin önemli bir kısmı optik çalışmaları içermektedir. SK moleküller ile Elektromagnetik dalganın etkileşimi farklı deney düzenekleriyle incelenmiş ve çeşitli sonuçlara ulaşılmıştır. Özellikle lazer teknolojisindeki gelişim SK moleküllerin nonlinear optik özelliklerinin farklı deney düzenekleriyle incelenebilmesine ve bu sayede söz konusu malzemelerin hem potansiyel uygulama alanlarının genişlemesine hem de teorik olarak içsel yapılarının daha fazla anlaşılabilmesine imkan sağlamıştır.

SK'lerin en kritik uygulama alanlarından bir tanesi bu tezin konularından olup SK'ler içine katkılандırılmış E7 ile SWNT (Tek katmanlı nanotüp)'nin değişik frekans aralıklarında ve volt değerlerinde hazırlanan numunelerin kalınlık ve saflık durumlarına göre iletkenlik, kapasitif etki, empedans özellikleri incelenmiştir.[1]

1.2. Yapılan Çalışmanın Ana Hatları

Bu tez çalışması SK'lerin katkılандırılması neticesinde farklı kalınlıkta numuneler hazırlamak suretiyle empedans analizatörle iletkenlik empedans ve kapasitans durumları değişik frekans değerlerinde olduğu gibi farklı voltaj değerlerinde de karakteristik özellikler bulmaya çalışılmıştır. Hem teorik olarak elde edilen bulgular hem deneysel çalışmadaki elde edilen bulgular sayesinde yönlenim ve iletkenlik olayları hakkında önemli sonuçlara varılmıştır.

Farklı 4 numuneyle kalınlık ve saflık durumuna göre yapılan incelemeler bu tez çalışmasının temel kapsamı içine alınmıştır. 5. bölümde alınan sonuçlara göre iletkenlik ve kapasitans ve empedans gözlemlerinde önemli olaylar gözlemlenmiştir.

2. SIVI KRİSTALLER

2.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi

Hemen hemen bütün maddeler molekül yapılarına göre farklılıklar göstermektedirler. Bu yapılar katı, sıvı ve gaz hallerdir ve bu haller çeşitli dış etkenlerle değişikliğe uğramaktadırlar (Isı, basınç, kimyasal etkileşim v.b.). Sıvı kristal hali maddenin katı ve sıvı hal durumlarının birleştiği özel bir durum olarak ifade edilebilir, bu iki ısı değeri arasında madde iki farklı haldedir ve iki farklı özellik göstermektedir. Sıcaklık artıkça katı kristal yapıda moleküllerin üç boyutlu örgü düzeni iki boyutlu örgü düzenine geçiş yapmaktadır. Yapı olarak katı özellikleri taşırlar fakat görünüş olarak sıvıdır. Katı ile sıvı arasındaki bu ara fazlarda madde sıvı kristal halde bulunmaktadır. Bu karakterdeki materyaller "Sıvı Kristal" olarak adlandırılırlar (LC, Liquid Crystal). Bu fazda moleküller arası düzenlilik ve yönelim en belirgin özelliği olup bu yapı anizotropiktir.[2]

Doğada bazı organik maddeler katı, sıvı ve gaz fazının dışında dördüncü bir faz özelliği gösterirler. Bu faz durumunda bu tip maddeler katı ve sıvı özelliklerinin bir karışımına sahiptir.[2]

Sıvıların akıcı özellikleri ve katıların uzun mesafede moleküler düzen oluşturması isteğini sıvı kristaller bir araya getirir. Sıvı kristallerin bazı özellikleri şunlardır:

- 1- Normal bir manyetik veya elektrik alan uygulaması ile monokristalleri oluşturma isteği,
 - 2- Katı ve sıvılarda görünmeyen mertebelerde kolesterik ve nematik sıvı kristallerde optik aktivite
 - 3- Renk değişikliği ile sonuçlanan ısıya karşı duyarlılık,
 - 4- Nanopartiküllerle karışımlarında yönlendirmeye katkısı ve onun sonucunda önemli dielektrik ve elektriksel özellikleri sağlaması ,
- olarak sıralayabiliriz.

Sıvı kristal yapılarda arafaz olarak adlandırılan durum sıvılardaki akıcı özelliklerine sahip olmaları ile beraber kristallerdeki optik özellikleri göstermeleridir.[3]

2.2. Sıvı Kristal Tanımı Ve Özellikleri

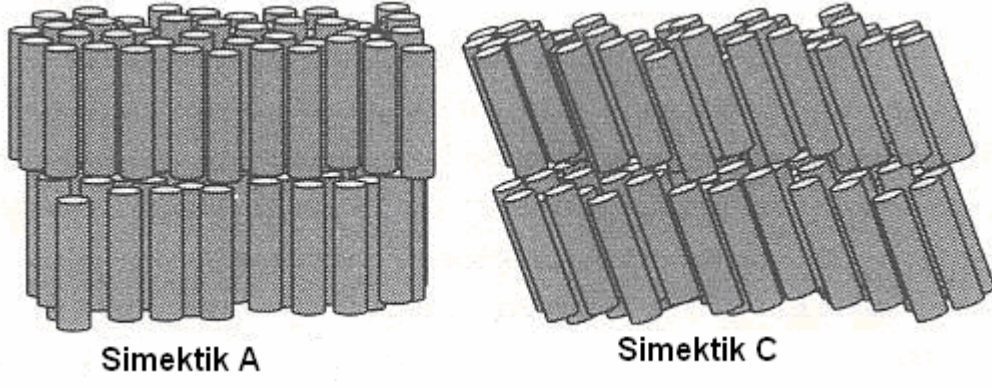
Sıvı kristal faz katı kristal ile izotropik sıvı arasında özellik gösteren faz türüdür. Kristal malzemeler üç boyutta uzun erimli periyodik bir düzen sergiler. İzotropik bir sıvıda ise yönelimsel bir düzenlenme yoktur. Sıvı kristal fazda ise moleküller, bir sıvının molekülleri gibi yayılırken bir yandan da bir doğrultu boyunca yönelimsel düzen gösterirler. Bazı durumlarda konumsal düzenleme de görülür.

Sıvı kristaller özellikleri hem katı hem de sıvıların özelliklerine benzeyen bileşiklerdir. Bunlar diğer sıvılar gibi akıcı olup bulundukları kabın şeklini almalarına karşılık, katı kristaller gibi polarize ışıktaki çift kırılma özelliğine sahiptirler ve girişim renkleri verebilmektedirler. Sıvı kristalin ara fazına “mezomorfik faz” ya da sadece “mezofaz” denilir. Mezofazı(arafaz) oluşturan bu moleküllere de “mezogen” denir. Ara fazda moleküller, dizili olmalarına rağmen hareketlidirler[4].

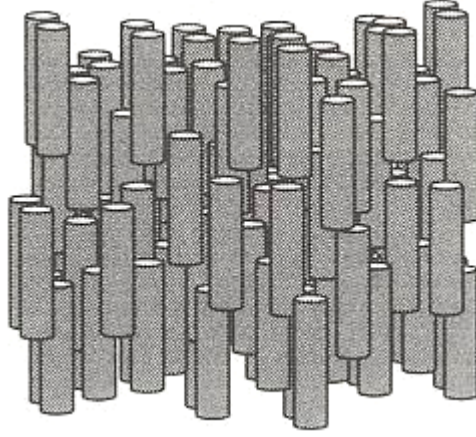
Sıvı kristal halde moleküllerin düzenlenmesi, paralel çubukların [5] farklı düzenlenmelerini içeren simektik ve nematik faz olarak adlandırılan mezofaz özelliklerine bağlı olarak değişir (Şekil 2.1).



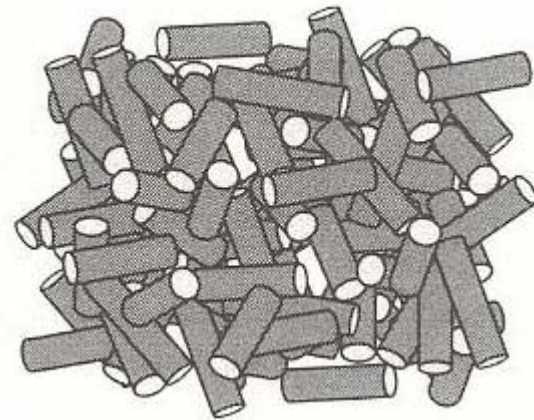
Şekil 2.1 Katı faz



Şekil 2.2. Simektik yapılı sıvı kristaller



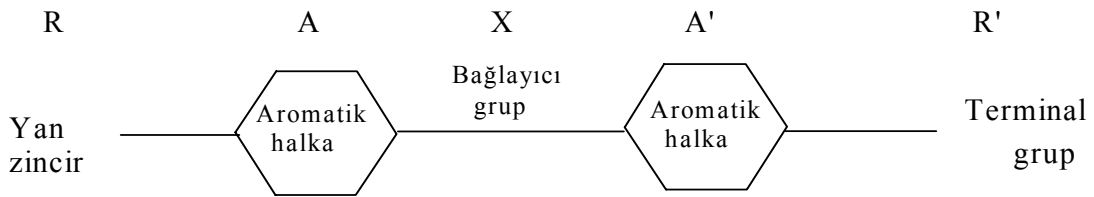
Şekil 2.3. Nematik faz



Şekil 2.4. İzotropik faz (sıvı)

2.3. Sıvı Kristallerin Kimyasal Yapıları

Sıvı kristal molekülleri oluşturan en yaygın temel yapı Şekil 2.5’de gösterilmektedir. Bu sıvı kristal moleküller aromatikler ve benzen türevlerini içerirler.



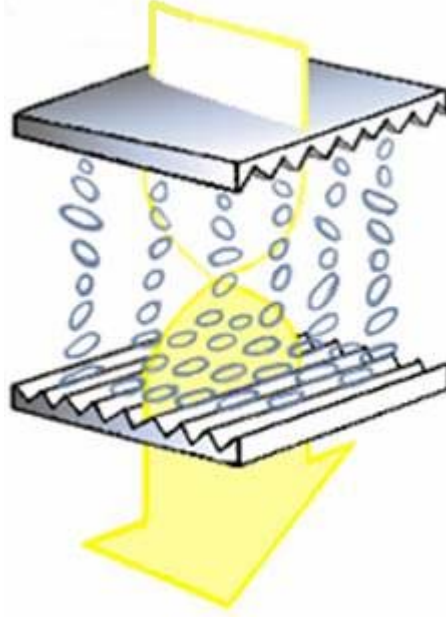
Şekil 2.5 Sıvı kristali oluşturan temel yapı

Sıvı kristal molekülleri uzun ve ince bir şekle sahiptirler. İnce oyuklardan oluşmuş bir yüzeyle karşılaştıkları zaman, bu moleküller oyuklar boyunca sıralanmaya eğilimlidirler (Şekil 2.6)[6].



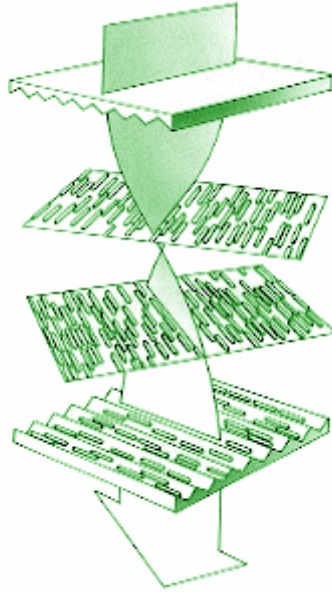
Şekil 2.6. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi

Sıvı kristal birbirine dikey oyuklarda iki yüzey arasına kapatıldığında, bu durumda moleküller her iki yüzeyin oyuklarını göre sıralanabilmek için bükülmelere, kıvrımlara maruz kalırlar. (Şekil 2.7).[7]



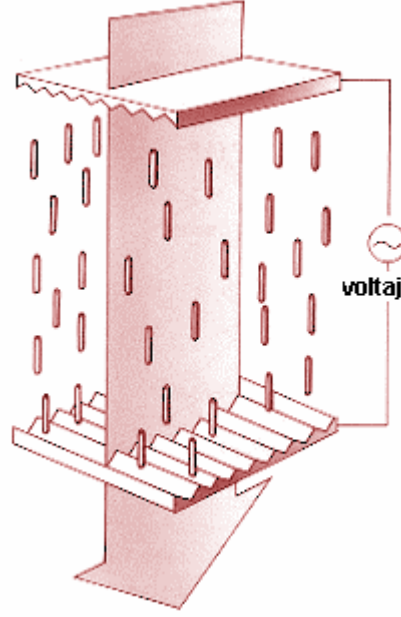
Şekil 2.7. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi

Işık sıvı kristal arasından geçebilir ve moleküllerin sıralanmış olduğu yönü takip eder. Moleküller 90° dönebilme, kıvrılma özelliğine sahiptirler, ışık da sıvı kristal tabakalardan geçtiği için aynı dönüşü maruz kalır (Şekil 2.8).



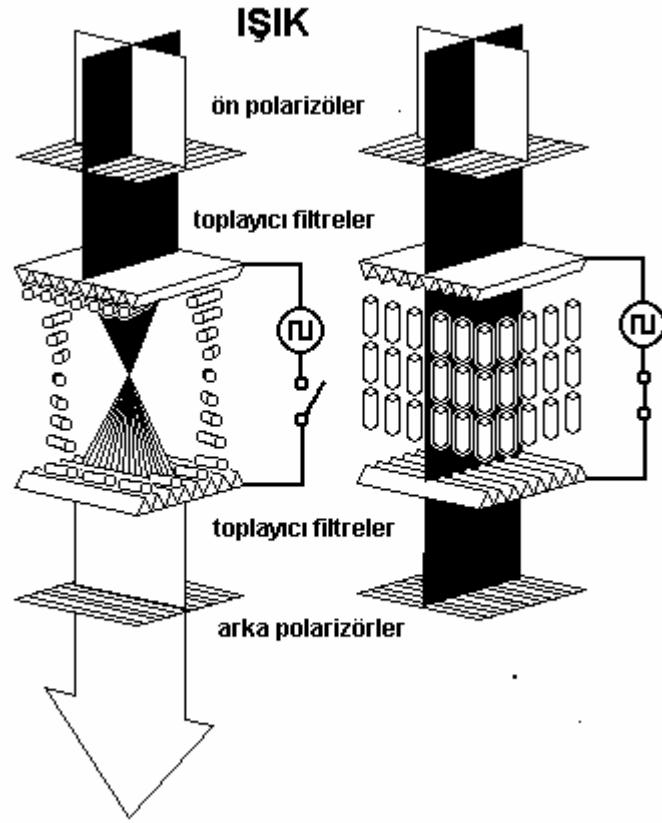
Şekil 2.8. Sıvı kristal moleküllerin ışıktaki yönlendirilmesi

Sıvı kristallerin molekül düzenlenmeleri elektrik alanlarından etkilenmektedir ve akımın uygulandığı yöne doğru hepsi aynı yönde sıralanmaya meyillidirler. Bu durumda ışık moleküllerin sıralanış şeklinden dolayı "düz" olarak geçer (Şekil 2.9).



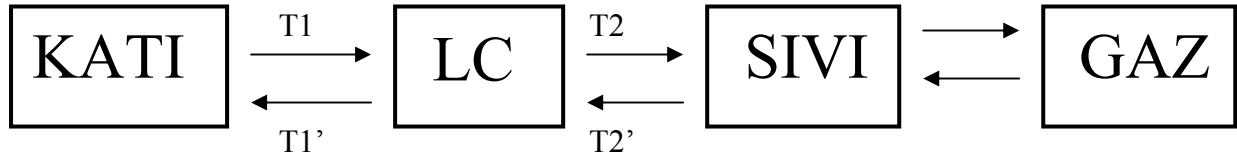
Şekil 2.9. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi

Polarizatör ışığı tek bir yönde hareket eden çizgisel bir dalgaya dönüştürmektedir. Işığın geçmesi için polarizatörler (yönlendiriciler) ile ışığın aynı polarizasyon eksenine sahip olmaları lazımdır. Birbirine dikey polarizasyon eksenlere sahip olduklarında ışık bloke olur (Şekil 2.10)



Şekil 2.10. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi

Sıvı kristallerin optik ve fiziksel özelliklerinin hepsi bileşiği oluşturan grupların özellikleriyle ilgilidir. Dielektrik sabiti, elastik sabit, viskozite, soğurma spektrumları, geçiş sıcaklıkları, mezofazların bulunması, anizotropiler ve optik nonlineariteler bu moleküllerin nasıl oluştuğunun göstergesidir.



LC bu sıcaklık aralıklarında elde edilir $T_1 > T_2$ ve $T_2' > T_1'$

Şekil 2.11. Sıvı kristal faz geçiş göstergesi

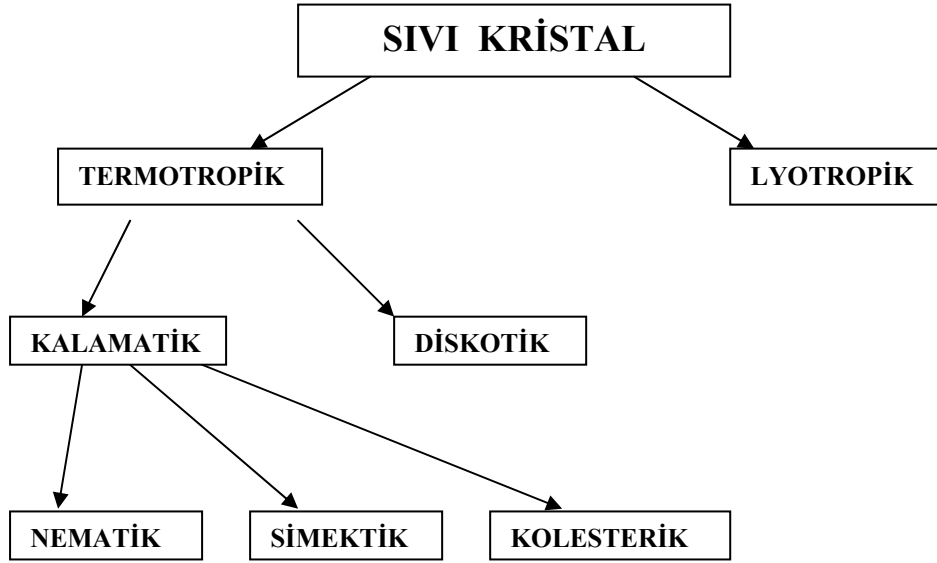
T_1 ve T_1' değerleri erime noktaları olarak adlandırılırlar (MP = Melting Point), T_2 ve T_2' berraklaşma noktası (CP = Clearing Point). T_1 ve T_2 ile belirtilen sıcaklıklar, T_1' ve T_2' ile belirtilenlerle tam olarak aynı değildir, aradaki fark $0,5^\circ\text{C}$ ile 3°C arasında değişir. (Şekil 2.11).

Sıvı kristallerin kimyasal kararlılıkları merkezi bağlayıcı gruba bağlıdır. Bazı sıvı kristaller genellikle kararsızdırlar, fakat neme, sıcaklık değişimine ve ultraviyole radyasyonuna (UV) da oldukça duyarlıdırlar.

2.4. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Çok farklı tipte moleküller sıvı kristalik faz oluşturabilmektedir. Hepsinde ortak olan, yapının anizotropik olmasıdır. Bu anizotropi iki şekilde olabilir; ya bir molekül eksenini diğer ikisinden farklı olan moleküler bir yapı söz konusudur yada moleküllerin farklı kısımları farklı çözünme özelliği gösterirler. Her iki durumda da anizotropik moleküller arasında etkileşimler yönelimsel bazen de konumsal düzeni oluştururlar.

Sıvı kristaller genel olarak iki ana gruba ayrılırlar.

Tablo2.1: Sıvı Kristallerin sınıflandırılması

2.4.1. Termotropik Sıvı Kristaller

Kristal yapı ısıtıldığında izotropik sıvıya doğru olan geçişte tek basamaklı bir geçiş yerine birkaç arafazda oluşuyorsa bu tip kristallere termotropik sıvı kristal denir. Bu arafazın oluşmasının sebebi sıcaklıktır.[8]. Termotropik sıvı kristaller belirli sıcaklık değerleri arasında kararlı olup bu sıcaklığın altında katı kristal, üstünde ise izotropik sıvıdırlar. Sıvı kristal bir ortamdaki çubuksu veya disk yapıdaki moleküller, konumsal veya yönelimsel düzenlenmeler sergiler.

Termotrop sıvı kristal moleküllerinin merkezinde veya merkez yakınında çoğu zaman yüksek, kenarlarda ise düşük dipol momentleri vardır. Dipoller arasındaki çekim kuvvetleri moleküllerin birbirlerine yakın ve paralel düzenlenmelerine sebep olur. Söz konusu kuvvetler hidrojen bağları ve dağılım (dispersiyon) kuvvetleriyle beraber sıvı kristalik yapının oluşmasını sağlarlar. Termotropik sıvı kristaller hem nematik hem de smektikdir. [9]

Özellikle şerit şeklindeki sıvı kristalin kimyasal yapısı yani renk-sıcaklık tepkimesi TLC(Thermotropic Liquid Crystal) üretimi esnasında düzenleyici

tarafından verilen basit TLC formülasyonu ile açıklanabilir. Nicel uygulamalar için, seçilen bu formülasyonlar faydalı olabilir. Örneğin “R35C5W” sık kullanılan bir TLC formülasyonudur. “R35C” nin anlamı kırmızı renk (R=red) olay sıcaklığında yani 35°C ’de başlıyor demektir. “5W” mavinin başlama sıcaklığının, kırmızıdan 5°C yukarıda olduğunu gösterir bu da kullanıcıya şerit aralığını formülasyonlardan kolayca belirlemeyi sağlar. Dar-şeritli TLC formülasyonları 1 ya da 2 °C ’nin altında şerit genişliğine sahip iken, geniş-şerit formülasyonları 5°C ila 25°C arasında şerit genişliğine sahiptir [7].

TLC ’ler ticari olarak piyasada iki türlü bulunur. Bunlardan ilki çeşitli firmalar tarafından geliştirilmiş kendinden yapışkanlı, sayısal göstergeli şeritlerdir. İkincisi ise özel kaplarda saklanan sıvı kristal malzemedir.

Termotropik sıvı kristaller genel olarak kalamitik ve diskotik olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Termotropik sıvı kristaller hem nematik hem de smektiktir

2.4.1.1 Kalamitik Sıvı Kristaller

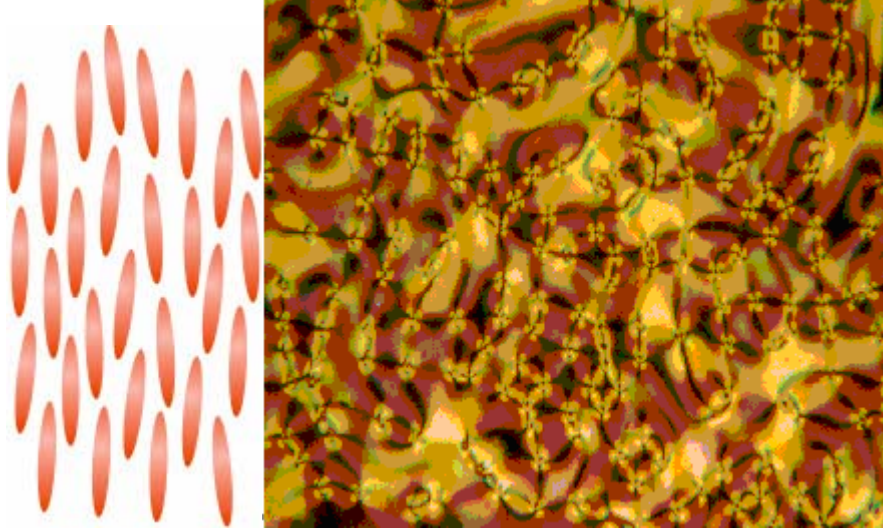
Sıvı kristal tipleri içerisinde en yaygın olanı kalamitik sıvı kristallerdir. Bunlar nematik, smektik ve kolesterik olarak üçe ayrılır

2.4.1.1.1 Nematik Sıvı Kristaller

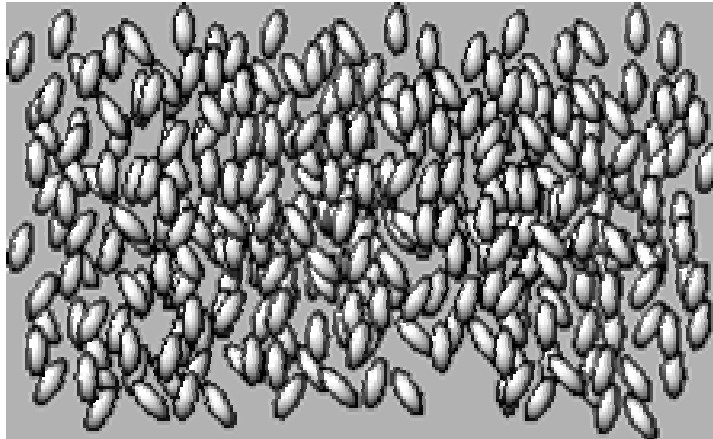
“Nematik” adı, bu tür yapıların polarize mikroskop altında gösterdikleri ipliksi görünümünden dolayı ilk kez Friedel tarafından iplik anlamına gelen yunanca bir sözcükten türetilmiştir.[10]. Uzun erişimli bir yönlemsel düzen belirtir. Bu düzende moleküller birbirlerine göre paralel yönelime sahip olmakla beraber birbirlerine göre rölatif hareketlerinde serbestirler,böylelikle sıvı özellikleri söz konusu olmaktadır.

Nematik fazda moleküller, uzun moleküler eksen etrafında dönerler. Ortamda bir yönelimsel düzen söz konusudur.yönelimsel düzene sahip olmalarından dolayı diğer sıvılara göre ayırteci bir özelliğe sahip olmalarını sağlar. Smektik yapıdaki molekül demeti katmanlarının bozulup,tüm moleküllerin farklı aralıklar ve farklı

yönlerde fakat aynı doğrultuda yönelmesiyle nematik yapı oluşur. Şekil 2.12 A da nematik faz gösterilmektedir. Nematikler, simektikler kadar düzenli bir moleküler yapıya sahip değildir. Şekilde görüldüğü gibi moleküller uzun eksenleri birbirine paralel olacak şekilde dağılmışlarsa da tabakalara ayrılmamıştır. Bu yüzden simektiklere nazaran daha akıcıdırlar [11].



Şekil 2.12 Nematik, Sıvı Kristal Yapısı



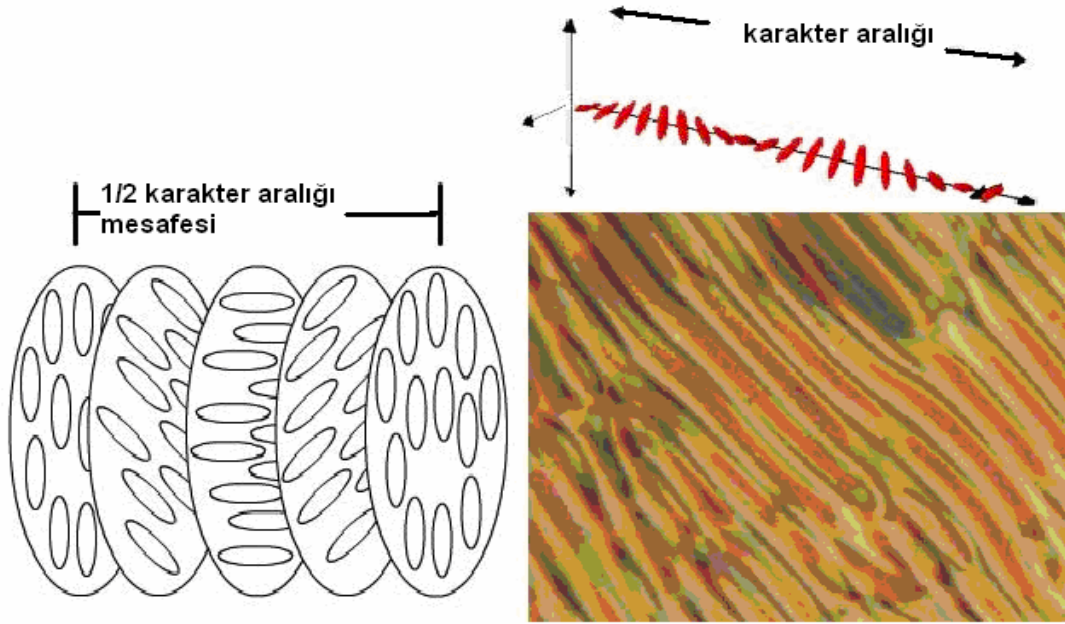
Şekil 2.13. Nematik, Sıvı Kristal Yapısı.

Bilinen sıvılara benzer davranışlar gösteren nematik sıvı kristaller, sıvılardan farklı olarak anizotrop özellikler de sergiler. Elektronikte en çok kullanılan sıvı kristaller nematiklerdir. Nematiklerin dinamik kırılım özelliğinden faydalanılarak

elektronik saatlerde, cep hesap makinalarında olduğu gibi elektronik olarak çeşitli dijital rakamlar yazılabilir.

2.4.1.1.2 Kolesterik Sıvı Kristaller

“Kolesterik” adı ise bu arafazın genel olarak kolesterol türevlerinde gözlenmesinden ileri gelir. Bunlar kompleks moleküler yapıya sahiptirler. Kolesterik fazda, madde her biri nematik yapıya sahip tabakalardan oluşmaktadır, fakat her bir tabakadaki moleküller normale göre yönelim değişimi göstermektedir. Moleküllerin tabakalar arası geçişi mümkündür ve moleküllerdeki yönelim değişimi madde boyunca helisel burulma göstermektedir.[11] Meydana gelen helis adımı ortamdaki sıcaklık ve basınç değişimlerine, dışarıdan etkiyen elektrik ve manyetik alanlara son derece duyarlı olup, genellikle birkaç angström mertebesinde dir. Moleküllerin uzun eksenleri birbirlerine ve içinde bulundukları tabakalara paraleldir. Her tabakada moleküllerin uzun eksenleri bir önceki tabakaya göre yaklaşık 15 dakikalık bir sapma gösterir. Bu uzunluğun görünür bölgedeki ışığın dalgaboyu ile kıyaslanabilir olması nedeni ile kolesterik sıvı kristaller üzerine düşen ışığı yansıtarak bir renk değiştirme özelliğı gösterirler. Kolesterik sıvı kristallerin en belirgin özelliğı optik çevirme güçlerinin $6000-7000^{\circ}/\text{mm}$ gibi çok büyük değerlerde olmasıdır. Oysa diğ er bilinen organik kristaller için bu değ er en fazla $300^{\circ}/\text{mm}$ kadardır[10].



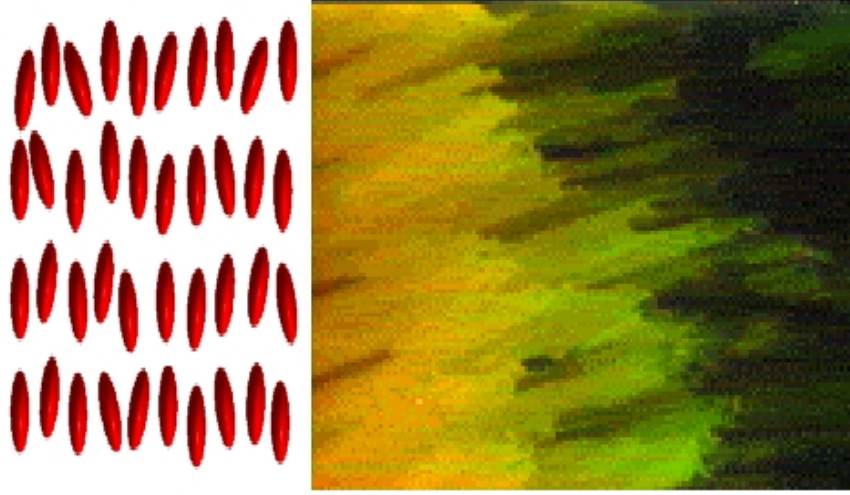
Şekil 2.14 Kolesterik Sıvı Kristal Yapısı.

2.4.1.1.3 Simektik Sıvı Kristaller

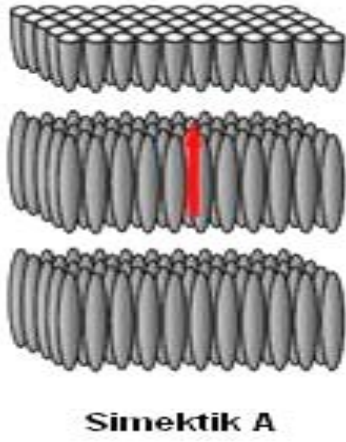
“Simektik” sözcüğü bu tür maddelerin sabunlarınkine benzer özellikler göstermesi nedeni ile sabunsu anlamındaki yunanca sözcükten türetilmiştir. Simektik sıvı kristallerde moleküller, tabakalı bir yerleşim düzenine sahiptir (Şekil). Bunlar farklı tabaka fazları oluşturdukları için nematiklere göre daha büyük bir düzen sağlamaktadırlar.

Simektik mezofazlar(arafaz), tamamen viskozdur. Moleküllerin tabaka içindeki yerleşim düzenlenmelerine bağlı olarak farklı tipte simektik sıvı kristaller belirlenmiştir. Tabaka içinde düzenli sıralanış göstermeyen simektik A ve C fazlarının yanında bunların tersine tabaka içinde düzenli faz gösterenler de simektik B, F, G, I, J ve M dir. Simektik fazda altı sınıf kategorize edilmiştir. Bu katekorizasyonlar X-ışını kırınım deneyleri,optik polarize mikroskop ve diferansiyel tarama kalorimetrisi ile ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Bu yapıda çubuksu veya disk şeklinde moleküllerin uzun eksenleri katman düzlemine dik olacak şekilde

yerleşirler. Ve aynı doğrultu boyunca yönelirler. Moleküller kendi katmanları içinde hareket ederken katmanlar arasında hareket etmezler.



Şekil 2.15 Simektik Sıvı Kristal Yapısı



Şekil 2.16 Simektik A
Sıvı Kristal Yapısı



Şekil 2.17 Simektik C Sıvı Kristal Yapısı

2.4.1.2 Diskotik Sıvı Kristaller

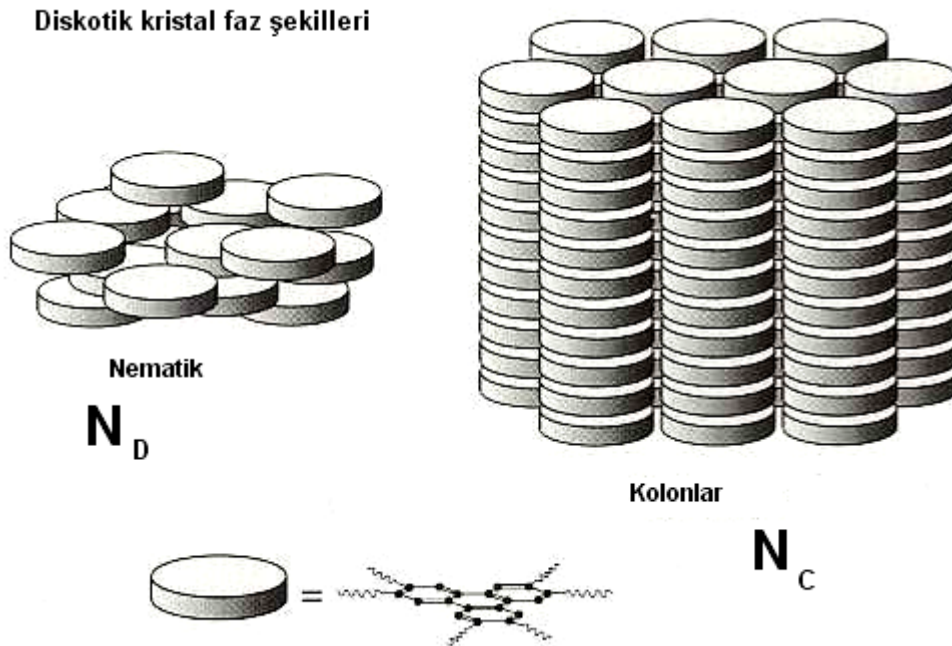
Diskotik sıvı kristallerin keşfi, Chandrasekhar'ın 1977 yılında [12] yayınlamış olduğu benzen hekzaesterleri üzerine yaptığı çalışmayla başlamıştır. Disk

şeklindeki bu yapıların merkezinde benzen, trifenil ve ftalosiyanın gibi poliaromatik yapılar yer alır.

Disk şeklindeki moleküllerden oluşan en az düzenli (genellikle yüksek sıcaklıkta) mezofaz, nematik fazdır. Diskotik nematik faz, çubuk şeklindeki moleküllerden oluşan nematik faza benzer ve yönelmelerine göre karakterize edilir. Kalamitik fazların nematik, simektik fazlara ayrılması gibi diskotik sıvı kristallerde nematik (N_D) ve kolonlar (N_C) faza ayrılır.(Şekil 2.)

Çubuk şeklindeki moleküllerin nematik fazı ile karıştırılmasının diye diskotik nematik fazlar N_D ile gösterilir[13]. Diskotik nematik fazlarda uzun aralıklı konumsal düzenlilik yoktur, moleküller kısa eksenler boyunca yönelirler. Hem çubuk hem de disk şeklindeki moleküllerdeki nematik fazların simetrileri aynı iken, çubuk şeklindeki moleküllerin nematik fazı diamanyetiktir ve optik olarak pozitif, disk şeklindekileri ise negatiftir.

Diskotik fazların enyaygın hali moleküllerin kolonlar halinde üst üste yığılmasıdır.[14]



Şekil 2.18 Diskotik kristal faz şekilleri

Tablo 2.2 Sıvı kristal fazların moleküler bilgilerinin tablo ile gösterimi

Sınıf	Optik Özellikler	Karakteristik Desen	Molekül Yapısı
Nematik	Tek Eksenli	Planer İpliksi Mermerimsi	Moleküllerin uzun eksenleri birbirine paralel
Kolestretik	Tek Eksenli Optikçe Aktif	Fokal Konik	Düzlemlerde Nematik Paketleme
Simektik A	Tek Eksenli	Fokal Konik,Kırık Fokal Konik,Fan Yapı	Tabakalı Yapı,moleküler tabaka düzlemine dik
Simektik B	Tek Eksenli	Mozaik,Basamaklı damlacıklar,Planer	Tabakalı yapı ,moleküler tabakalarda hekzagonal paketli
Simektik C	Çift Eksenli	Kırık fokal konik, Planer	Tabakalı yapı,moleküler tabaka normali ile açı yapmakta

2.4.2.Lyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristaller, belli konsantrasyonlarda bir maddenin uygun çözücülerde çözünmesiyle oluşan yapılardır [6] . Sıcaklık bu tip için önemli bir parametre değildir. Bu işlem için kullanılan en yaygın sistem sabun, deterjan ve yağlar gibi amfifilik moleküller ve sudan ibarettir. Liyotropik sıvı kristaller, surfactant (yüzey aktif madde), emülsiyon ve biyolojik çalışmalarda oldukça büyük önem taşır. Canlı hücrelerde özellikle hücre zarındaki lipidlerin lyotropik yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Bu özelliğinden dolayı biyolojik açıdan büyük önem taşır. Amfifilik madde(Şekil2.14)/çözücü sistemindeki sıvı kristalik fazlar sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak ortaya çıkar.



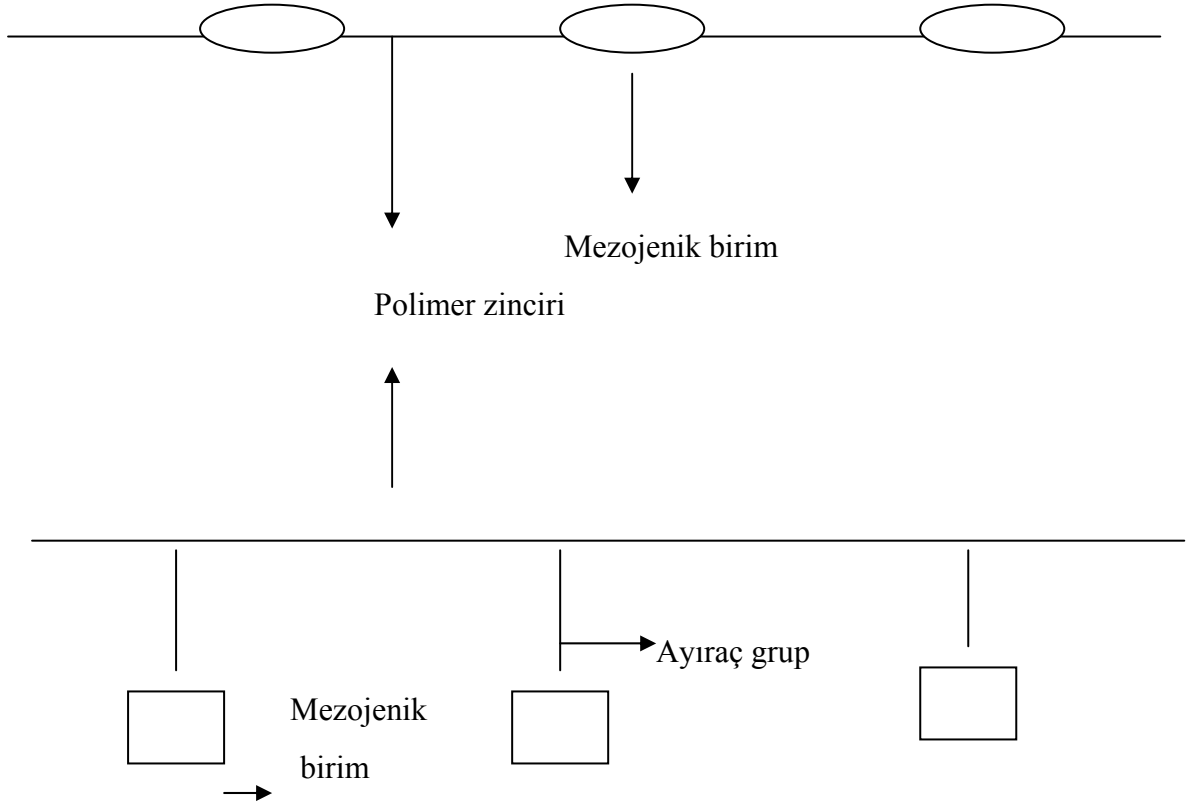
Şekil 2.19 Amfifilik molekül Yapısı

2.4.3.Polimer Sıvı Kristaller

Polimerler ile sıvı kristallerin özelliklerini bir arada taşırlar. Esnek sıvı kristal özellik gösteren polimerlerin disk veya çubuk şeklindeki mezojenik birimlerin polimer zincirine bağlanmasıyla olur. Mezojenik grupların polimerdeki konumu polimerik sıvı kristalin tipini belirlemektedir. Bunlar ikiye ayrılır[15].

Mezojenik grubun ana zincirin bir parçası olduğu polimerik sıvı kristallere ana zincir polimerik sıvı kristal adı verilmektedir. Yapı bu şekilde mezojenik birimler içeren monomerlerin tekrarlanmasıyla polimerik iki yapı oluşur. Mezojenik grupların bağ kuvvetleri ve bağ uzunluklarına göre polimerik sıvı kristallerin kuvvetleri belirlenir. İkinci tür polimerik sıvı kristal ise dallanmış mezojenik gruplar

içerir. Mezojenik gruplar uzun gruplarla polimer ana zincirine bağlanmıştır. Bu gruplar metilen, ester, eter grupları olabilmektedir.



Şekil 2.20. Polimerik sıvı kristal yapısı

2.5. Sıvı Kristallerin Fiziksel Özellikleri

Sıvı kristal 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.[16]. Sıvı kristal halinin ayırt edici karakteristiğini, “doğrultu” adı verilen bir ortak eksen boyunca moleküllerin yönelmek eğiliminde olmasıdır. Kristal materyaller üç boyutta uzun aralıklı periyodik düzen sergilerler. İzotropik bir sıvı her hangi bir yönelim düzenine sahip değildir. Bir katı kadar düzenli olmayan ama belli bir derecede dizilişe sahip

maddeler sıvı kristaldir. Bir katı kadar düzenli olmayan ama belli bir derecede dizilişle sahip maddeler uygun olarak sıvı kristal adıyla adlandırılabilir.

Ortamin akışkanlığı moleküllerin yönelimleri ile, moleküllerin uzun erişimli yönelim düzenleri ise S ile temsil edilen bir düzen parametresi ile tanımlanmıştır. 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, -n doğrultuları eşdeğer alınarak S parametresi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [17].

$$S = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{\pi} (3\cos^2\theta - 1) f(\theta) d\theta = \frac{1}{\pi} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$$

Denklem 2.2 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 [16]. 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:

- Molekölün 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).

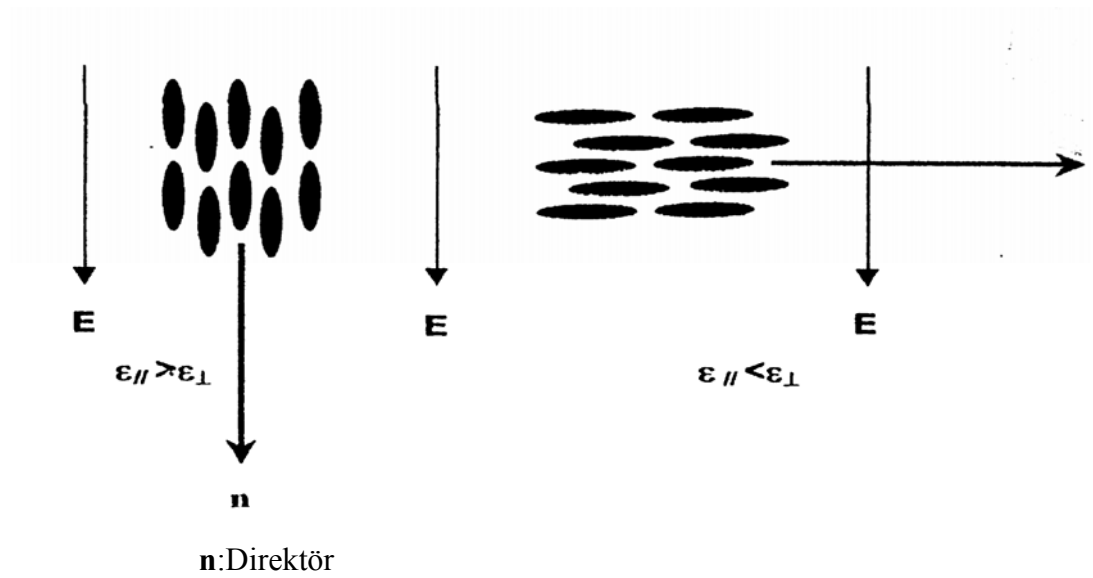
Her madde bir sıvı kristal fazına sahip olamaz. Böyle bir faz oluşturmaya aday olma eğiliminde olan moleküller uzundur. Hafifçe eğilebilen uçlara ve eğilmez bir merkez bölgeye sahiptirler. Sıvı kristaller, katılar gibi olmaktan ziyade esas itibariyle daha çok sıvılara benzerler. Bu latent geçiş ısısından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

Sıvı kristal, görüntü amaçlı cihazlarda kullanım için onu uygun kılan bir çok özgün karakteristiğe sahiptir. Bu karakteristiklerin çoğu sıvı kristalin anizotropik bir materyal oluşundan kaynaklanır. Bunun anlamı şudur: Bu tip materyalin özellikleri, bu özelliklerin ölçüldüğü yöne bağlı olarak farklılaşır. Sıvı kristal; 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.

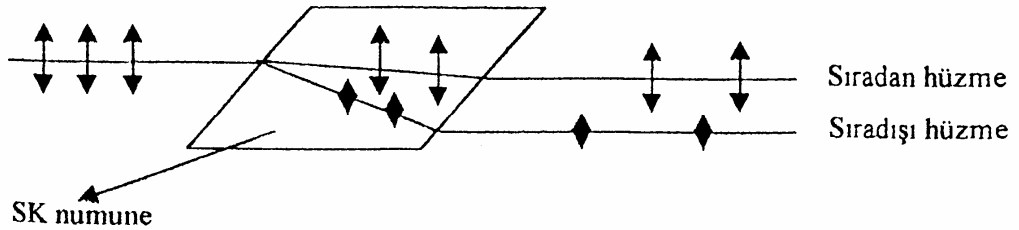
2.5.1 Sıvı Kristallerin Optik Özellikleri

Çift kırıcı özelliklere sahiptirler, doğrultu ve buna dik yönde ölçülen kırılma indisleri arasında belirgin bir fark ortaya çıkmaktadır. Sıvı kristaller akışkan özelliklerine sahip olduklarından dolayı elektrik, magnetik ve optik özellikleriyle anizotropi göstermektedirler. Nematik sıvı kristaller elektrik ve magnetik alan gibi dış etkilere oldukça duyarlı olan hassas yapılara sahiptirler. Bundan dolayı moleküllerin yönelimi değişebilmekte ve bu özellik anizotropikten ileri gelmektedir.

Sıvı kristallerin katı ve sıvı hal durumları arasındaki bir yapıya sahip olduğundan ortamdaki moleküller uygulanan dış alana karşı tepki göstermektedir. Sıvı hallerde moleküller düzensiz hareketlerinden dolayı yönlenim olayı olmazken bu durum katıların moleküller arası bağ kuvvetli olduğunda yönlenim şansı yoktur. İşte bundan dolayı sıvı kristaller sıvı ve katılardan yönlenim özelliğinden dolayı ayrı olarak değerlendirilmiştir. Dielektrik sabiti ϵ uygulanan alan ile sıvı kristal arasındaki etkileşmenin ölçüsüdür. Ve ortamın anizotropisi $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ olarak ifade edilir. $\epsilon_{//}$ ve $\epsilon_{\perp}$ sırasıyla elektrik alana paralel ve dik yönde ölçülen dielektrik sabitleridir. Şayet $\Delta\epsilon > 0$ ise doğrultu elektrik alana paralel $\Delta\epsilon < 0$ ise alana dik olarak yönelir.



Şekil 2.21. Sıvı Kristal dielektrik Anizotropisi



Şekil 2.22 Sıvı Kristal Ortamdaki Polarize Işığın Davranışı

Elektrik alan uygulanması sonucu açıklanan durum çift kırıcılık olayının başka yansıması olduğunu anlamak için kırılma indisiyle dielektrik sabiti arasındaki ilişkiyi anlamak gerekir. Polarize edilmiş bir ışık sıvı kristale girdiği zaman ikiye ayrılır. Elektrik alan vektörleri dik yönelimlerdir ve sıvı kristal ortamda farklı hızla yayılmaktadırlar. Bundan dolayı iki farklı kırılma indisi olmaktadır. Şekil(2.12) Optik anizotropi de aynen dielektrik anizotropi de olduğu gibi göstermeye çalışırsa bu iki olayın sanki birbirinin bir yansıması gibi düşünebiliriz. Bu da sıvı kristal yapıların özellikleri hakkında ki bilgilerimizi daha kalıcı kılacak ve olaya farklı boyutdan bakma gereğini doğuracaktır. Optik anizotropi ise $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ olarak gösterilir.[19]

2.5.2 Sıvı Kristallerin Magnetik ve Elektriksel Özellikleri

Sıvı kristal molekülüne bir elektrik alan uygulama, sürekli elektriksel 2 kutupluluğa sahip bir dipolü (iki kutuplu molekül) elektriksel alanla aynı yönde uzanmaya sevk eder. Eğer molekül orijinal olarak bir dipole (iki kutupluluk) 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 artmamıştır sadece doğrultu vektörünün yönelmesi sağlanmıştır. Sıvı kristal 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 değiştiği için, doğrultu vektörünü yönlendirmek amacıyla bazı sıvı kristaller daha düşük elektriksel alan gerektirirken, bazıları çok daha büyük elektriksel alan gerektirir. Alan kuvvetine karşı birim kristal hacmi başına

elektiriksel dipol oranına “Elektiriksel duyarlılık” adı verilir ve materyali elektiriksel olarak polarize etmenin ne miktar kolay olduğunun bir ölçüsünü belirtir.[20]

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 [21].

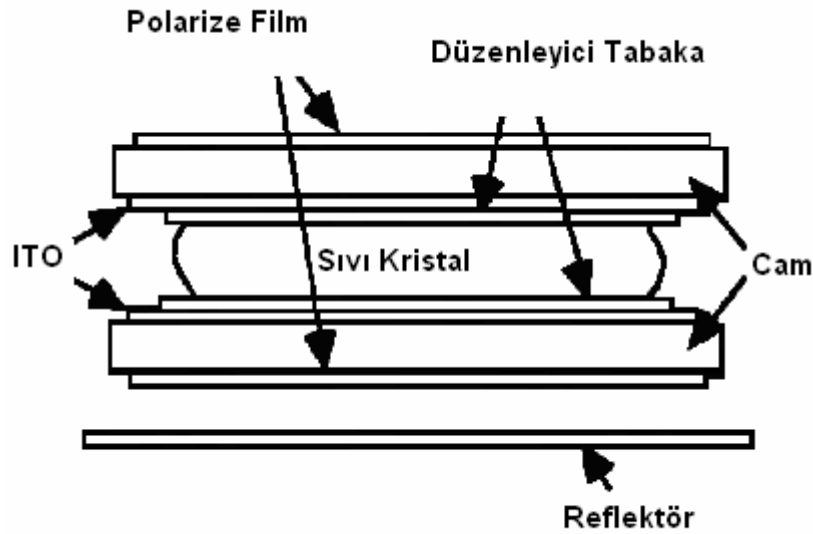
2.6 Sıvı Kristallerin Esneklik ve Akışkanlık Özellikleri

Sıvı kristaller bir etki altında bulunduklarında moleküller üzerlerinde döndürme ve bunu dengelemeye çalışan viskoz kuvvetlerle karşı karşıya kalırlar. Bu da moleküllerin titreşmesine veya dalgalanmasına sebep olur. Titreşim ve dalgalanma hareketlerinden dolayı şekil değişimleri söz konusu olup buna esneklik şekil değişimleri denmektedir. Bunun yanı sıra sıvı kristallerin akışkanlık özellikleri de ortaya çıkmaktadır. Moleküllerin yönelmesi akışkanlık özelliğinin bir etkisidir. Bir dış alanın uygulanması, sıvı kristal maddenin içine sıkıştırıldığı hacim sınırları ile etkileşimi, termal etkiler nedeniyle ortam içerisindeki yerel doğrultular değişebilir. Moleküllerin yönelimlerindeki düzen mertebesinde kaynaklanan anizotropik özellik nedeniyle ortamın akış hareketleri ve moleküllerin yönelimleri birbirleriyle ilişkilidir. Akış esnasında sıvı kristal ortamda kendini gösteren bir tür salınım veya dalgalanma hareketi gözlenmektedir.[19]

2.7. Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları

Sıvı kristaller yaklaşık yüzyıldır biliniyor olmasına karşın, son yirmi beş yılda oldukça büyük ilgi toplamıştır. Bu ilginin artışı birkaç nedene dayanır. İlki, sıvı kristaller ekran endüstrisinde yeni bir devir açmış olması ve bu yüzden temel bilimcilerde büyük bir ilgi uyandırmasıdır. İkincisi, insan vücudu gibi canlı sistemlerde bulunması ve hücre yapısı içindeki biyolojik olayları kontrol işlevleri nedeni ile biyofizik alanındaki araştırmalara yeni bir kapı açmasıdır. Sonuncu ve en önemli olanı ise, sıvı kristallerin fiziksel özelliklerinin son derece ilginç olmasıdır [22].

Bir sıvı kristal ekran elde etmek için birkaç yöntem vardır. En çok bilineni “büklümlü nematik sıvı kristal” yöntemidir. Bu yöntemde nematik sıvı kristal madde iki cam levha arasına konularak bir nematik sıvı kristal hücre (Şekil.2.13) elde edilir



Şekil 2.23 Sıvı Kristal Display Hücresi

Sıvı kristal organik bir yapıya sahiptir ve bundan dolayı yüksek ısıya, havadan ya da sudan elde ettiği oksijenden, ışıktan (UV ışınları) etkilendiği için özelliklerinde değişiklikler meydana gelir. Kimyasal bir değişime neden olur ve kristalin bozulmasını, dağılmasını hızlandırır. Bu nedenle kristal sıvı moleküllerine sahip bir ekran; havadan, sudan, yüksek sıcaklıktan ve ultraviyole ışınlarından

korunulmak üzere tasarlanılmışlardır. Ekran paneli iki cam arasına yerleştirilmiş ve iyice izole edilmiş kristal sıvıdan oluşmaktadır;camların iç kısmında elektronlar vardır, dışında ise iki kat olmak üzere polarizatör bulunmaktadır ve camın üstünde yansıtıcı ya da kaynak aydınlık bulunmaktadır.

Camın iç tarafında kalan kısım önce indiyum kalay oksit (ITO) ile daha sonra da bir yüzey aktif madde ile kaplanır[23]. Cam levhalardan biri diğerine göre 90^0 döndürülür. Bu durumda üst levha yakınındaki moleküller levhalara paralel, alt levha yakınındakiler ise dik olarak dizilirler. Nematik sıvı kristal hücrenin kalınlığı (20-100 μ m) optik dalga boylarından çok büyük olduğundan, moleküllerin hücre içinde yönelimsel hareketi sonucu sıvı kristal hücre üzerine düşen polarize ışığın polarizasyon düzleminin 90^0 dönmesine neden olur.

Sıvı kristal displaylerde kullanılan bir diğer yöntem bazı yönleriyle yukarıdaki olaya benzeyen “kolesterik nematik faz geçişi ” olayıdır. Kolesterik bir sıvı kristal hücreye elektrik alanı uygulanır. Uygulanan alanın belirli bir eşik değerini aşması ile kolesterik sıvı kristalin helis adımı değişir ve bu nedenle bir renk değişimi gözlenir[10].

Her kolesterik sıvı kristalin artan ısıya bağlı olarak uğradığı renk değişimi başka başkadır. Bazıları artan ısıyla sırayla kırmızı, sarı, yeşil, mavi, mor olmak üzere belli başlı renkleri alırken bazıları ise sadece sınırlı sayıda bir iki renge dönüşebilir. Ayrıca bu renk değişimine uğradıkları sıcaklıklarda,bir kolesterik sıvı kristalden diğerine değişir. Bazıları 40^0 C civarında renk değişimine uğrarken bazıları bu özelliği, belki de 100^0 C civarında gösterirler. Kolesteriklerin sıcaklığa olan hassasiyetleri de değişik değişiktir. Renk değişimini görebilmek için 1^0 C den az sıcaklık artışlarının yettiği kolesterikler olduğu gibi, 50-60 ^{0} C lik sıcaklık artışlarını gerektiren kolesterikler de vardır.

Bugüne kadar yapılan çalışmaların sonucu olarak, değişik hassasiyette, değişik derecelerde renk değişimi gösteren kolesterik sıvı kristaller bulunmuştur. Ayrıca

çeşitli kolesterikler karıştırılarak istenen ısı derecelerinde tepki gösterecek ve istenen hassasiyete sahip kolesterik sıvı kristaller de yapılabilir.

Kolesterik sıvı kristallerin bu özelliklerinden çeşitli sahalarda faydalanılmaktadır. Uçak sanayiinde uçağın ek yerlerinin hatalı olup olmadığını anlamak için kolesterik sıvı kristaller (CLC) kullanılmaktadır. Hata aranan yüzey CLC ile kaplanır. Yüzey bir yandan ısıtılırken bir yandan da soğutulur. Bir müddet sonra yüzeydeki hararet dağılımı dengeye ulaşır. Eğer ekler hatasız yapılmışsa bütün yüzeyin aynı sıcaklıkta olması, dolayısıyla CLC'in bir renk, örneğin, kırmızı olması lazımdır. Fakat bir ek hatası varsa bu nokta ısıyı iyi iletemeyeceğinden dolayı diğer noktalara nazaran daha yüksek bir sıcaklığa erişir. Bunun sonucu olarak CLC'in ek hatası olan yerlerin rengi değişir. Böylelikle, örneğin, bütün yüzey kırmızı iken ek hatası olan yerler maviye dönüşür. Bu suretle hatalı ekler, ortaya çıkarılmış olur.

Kolesterik sıvı kristallerin bu vasıflarından yarı iletkenler endüstrisinde de faydalanılmaktadır. Güç transistörlerindeki ısı dağılışı CLC kullanılarak bulunmaktadır. 50⁰ C civarında renk değiştiren kolesterikler güç transistörlerinin üstüne tatbik edildiğinde transistörlerin yüzeyinde değişik renkleri ihtiva eden bazı şekillerin meydana geldiği görülür. Her değişik renk başka bir sıcaklığı karşı geldiğinden transistörün hangi bölgelerinin daha fazla ısındığı, bu “ısı haritasından” kolaylıkla tespit edilir. Böylelikle transistörün hangi bölgesinden daha fazla akımın geçtiği ve hangi kısımların hataya sebep olduğu ortaya çıkar [11].

Son yıllarda oldukça popüler olan bir diğer yöntem de “dinamik saçılma” olayıdır. Bu yöntemde sıvı kristal hücre hazırlaması oldukça kolaydır. Ancak, sıvı kristal ekranların yanıt süresi biraz büyüktür. Negatif dielektrik anizotropiye sahip nematik sıvı kristal (NLC) hücreye voltaj uygulanırsa, moleküller uygulanan alana dik olarak dizilirler. Diğer taraftan elektriksel iletim, bu moleküler dizilimi bozacak biçimde davranır ve bir düzensizlik hareketi ortaya çıkar. Bu durumda, NLC hücre üzerine düşen ışığı kuvvetle saçarak süt beyazı bir renge dönüşür. Amaca uygun şekilde hazırlanan elektrotlar kullanılarak bir LCD elde edilir.

Sıvı kristaller, sıcaklık sensörü olarak da yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Tıpta, hastalıklı dokuların teşhisinde sıvı kristalli sensörler kullanılır. Deri sıcaklığındaki değişimlerini gözleyerek, sinir ve damar yollarının açık olup olmadığı hekim tarafından belirlenebilir. Deri enfeksiyonları ve tümörlerinin sıcaklığı bunları çevreleyen derinin sıcaklığından iki üç derece daha büyüktür. Bu sıcaklık farkı sıvı kristalli sensörle tespit edilebilmektedir[10].

Sıvı kristal displaylerin gelecekteki kullanım alanlarının artacağı ümit edilmektedir. Bunlar temel bilimcilerin olduğu kadar mühendislerin ve tıp araştırmacılarının yoğun ilgisine neden olmaktadır.

2.8. Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu

Sıvı kristal fazların bazıları tek bir teknik kullanımıyla oldukça basit bir şekilde belirlenebilir. Fakat sıvı kristal faz tipinin daha kesin olarak belirlenmesinde birkaç farklı teknik kullanılır. Sıvı kristal fazların belirlenmesinde kullanılan en yaygın teknik, optik polarize mikroskoptur. Bu her farklı sıvı kristal fazın farklı optik yapıya sahip olduğunu gösterir.

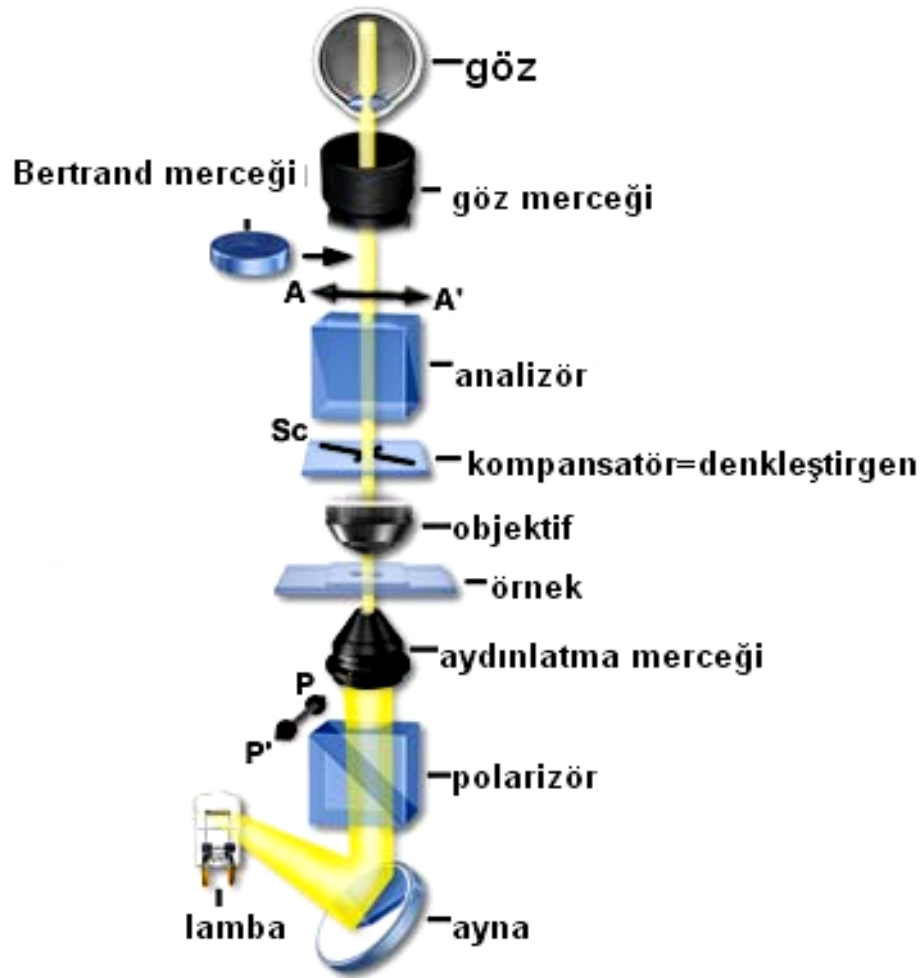
Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC), optik polarize mikroskobun tamamlayıcısı olarak kullanılır ve faz geçişinde görülen entalpi değişimiyle sıvı kristal faz ve mezofazların varlığını gösterir. Bu teknik sıvı kristal faz tipini belirleyemez, fakat entalpi değişim düzeyi moleküler düzenlenme derecesi hakkında bazı bilgiler verir.

Mezofazların(arafaz) belirlenmesi ve sınıflandırılmasındaki esas teknik X-ışını analizidir. Bir kristalin X-ışını analizi ile mezofaz içindeki moleküllerin pozisyonlarını ayrıntılı olarak belirlemek mümkündür.Yapı belirlemede kullanılan diğer teknikler, Nötron skattering ve NMR (liyotropik sıvı kristal fazların analizinde kullanılır) çalışmalarını kapsar.

2.8.1. Optik Polarize Mikroskop

Optik polarize mikroskopla mezofazların belirlenmesi mikroskop camlarının arasına yerleştirilen mezojenik maddenin ince örneğinin büyütülmüş görünüşünü sağlar. Bu yöntemde örnek madde polarize mikroskoba bağlı ısıtma sistemiyle ısıtılır. Sıcaklık kontrolü yaklaşık olarak -20°C ile 300°C arasında yapılır. Bu aralık ısıtma ünitesinin özelliğine göre değişebilir.

Isıtıcı yardımıyla ısıtılan örnekte katı halden sıvı kristal hale, sıvı kristal halden sıvı hale geçiş olup olmadığı tespit edilir. Faz geçişleri varsa bu geçiş sıcaklıkları operatör tarafından kaydedilir.(Şekil 2.)



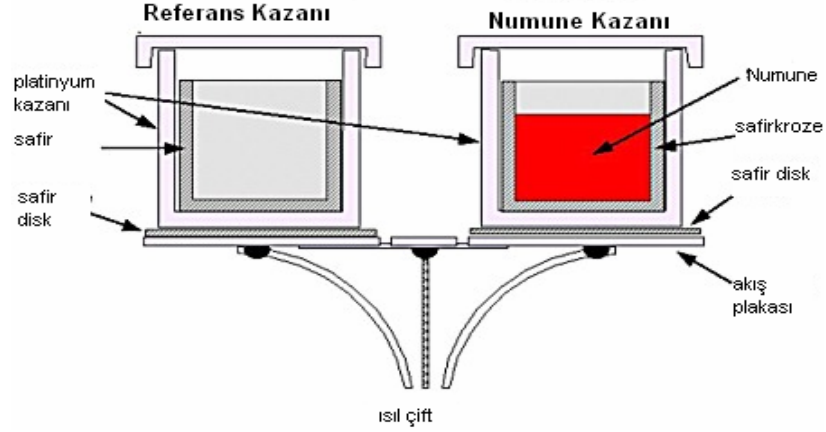
Şekil 2.24. Optik Polarize Mikroskop

2.8.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC)

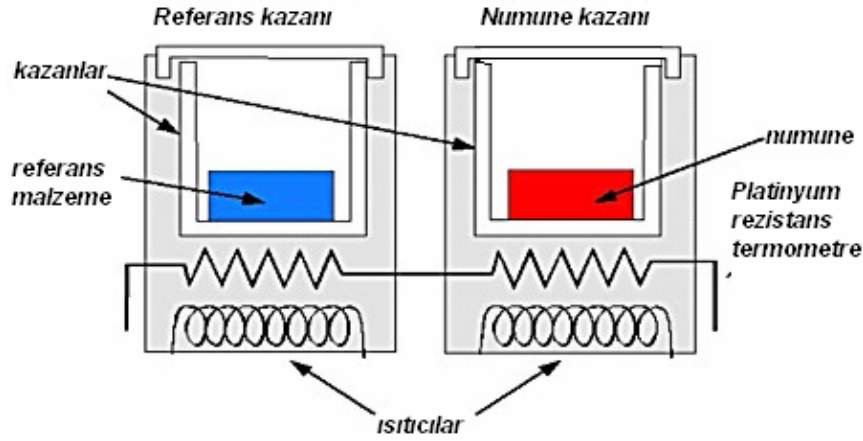
Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi, mezofazların belirlenmesinde önemli bir araçtır. DSC, her faz geçişinin habercisi olan entalpi değişiminin belirlenmesiyle bir maddede faz geçişlerinin olup olmadığını gösterir. Fazların tam benzerlikleri elde edilemeyebilir, fakat karışık faz geçişlerindeki entalpi değişim seviyesi faz tiplerinin bazı işaretlerini verir. DSC, mezofaz tipinin belirlenmesinde optik polarize mikroskop ile bağlantılı kullanılır.

Madde eridiğinde katıdan sıvıya bir hal değişimi meydana gelir ve bu erime olayı çevreden enerjiye ihtiyaç duyar. Bir örnek ısıtıldığı ya da soğutulduğu zaman DSC cihazı bu örnek tarafından soğurma yayınlanan enerjiyi ölçer. Katıdan sıvıya geçiş şiddetli bir faz geçişidir ve bunun yüksek enerjiyle sağlandığı gösterilir. DSC, anlaşılması çok zor olan faz geçişlerini belirlemede kullanılır. Sıvı kristal faz geçişlerinde karmaşık yapısal değişiklikler küçük entalpi değişimleriyle gösterilir.

DSC, cihazında iki fırın vardır. Biri araştırılacak örneği, diğeri referans olan (genellikle altın) maddeyi ısıtmak içindir. Kristal bir katıdan S_A fazına bir örnek erirse, örnek ve referans arasındaki sıcaklık dengesizliğini önlemek için enerji sağlanmalıdır. Belirli sıcaklıkta tutmak için gerekli olan bu enerji bir pik olarak cihazla ölçülür ve kaydedilir. Cihaz, geçiş entalpisi bilinen bir örnek ile kalibre edilir. Örnek genellikle 5-10 mg arasında küçük alüminyum panlarda(kefe) tartılır, yerine yerleştirilir ve sıvı azotla soğutulur.(Şekil 2.25)



Şekil 2.25. Difransiyel tarama kalorimetresi



Şekil 2.26. DSC' nin Çalışır hali

Bir kristal katıdan, sıvı kristal faza ya da izotropik sıvı faza erime geçiş hali 30-50 kJ /mol arasında bir entalpi değişimi meydana getirir. Sıvı kristal – sıvı kristal ve sıvı kristal – izotropik sıvı geçişleri çok küçük entalpi değişimleriyle karakterize edilir[23].

2.8.3. X-Işını Kırınımı

Mezofazların tanımlanması ve sınıflandırılması için en son teknik X-ışını kırınımı analizidir. Bir sıvı kristalin X-ışını kırınımı analizi faz içindeki moleküllerin pozisyonlarını ortaya çıkarır.

X-ışını kırınımı ile yaklaşık olarak $4\text{\AA}$ ile $50\text{\AA}$ arasında ölçüm yapılır. X-ışını spektrumunda çalışılacak olan dalga boyu, X-ışını kaynağı olarak kullanılan tüpe göre değişen bir sabittir. Genelde Cu tüp ve buna ait dalga boyu $\lambda = 1.54\text{\AA}$ kullanılır. Ölçülen 2θ açısından θ açısı hesaplanır. Bulunan θ açısı ve bilinen λ değerleri Bragg bağıntısında, $(\lambda = 2d \sin \theta)$ yerine koyulur. Sonuçta θ açılarına karşılık gelen d değerleri hesaplanmış olur. Bu d değerleri düzlemler arası mesafeyi ifade eder. Hekzagonal bir sistemde kolonlar arası mesafe (a), $a = 2d / \sqrt{3}$ bağıntısı kullanılarak hesaplanır. Bulunan d ve a değerleri aşağıdaki formülde yerine koyulur ve Miller indisleri bulunur.

$$d_r = a / \sqrt{4/3(h^2 + k^2 + hk)}$$

Pik pozisyonlarının oranları fazların uzun aralıklı düzenlerini ortaya koyar. Dar açılı piklerin d_{hkl} değerleri oranları; $1^{1/2}, 3^{1/2}, 4^{1/2}, 7^{1/2}, 9^{1/2}, 12^{1/2} \dots$ olduğu durumda molekülün hekzagonal kolonlar fazda düzenlendiği anlaşılır.

3.KARBON NANOTÜPLER

3.1 Nanoteknolojinin 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. [24]

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. Günümüzde bilgisayarlarda aygıt boyutları 50 nanometrenin altına inerken, mevcut teknolojilerin çözemeyeceği ısınma problemleri ortaya çıkmakta. Bunun yanında daha küçük boyutlarda elektronik aygıtların işleyişindeki yarıklasik fizik kuramları geçerliliğini yitirip, kuantum olaylar önem kazanmaya başlamaktadır. Bilgisayarın, daha sonra internetin yaygın kullanımı, yaşam tarzımızı da çeşitli yönlerden etkiledi

ve her gün daha küçük boyutlara inmeye, daha az yer kaplayan, daha az enerji harcayarak daha hızlı çalışabilen aygıtlar yapmaya zorladı.[24]

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 belirginleşiyor. Örneğin, nanoyapının iletkenliği, o yapıya tek bir atom eklense bile değişebilmektedir. Benzer şekilde, nanoölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmekte; mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir. Örneğin, yarıiletken olarak bilinen ve çağımızın en önemli malzemesi olan silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometreye yaklaşırken tel iletken bir karakter sergiliyor. Diğer ilginç bir malzeme de karbon elementidir. Yapıtaşını karbon atomunun oluşturduğu elmas kristali, bilinen en sert ve yalıtkan malzemedir. Kurşunkalemlerden tanıdığımız, 2 boyutlu, düzlemsel grafit tabakalarıysa karbon atomunun yumuşak ve iletken bir yapıdır. Bir boyuttaysa, karbon atomları çelikten çok daha yüksek bir çekme mukavemetine sahip olan ve normal koşullarda çok iyi bir iletken olan kararlı sicimleri (atom zincirlerini) yapıyorlar. Teknolojinin yeni taleplerine yanıt verebilen bu olağanüstü özellikler, nanometre boyutlarında yapay malzeme sentezlenmesini özendiriyor.

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 mikroelektronik 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 gelmekte. Ancak, moleküler transistörlerin birbirlerine iletken tellerle bağlanmaları ve bu transistörlerden bütünleşik devre yapılması, çözümü zor problemleri de beraberinde

getirdi. Bu nedenle silisyum mikroelektronik teknolojisi hâlâ egemenliğini sürdürebilmektedir.

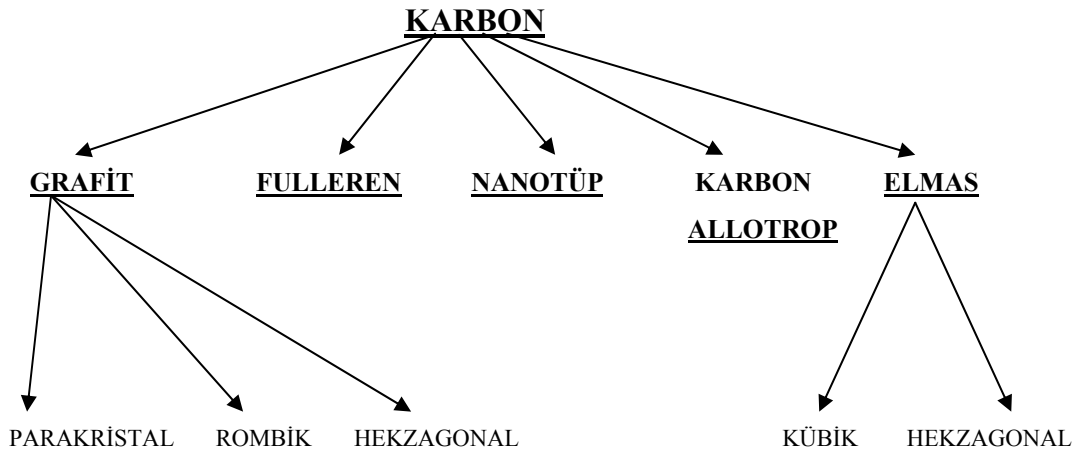
1980' li yıllarda peşpeşe gelen Nobel Fizik Ödüllerine konu olan çeşitli bilimsel çalışmalar hem nanometre ölçeklerinde saklı yeni davranışları ortaya çıkardı, hem de atomu görüp onu istediğimiz yere taşıyabilmemize olanak verecek yeni gelişmelere yol açtı. Önce taramalı tünelleme mikroskobunun (STM) 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 nanoyapıların atomsal düzeyde tasarlanarak sentezlenmesi devri başladı.

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 araştırma sırasında bulunmuştur. Kısa bir süre sonra Thomas Ebbeson 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 açılmış oldu. Arzu edilen nanotüpler 1200 °C fırında karbonun lazer-buharlaştırılmasıyla elde edildi. İnsanlık, 60 yıl içinde metre-milimetre büyüklüğünde malzemeyi kesici takımlarla işleyen ya da yüksek sıcaklıklarda kalıplara dökerek ya da döverek şekillendiren imalat teknolojilerinden,

atomal düzeyde malzemeyi tasarlayıp yeni moleküller oluşturmaya yönelik bir imalat yöntemine geçti ve nanoteknolojiyle tanıştı. Nanoteknoloji nanoölçeklerde malzeme tasarlayıp üretmeyi, bu malzemelerden yeni yöntemlerle aygıt, alet üretmeyi amaçlar.

3.2. Karbon Nanotüplerin Yapısı Ve Özellikleri

Tablo 3.1 Karbon Yapıları

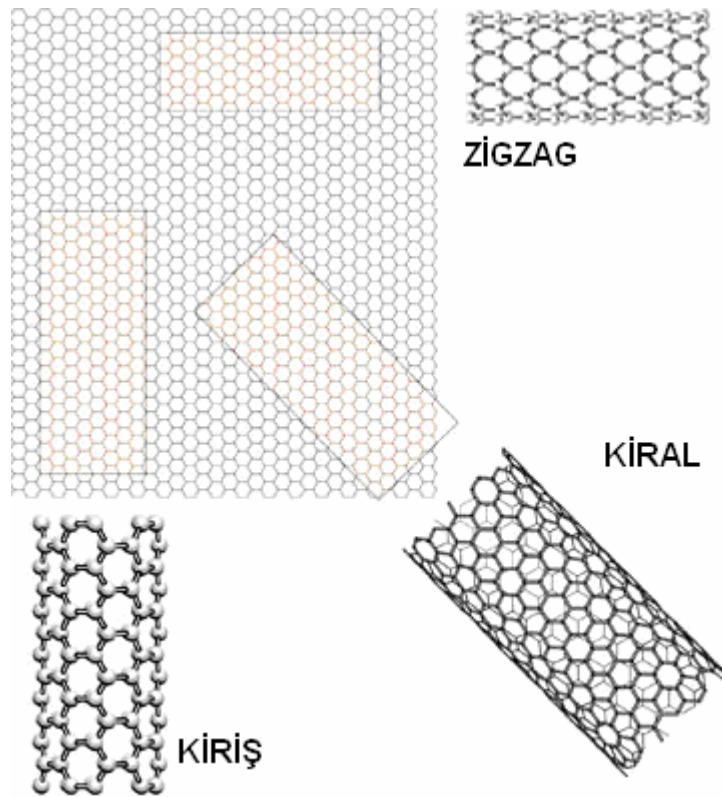


Karbon nanotüpler karbon atomlarının çapı 1nm den küçük olan silindir şeklindeki bir tüp biçiminde şekillenmesi sonucunda oluşan uzunluğu birkaç mikron dan birkaç nanometreye kadar olabilen ve sadece karbon atomlarından meydana gelen yapılardır. Nanotüpler silindirik eşmerkezli kabukların toplanmasıyla yani birleşmesiyle oluşan yapılardır.[25]

Kurşun kaleminizdeki grafit, bal peteği deseninde sıralanmış karbon atomlarının bir araya gelmesiyle oluşuyor. Grafit, atmosferik basınç ve oda sıcaklığında karbonun çok kararlı şeklidir. Grafit karbon atomlarının sp^2 hibiriti ile karakterize edilir.[26]. Peteğin katmanları birbirlerinin üzerine yığılmış durumda. Grafitin her bir katmanı, çok kararlı, güçlü ve esnek bir yapıda. Her bir katman, kendi başına da kararlılığını koruyabildiğinden, komşu katmanlara çok zayıf bağlarla bağlanıyor. Tüm tabakaların çok güçlü ve esnek olmasına karşın, tabakaların birbirlerine bağlı olarak kolayca kayabilmelerini sağlamak amacıyla

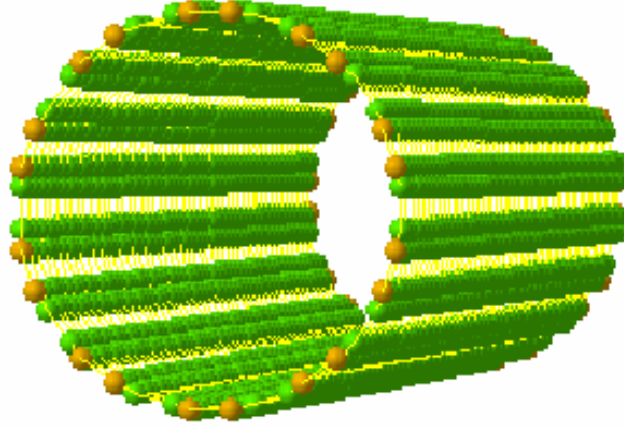
kurşun kalemde kullanılan grafit zayıf; karbon liflerdeki grafit katmanlarıysa, çok daha büyüktürler ve uzun ve ince spiral bir örüntüye sahipler. Bu lif uçaklarda, tenis raketlerinde, yarış bisikletlerinde ve yarış arabalarının süspansiyonları gibi yerlerde kullanılan son derece hafif, güçlü, bir o kadar da pahalı yapılar oluşturuyor. Ancak çok daha güçlü katmanlar oluşturmak da mümkün. Petek şeklindeki örüntüyü kendi üzerinde döndürerek sardığınızı ve kenarlarını birleştirdiğinizi düşünün. Böylece bir grafit tüpü, yani karbon nanotüp oluşturmuş oluyorsunuz. Bu nanotüpler, bilinen en güçlü fiberler. Tek bir nanotüp, birim alanda taşıyabildiği yük göz önüne alındığında, çelikten 10^{100} kat daha güçlü.

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.[27] Yaprığın boyutlarına ve nasıl katlandığına bağlı olarak nanotüplerin birkaç çeşidi oluşabilir.(Şekil3.1)

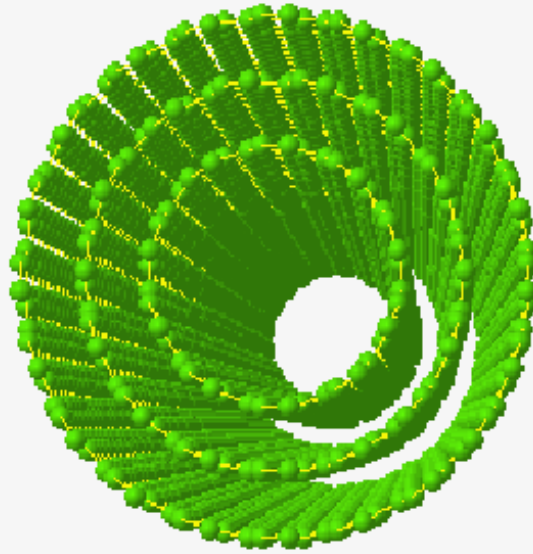


Şekil 3.1. Karbon Nanotüpün Biçimlenim Şeması

Ayrıca grafitin doğası gereği tek veya çok katmanlı olmasına benzer şekilde nanotüpler tek veya çok duvarlı (SWNT veya MWNT)(Şekil 3.2-a,b) olarak da sınıflandırılabilirler.



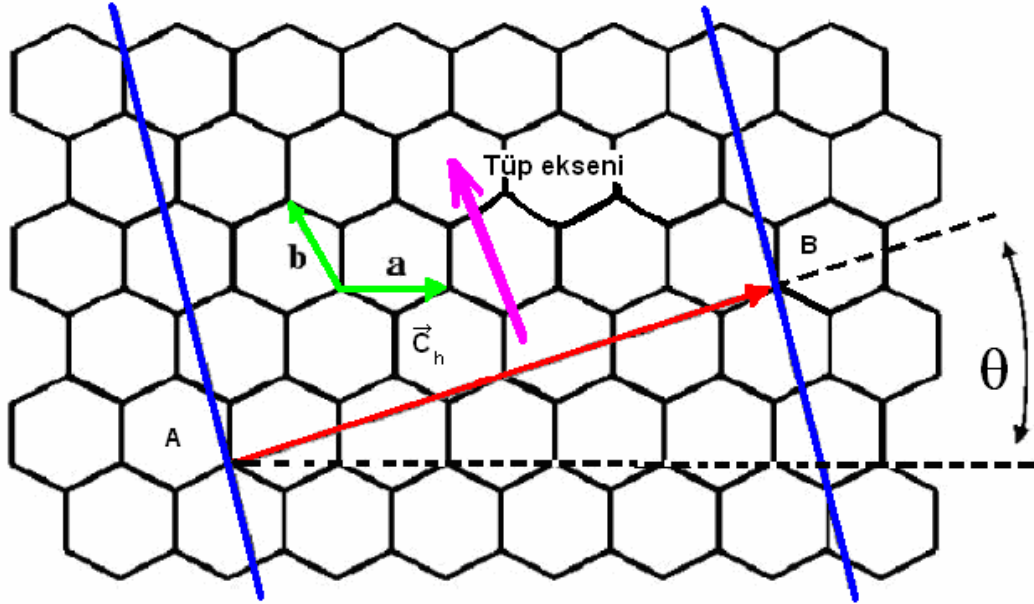
a) SWNT karbon nanotüp



b) MWNT karbon nanotüp

Şekil 3.2 a) SWNT karbon nanotüp b)MWNT karbon nanotüp

3.3. Karbon Nanotüplerin Oluşumu ve Çeşitlenimi



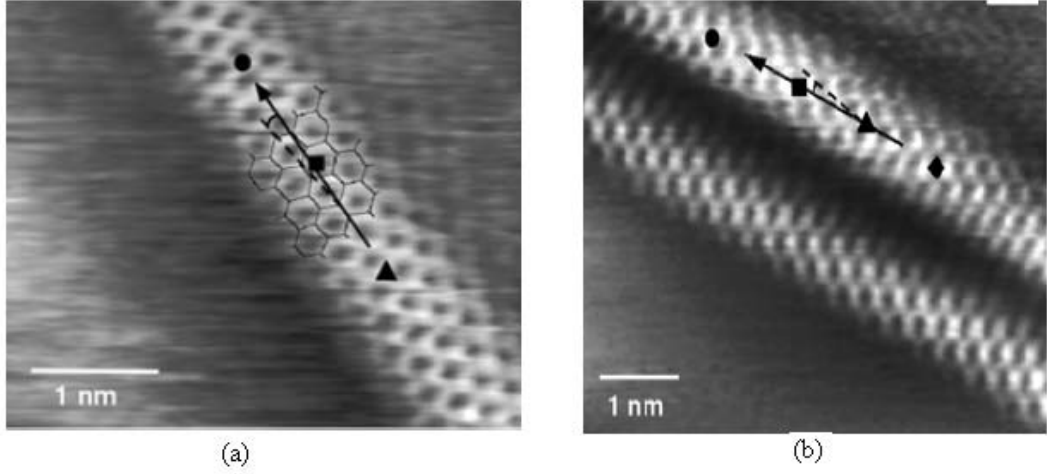
Sekil 3.3 Karbon Nanotüplerin Oluşumu ve Çeşitlenimi

Yukarıdaki model üzerinde nanotüpün oluşmasını ve çeşitlerini anlamaya çalışalım. Mavi çizgiler tüp eksenini olsun yani bu çizgiler boyunca şekli keser ve uçlarını silindirik 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 kırış çizgisini çizelim. Kırış 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 $\vec{C}_h$ vektör elde ederiz. Bu vektör boyunca grafit yaprak bir tüp şekline doğru yuvarlanır.

Yuvarlama vektörü (rolling vector) $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ denklemi ile verilir.

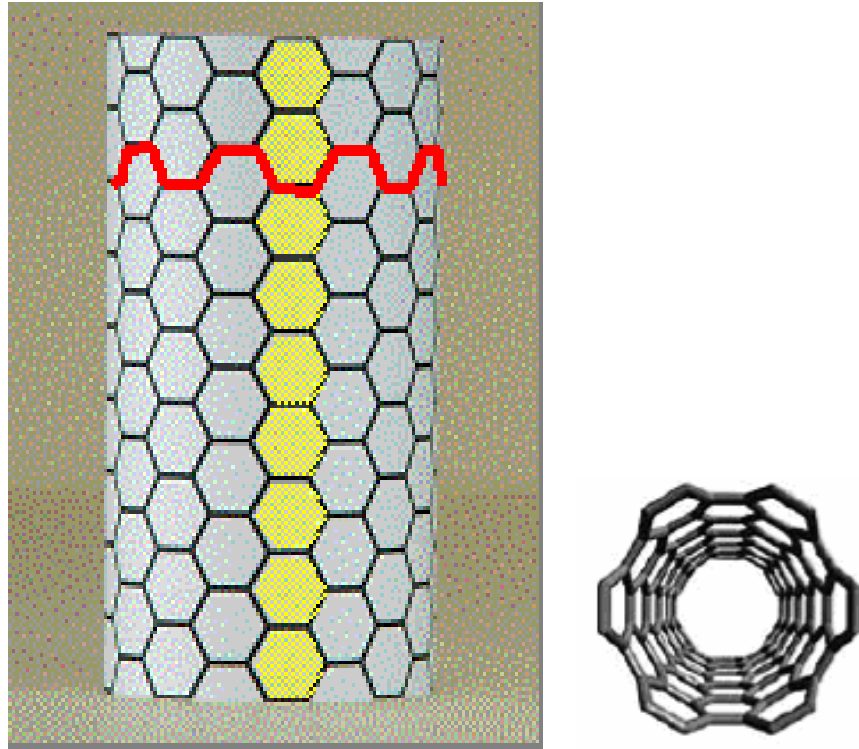
Denklemden a ve b grafit yaprak düzleminde bir birim hücreyi belirleyen birim

vektörlerdir. n ve m ise tam katsayılarıdır. $\vec{C}_h$ vektörü ile kiriş çizgisi arasında kalan açığa bağlı olarak nanotüpleri sınıflandırabiliriz.[28]



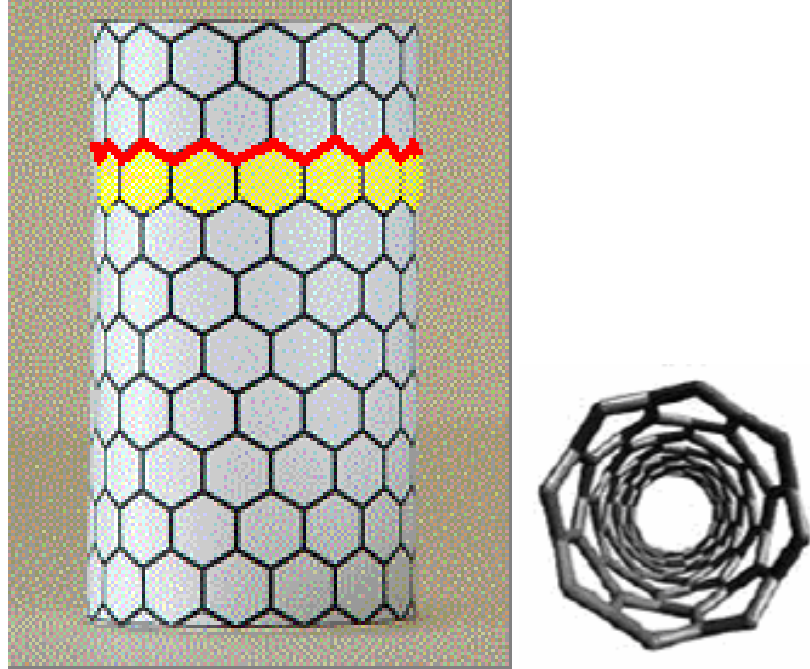
Şekil 3.4 SWNT'lerin atomik yapısı a) Zigzag b) Kiriş(Armchair)

Eğer $\vec{C}_h$ koltuk eksenini boyunca uzanırsa ki budurumda açı 0° , $n = m$ olur ve kiriş (armcahir) nanotüp adı verilir.



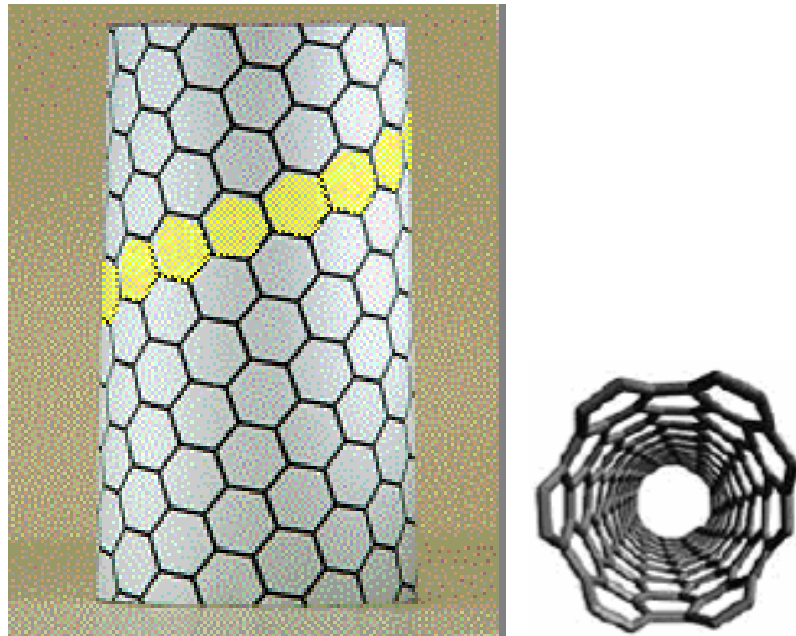
Şekil 3.5 Kiriş(Armchair) Nanotüp

Eğer açı 30° yani $m = 0$ olursa zigzag tüp denir. Açı 0° ile 30° arasında ise Zigzag nanotüp olarak adlandırılır



Şekil 3.6 Zigzag Karbon Nanotüp

Eğer açı $0 < \theta < \pi/6$ arasında ise ($n \neq m$) kiral tüp adı verilir



Şekil 3.7 Kiral Nanotüp

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

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

$$\theta = \sin^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{2(n^2 + nm + m^2)} \right]$$

$$d = 0.078 \sqrt{(n^2 + nm + m^2)}$$

Örneğin ; $a(10,10)$ olan bir nanotüp için çap 1.35 nm dir.

$a(10, 0)$ olan bir nanotüp için çap 0.78 nm dir.

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. 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. Bunun yanı sıra karbon nanotüpler sıradışı mekaniksel özelliklerde sergiler mesela young 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. Eğer klasik mekanik çerçeveye uygun boyutta nanotüp üretimi gerçekleşirse yapı endüstrisinde önemli bir sorun ortadan kalkacaktır.[29]

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 eksen yatay, Y eksen düşey, Z eksen derinlik boyutudur. Bilim

adamları bunun geçersiz olduğu durumlar göstermişlerdir. 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 dahil, tüm malzemelere göre daha iyi iletmesini sağlar. Bunun sonucu evlerde ve enerji santralleri arasındaki enerjiyi iletmede eşsiz bir yoldur. Fiber optiklerde de ışığı taşımakta benzersizdir.

Bağlamak nanotüpleri çekici kılan başka bir özellikleridir. Karbon atomları birbirine sınıksız ve karmaşık uzun zincirli sabit altıgen moleküller oluşturacak biçimde bağlanabiliyor ve bunu yaparken her bir karbon atomunun kendisine başka atomlarında bağlanmasına izin verecek şekilde boş yeri kalıyor. Bu özellik, tüm elementler arasında karbona özgü karakteristik bir özelliktir.

Nanotüpler ayrılan atomun yerine başka bir atom kaydırarak kendilerini onarırlar. Silikonlar hataya karşı çok hassastırlar. Nanotüpler ise hataya karşı hoşgörülüdürler. Kendini onaran, hatayı düzelten tüpler üretimdeki birçok makineyi işlevsiz hale getirecektir. Başka uygulamalarda bundan faydalanacaktır.

Tek duvarlı nanotüpler, fiziksel eğme ve bükmeye inanılmaz derecede dayanıklıdır. 120 derecelik açıyla eğilmekte sonra hasarsız olarak eski durumuna gelmektedirler. Bunlar aynı zamanda uzundurlar. Araştırmacılar 4 mikron uzunluğunda hatasız nanotüpler yaratmışlardır. Bu da ortalama bir silikon yongasının uzunluğunun yaklaşık 40 katıdır. Bazı küçük kusurları olan nanotüplerin uzunluğu 120 mikrona çıkabilmektedir.

3.4. Karbon Nanotüplerin Üretim Mekanizması

Günümüzde karbon nanotüpleri 2 şekilde yapılmaktadır. Birincisi lazer ile üretmek, ikincisi gaz yöntemini kullanmak yani erimiş yüzeydeki metan ya da

karbondioksit gazına hidrokarbon püskürtmek yöntemidir. Bozuklukları önlemek için IBM ve diğer araştırmacılar farklı yöntemler denemektedirler. Örneğin, silikon-karbon kristalleri yaptıktan sonra silikonu buharlaştırmak gibi. Fakat araştırmalar devam etmektedir.

Başka bir sorun, tüpün yüzeyindeki atomların altıgen yapılanmasının kontrol edilmesidir. Eğer karbon altıgenler tüpün yüzeyinde dik ve paralel çizgiler oluşturlarsa metal gibi davranırlar ve elektronikte kullanılamazlar. Eğer yuvarlak oluşturlarsa yarı iletken gibi davranırlar ve transistörler de kullanılabilirler. Ne yazık ki, bu yapılanmayı denetim altında tutmak henüz başarısızdır.

Nanotüplerin gelişim mekanizması hala tartışma konusudur. Bu yapılar ark boşalması tekniği ile üretilmiştir. Boru şeklindeki sistemler 4 ile 30 nm çapında ve 1 mikrometre uzunluğunda grafit tabakalarının eş eksenli tüplerinin oluşması ile meydana gelir. Nanotüpler genel olarak dört farklı teknikte üretilirler. Bu tekniklerde üçü genel olarak bütün literatürlerde bahsedilir. dördüncü teknik olan buhar faz teşekkülü kısmen bahsedilir.

1-Ark Boşalımı

2-Lazer Buharlaştırma Tekniği

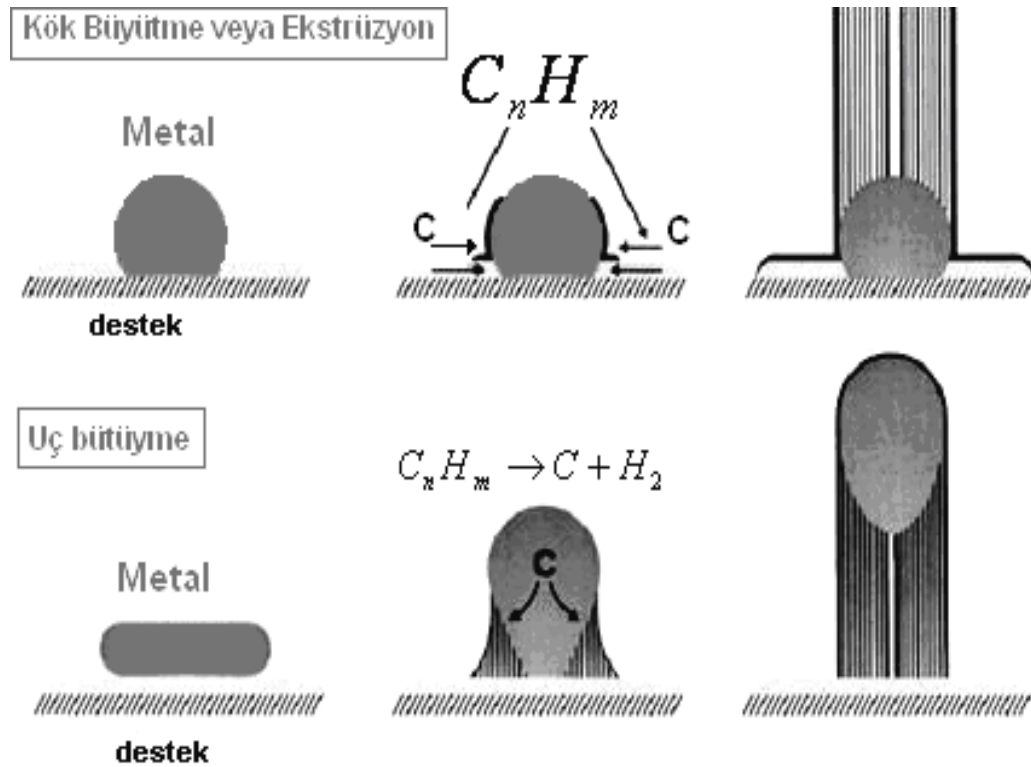
3-Kimyasal Buhar Deposizyonu (CVD)

4-Buhar Faz Üretim Tekniği

Ark boşalması ve Lazer pompalama veya eritme metodu ile yaklaşık on yıl sonra nanotüplerin gelişmesi aktif hale geldi. Her iki metod içinde katı karbon kaynaklarının buharlaşması ve yoğunlaştırılmasıyla karbon atomları üretildi. Sıcaklıklar her iki metod içinde grafitin 3000°C - 4000°C arasındaki sıcaklıklarda erimeye yakındır. Bir başka metod ise kimyasal buhar deposizyonu yöntemi de vardır bu yöntemi biz kurduğumuz deney düzeneğinde ki numunemiz için kullanmadık. Farklılık ise başta belirttiğimiz gibi nanotüplerin yapısal özelliklerine göre SWNT MWNT olarak iki kısma ayrılmaları nedeniyledir. Fakat ikisinde de uygulama mantığı aynıdır. Karbon nanotüplerin gelişim mekanizması anlaşılır şekilde basitçe aşağıdaki gibidir. [30]

Nanotüplerin üretim şekli tam olarak bilinmemektedir. Hala tartışma konusudur. Üretim mekanizmasının ilki üç adımda oluşur. İlk olarak nanotüplerin, fullerenlerin ve C_2 oluşum şekilleri metal katalizör parçacıklarının yüzeyinde yarı kararlı karbürden bir çubuk şekilli karbon hızlıca biçimlenir. İkinci olarak substrat üzerinde yavaş bir grafitlenme olduğu tünel elektron mikroskopunda (TEM) görüldü.[31]

Bu teknik atmosferik basınca bağlı olarak kullanıldı. Daha sonra her iki teknik için özgü teknikler açıklandı. Bahsedilen teknikler için nanotüplerin üretimi aynıdır. Nanatüplerin tam olarak üretim mekanizmaları için değişik teoriler geliştirildi. İlk teori metal katalizör parçaları grafit üzerine veya başka substrat(altlık) üzerine akıtılarak veya yüzdürülerek desteklenir. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibidir. Katalizör parçalarının büyüklüğüne göre SWNT veya MWNT'ler üretilir. Ark boşalması içinde biçimlenmiş plazmada C_2 parçaları üzerinde MWNT'ler üretilir.[32] (Şekil 3.6)



Şekil 3.8 Karbon nanotüplerin mümkün üretim mekanizması

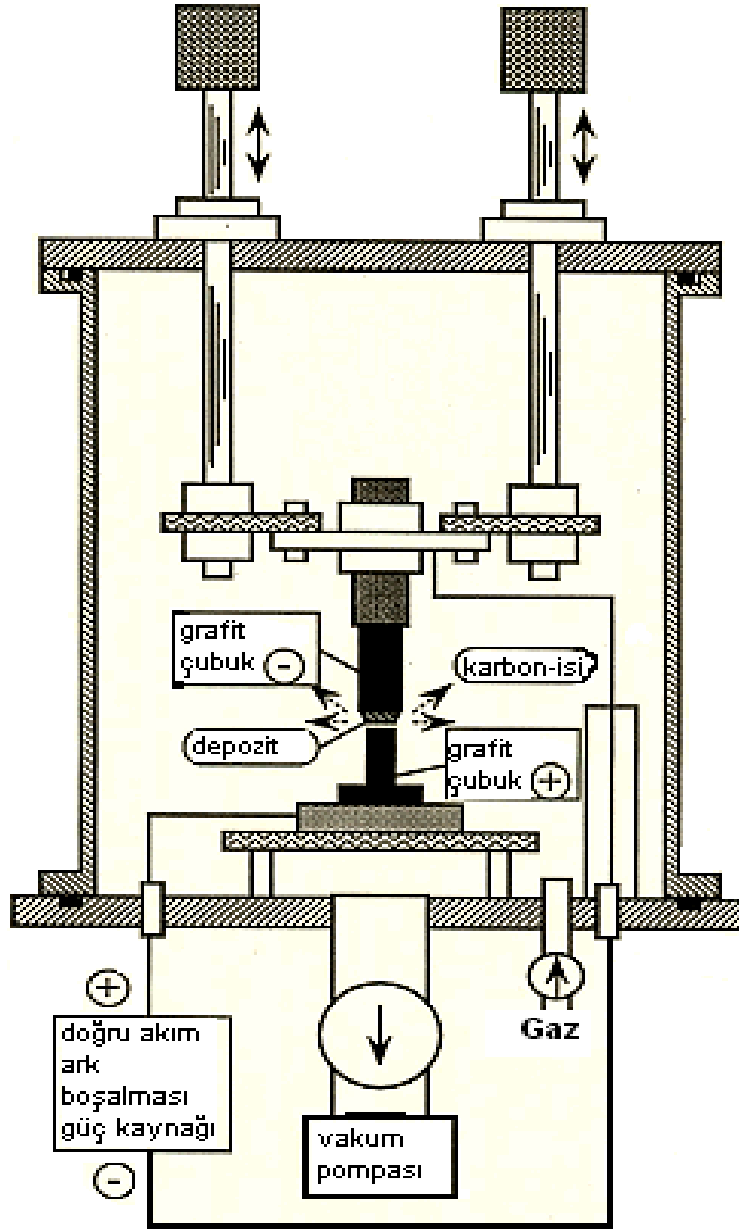
3.4.1 Ark Boşalım Tekniği

Ark boşalmasında karbon atomları ateşe verilmiş helyum gazı plazma tarafından buharlaştırılır. Ateşe verilme olayı ise karbon anot katod karşısında yüksek akımla içinden geçirilmesiyle olur. Sıcaklık düşürülerek karbon atomları katot yüzeyinde yoğunlaştırılır [33]. Ark boşalımını 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[34]. İşlemin gerçekleşmesi için uygun şartlar 100A, 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 50 – 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-bolaşımı 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. Buharlaşma odasındaki helyum basıncı ürün kalitesi açısından oldukça önemlidir. 500 Torr üzerindeki basınçlarda ürün kalitesinde bir değişim olmamakla birlikte verim düşmektedir.

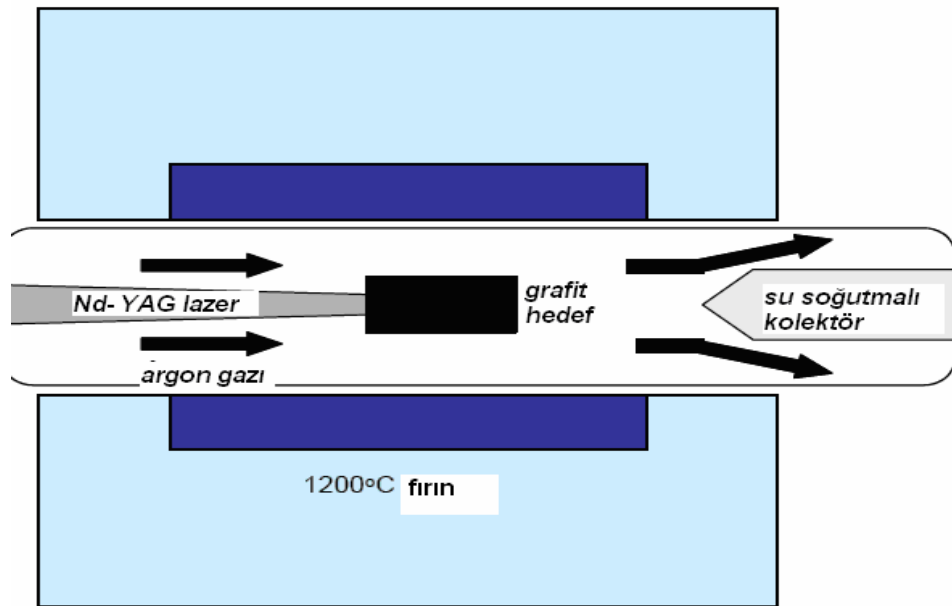
Gaz basıncı, metal konsantrasyonu ve akış oranı üretilen nanotüplerin verimini değiştirse bile bu işlemlerin nanotüplerin çap veya ölçü değerlerini değiştirmeyeceği ve SWCNT'lerin tipik çap dağılımının 0,7 – 2 nm arasında sınırlı kalacağı gözlenmiştir [35]. (Şekil 3.9)



Şekil 3.9 Ark Boşalımı düzeneği

3.4.2 Lazer Buharlaşma Tekniği

Guo ve arkadaşları 1995 yılında lazer ısıtma yöntemiyle karbon nanotüplerin üretimini ilk olarak kullandılar. Düşük sıcaklıkta bakır kollektör üzerinde yoğunlaştırılmış, soğurulmuş ve soğutulmuş karbon kümeleri grafit hedef üzerindedir. Bundan dolayı elde edilen yoğunlaşma sıvıları nanoparçacıklar ve karbon nanotüpler ile karıştırılmıştır. Lazer buharlaşma yönteminde; katalizör olarak kullanılan geçiş metali (nikel veya kobalt) parçacıklarının az bir miktarı ile karıştırılan grafit hedef bir fırın içindeki kuartz tüpe yerleştirilir. Hedef bir iyon argon lazer ışınına maruz kalır, 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 argon akışı tarafından taşınır. Nanotüpler, fırından akış yönünde aşağı kayarak kuartz tüpün daha soğuk duvarları üzerinde biriktirilir. MWNT, saf grafitler için bu yöntemle elde edilebilir. Fakat SWNT'ler saf grafit yerine Kobalt,Demir,Nikel karıştırılarak kullanılarak sentezlenir.. Bu işlemler sonucunda katalizör parçacıklar ve kurum arasında % 70 oranında SWCNT üretimi sağlanmış olur [36].

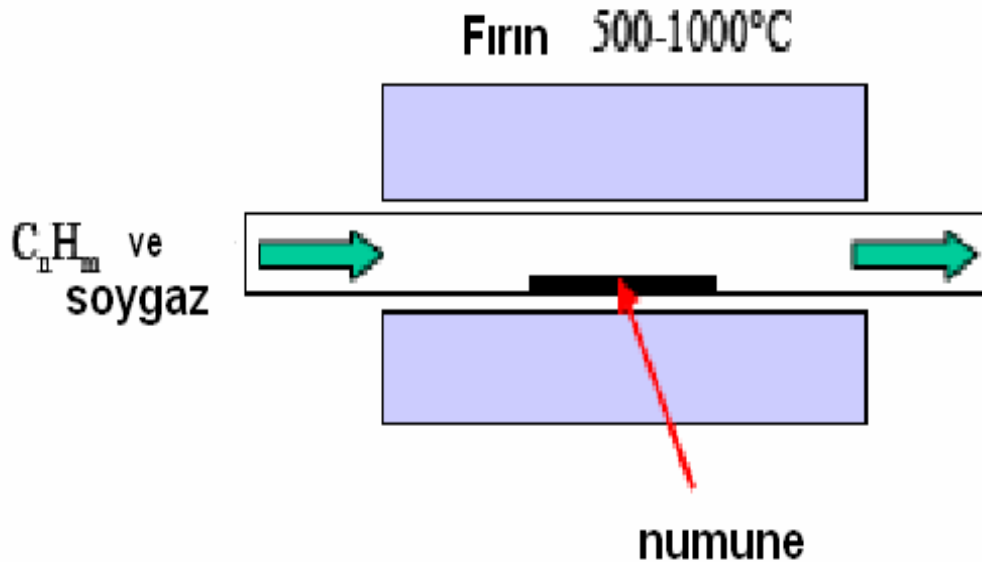


Şekil 3.10 Lazer Buharlaştırma

3.4.3. Kimyasal Buhar Deposizyonu(CVD)

Genel olarak bu metod katalitik metod olarak tarif edilir. Bir katalizör üzerindeki hidrokarbonların kimyasal ayrışım metodu olarak tanımlanır. CVD karbon fiberlerin üretilmesinde çok zaman kullanıldı. İlk olarak 1989 Boker ve arkadaşları karbon filamanlarının katalitik üretiminde çalıştılar. 1993 yılında Yacaman ve arkadaşları ile 1994 yılında Ivanov ve Amelinkx çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWNT) üretilmesinde kullandılar.[37]

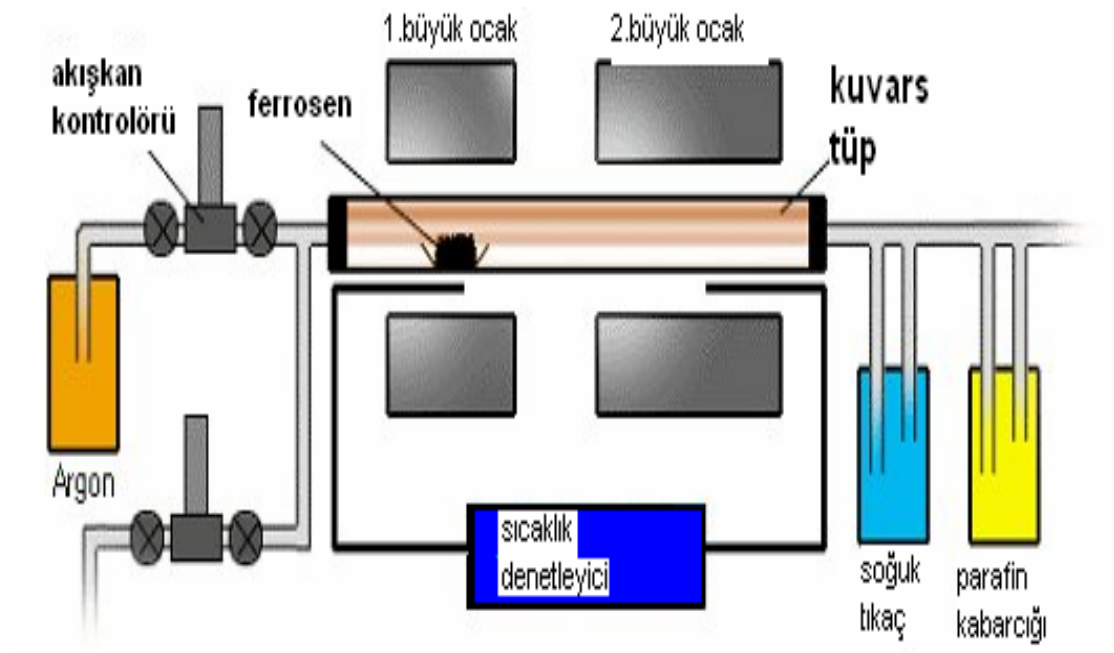
CVD tekniği bir katalizörün yanında bir hidrokarbonun ayrışımını gerektirir. Tipik hidrokarbonlar etilen veya asetilendir. Bu hidrokarbonlar 550°C - 750°C arasında değişen sıcaklıklarda bir reaktör tüp içerisinde bileşenlerine ayrışırlar. Hidrokarbon yüksek sıcaklıkta reaktör ile soygaz içine girer. Bu sıcaklıkta hidrokarbon ayrışır ve katalizör üzerine karbon bırakır. Alüminyum oksit gibi bir materyal tarafından karbon desteklenir. CVD için kullanılan en yaygın katalizör Nikel, Demir ve Kobalttır. Karbon yüksek sıcaklıkta bu metaller içerisinde düşük bir çözünürlüğe sahiptir ve böylece karbon nanotüp şekiller için hazırlanır.[38]



Şekil 3. 11. Şematik CDV tekniği

3.4.4 Buhar Faz Üretim Tekniği

Karbon nanotüplerin çoğu üretim mekanizmalarında genellikle altlık üzerine katalitik metallerin deposizyoun ile tamamlanır. Katalitik metaller C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 tür. Yukarıda bahsi geçen diğer üç teknikte olduğu gibi anlaşılır. Buhar faz teşekkülü tekniği ise doğrudan altlıksız hücre içine katalitik metal ve gaz tepkimesi sağlanarak yapılır.[39] Seri imalat için iyi bir metoddur(Şekil 3.12)



Şekil 3.12. Buhar faz üretim tekniği

Tablo 3.2 SWNTMWNT’lerin üretim tekniklerinin ve verim durumlarının karşılaştırılması[40].

Metod	Ark boşalması	Lazer ısıtma	CVD
Verim	%30-%90 arası	%20-%100	%70 ve üzeri
SWNT	0.6-1.4 nm çapındaki kısa tüplerde	0.6 – 4 nm değişen çaptaki uzun tüplerde	1-2 nm den tek çaplı ve 5-20 mikron arasında uzun paketli tüplerde
MWNT	İç çapı 1-3 nm dış çapı ise 10 nm olan kısa tüplerdir	10 ile 240 nm çapında değişen uzun tüplerdir	Bu teknik MWNT için mümkündür fakat pahalı bir tekniktir
Avantajları	Ucuz ve basit Katalizörsüz MWNT ler üretiminde	Oldukça yüksek saflık Odasıcaklığında üretim seçeneği,SWNT çaplar için kontroledilebilir	Basit,ucuz,düşük sıcaklık ,yüksek saflık,yüksek verim Özellikle SWNTler için kontrol edilebilir çaplarda az kusur oluşumu
Dezavantajları	Yüksek sıcaklık Arıtılmamış ürünün arıtılması gerekliliği	MWNT ler için üretimi yoktur. Sadece labaratuvar ölçekli ayarlanmış ham ürünlerin arındırılmasında gereklidir	Pahalı teknik olması, Pahalılazer gereksinimi, Geliştirilebilir
SWNT VE MWNT	Her ikisi	Sadece SWNT için	Her ikisi

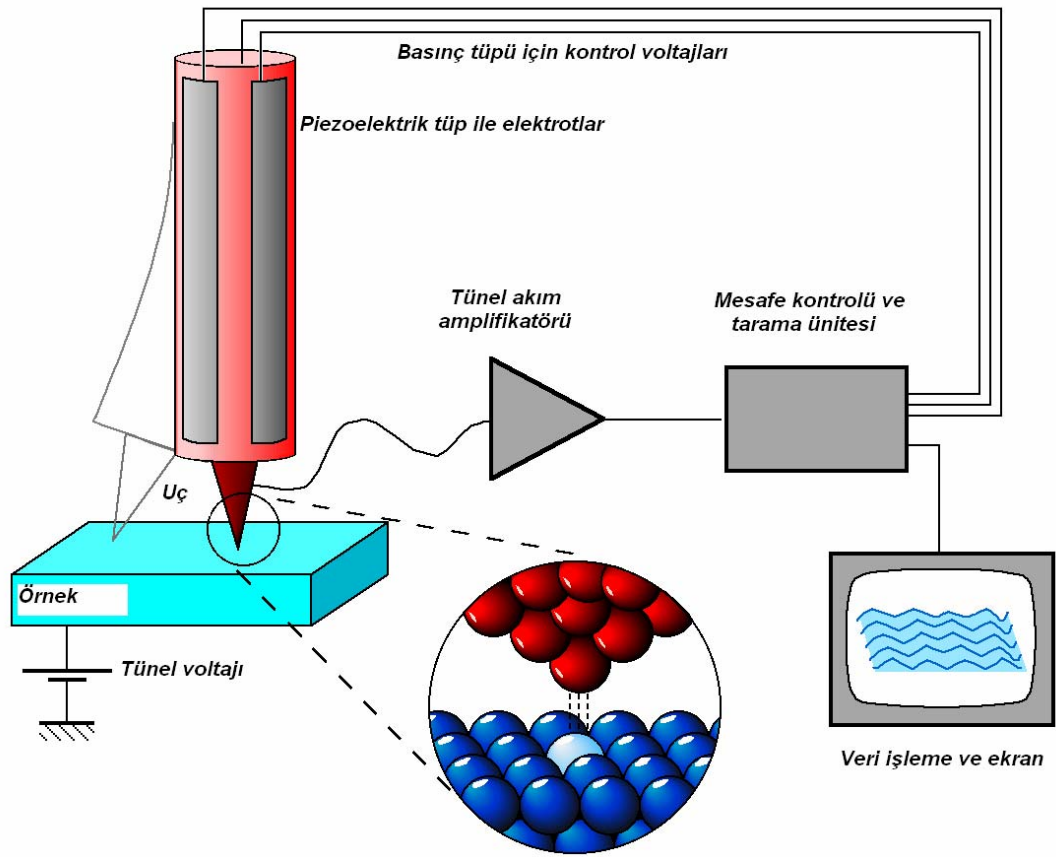
3.5 Nanotüplerin Deneysel Teknikleri

3.5.1 Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)

Atomların fotoğrafını çekebilen taramalı tünelleme mikroskobu (STM) 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.

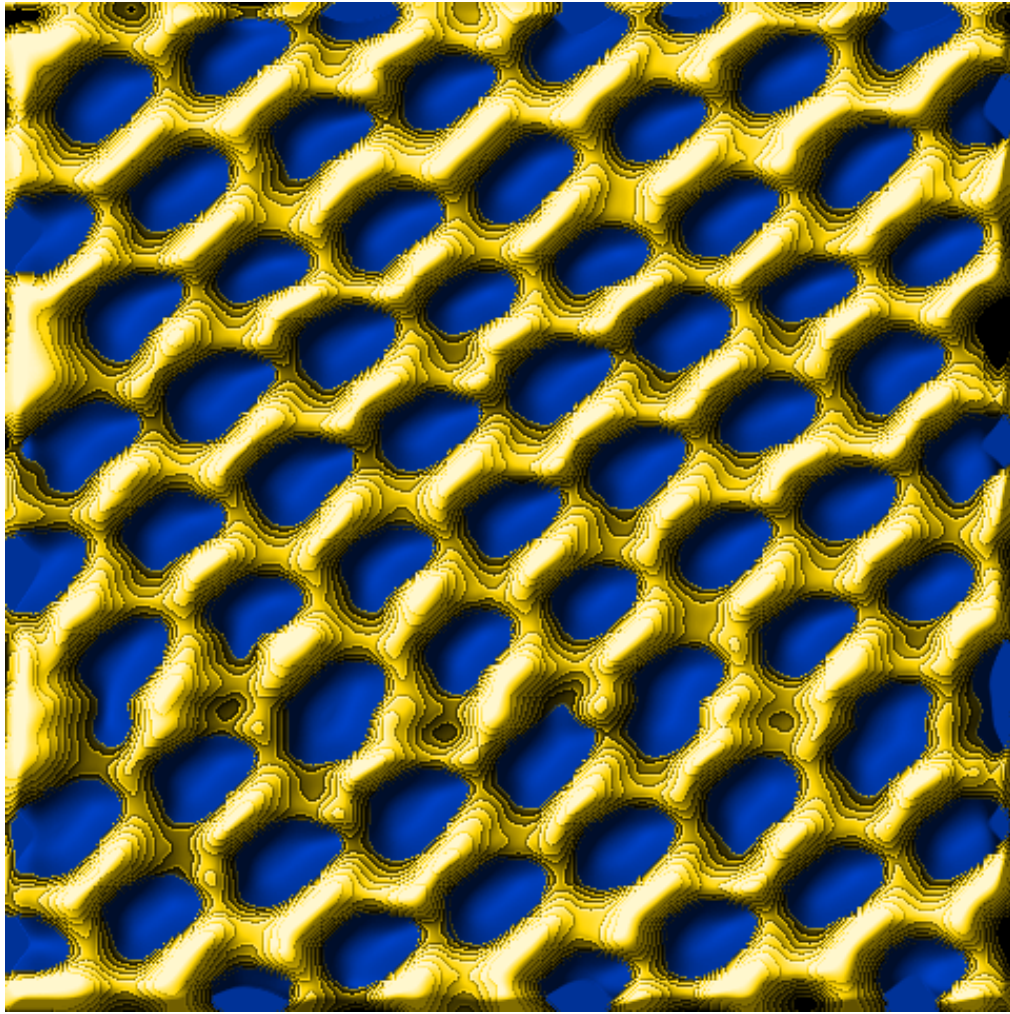
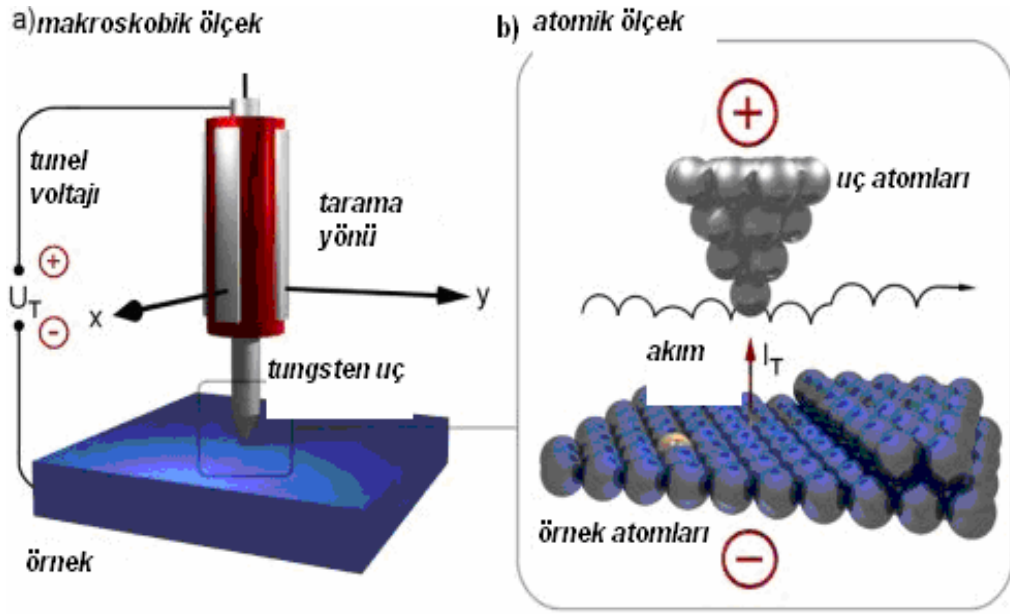
Tünelleme denen bu olayda geçen akım, yani birim zamanda iğneden yüzeye akan elektron sayısı, iğneyle yüzey arası uzaklığın üstel bir fonksiyonudur. Bu fonksiyon o kadar hızlı değişir ki, iğne yüzeye 0,1 nm daha yaklaştırılrsa, tünelleme akımı on kat artar. Bir geri besleme devresi akımı sabit tutmak 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.[41]



Şekil 3.13 Taramalı tünelleme mikroskobunun çalışma  eması

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 ve onlarla futbol oynamak bile mümkün oldu! Bu önemli buluşun mucitleri oldukça kısa bir süre içinde, 1986 yılında Nobel Fizik  d l 'n  kazandılar.   l len sinyal tünel akımı gibi kullanıldı. STM'lerin tek kusuru, yalnızca iletken ve yarıiletken yüzeylerde atomları g r nt leyebilmesiydi ve yalıtkanlarda  alı mıyordu.[42]



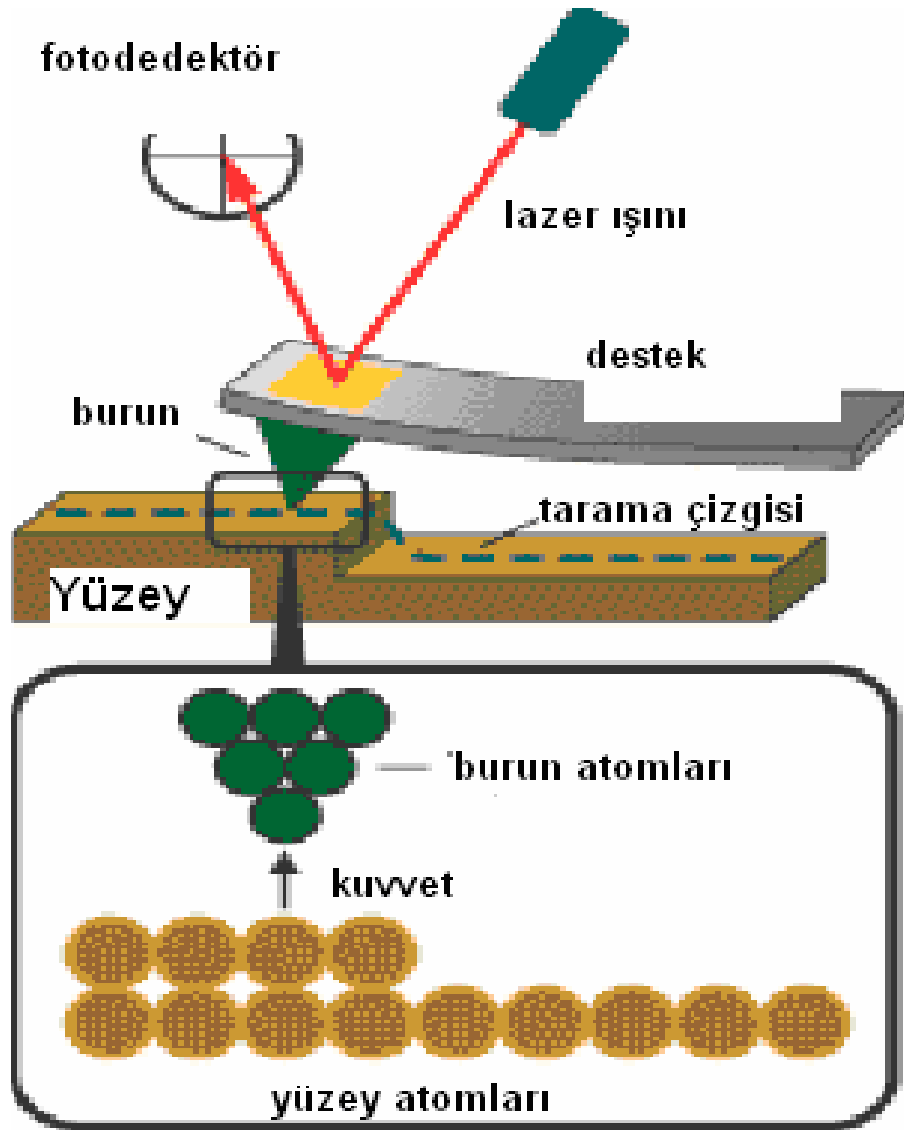
Şekil 3.14. STM şematik gösterimi ile STM Grafit Görüntüsü

3.5.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

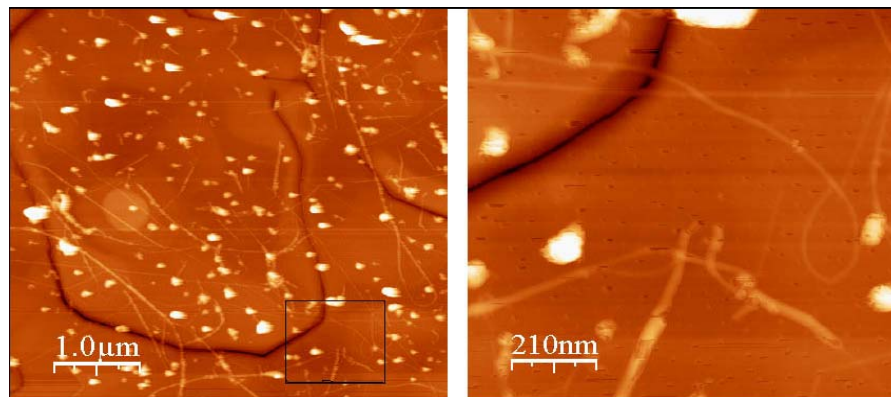
STM’ lerde ortaya çıkan bu kısıtlama, 1986 yılında bu sefer ucunda tek atom olan iğneyle yüzey atomları arasındaki kuvveti ölçebilecek kadar duyarlı bir cihaz olan atomik kuvvet mikroskobu (AFM) geliştirilerek ortadan kaldırıldı(Şekil 3.8) . Atomlar arası kuvvetler, kimyasal bağların oluşmasını sağlar. Eğer iki atomu birbirine yaklaştırırsak (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. AFM’ 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 silisyum 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 STM’ deki gibi iğneyle yüzey arasındaki kuvveti sabit tutuyor; iğne yüzeyde taranırken ölçülen iğne hareketi, bize yüzeyin fotoğrafını atomik çözünürlüğe kadar verebiliyor.

AFM ile atomik çözünürlük şu anda yalnızca ultra yüksek vakumda elde edilebilmekte. İlkece, atomik çözünürlük atmosferde ve sıvıda da elde edilebilir, fakat mikroskopların kuvvet çözünürlüğü henüz bu iş için tam olarak yeterli değil. AFM’ leri sıvıda atomik çözünürlüğe ulaştığı zaman, biyolojide çok büyük bir yenilik getirebilir; protein, DNA vb. gibi hayatın temel yapıtaşlarını atom atom incelemek, sonra da değiştirmek belki bir gün mümkün olabilir. [41]



Şekil 3.15 AFM nin şematik olarak kurulum resmi



Şekil 3.16 AFM’de elde edilmiş karbon nanotüplerin yüksek yoğunluklu yüzey resmi

3.5.3. Diğer Teknikler

Diğer teknikleri başlıklar altında vereceğiz. En önemli ve kullanılan teknikler yukarıda anlatıldığı gibidir. Kullanılan diğer teknikleri maddeler halinde aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.[43]

- Ters Fotoemiyon Spektroskopisi Sistemi
- Düşük Enerjili Elektron Kırınımı Sistemi
- Ozon Destekli Temizleme Sistemi
- Spin Örtücü Sistemi
- Dondurarak Kurutma Sistemi

3.6 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

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.

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 olarak görülüyor. Nanotüpler polimerlerin yapısına girerek arabalardaki plastik parçaları güçlendirmekte ve normalde yalıtkan olan maddeleri iletken hale getirmekte kullanılmaya başlandı. Radarı saptıran boyalar yakın bir gelecekte kullanılmaya başlanacak. Bilgisayar teknolojisinde işlemcileri ve bellekleri oluşturan transistörlerdeki silikonun yerini nanotüplerin alması planlanmaktadır.[24]

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 beklenmekte. Özel polimerler sayesinde terin emilip vücudumuzun kuru kalmasını sağlayan, su tutmayan giysiler şimdiden geliştirildi.

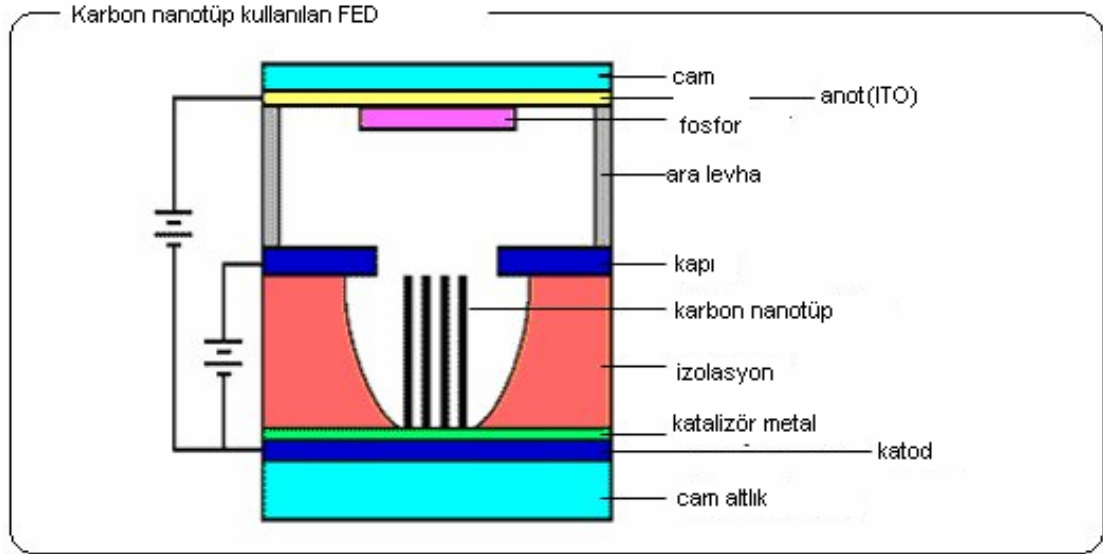
Buna dayanarak nanoteknolojinin etkilerinin gelecek 20-30 yıl bilim ve teknolojinin bütün alanlarında özellikle haberleşme, malzeme bilimi, uzay araştırmaları, enerji ve çevre, ulusal güvenlik olmak üzere yer alacağını söyleyebiliriz.

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 söylenmektedir.

Araştırmalarda karbon nanotüpleri geniş uygulama alanları olabilir. Bunlar, nanoelektronik, sensörler, alan salınımı, ekranlar, hidrojen depolama, batarya, polimer matris kalıpları, gövde zırhı, kuvvetlendirici materyal, nanoölçekli reaktörler v.b. bazılarındandır.[44]

3.6.1. Emitör(Yayıcı) Uygulamaları

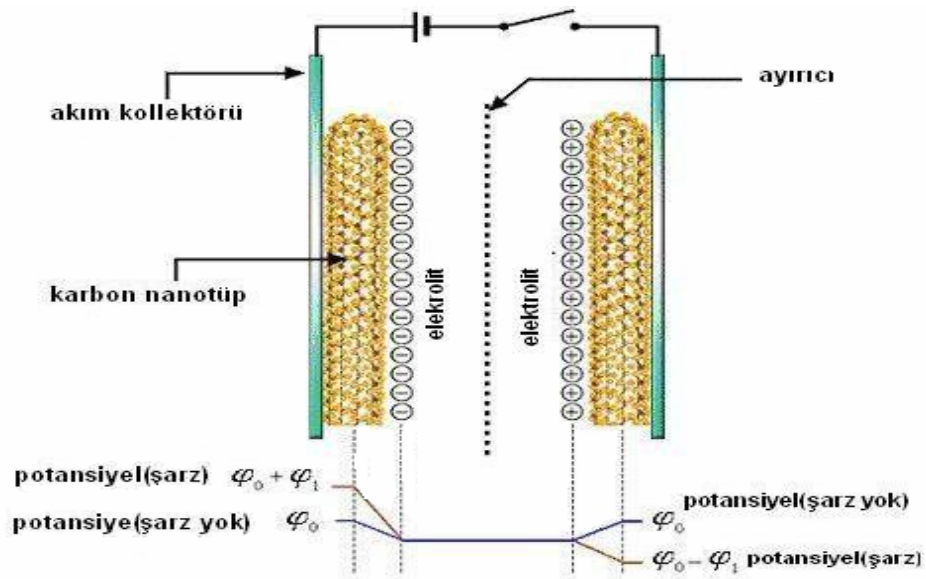
Elektriksel özellikler bakımından üstündür. Yüksek iletkenliğe, düşük voltajlarda yüksek etkinliğe ve açık uçlarından dolayı yüksek netliğe sahiptir. Önemli emitör özellikleri dikkate alınarak uygulama alanları FED(alan emisyonlu ekran), VFD(vakum floresan ekran), floresan lambalar, beyaz ışık kaynakları, CRT v.b. dir. Karbon nanotüp kullanılan FED ekranın şematik olarak şekilde ki gibi gösterilir.[45] (Şekil. 3.17)



Şekil 3.17. FED ekranının şematik olarak gösterimi

3.6.2. Kapasitör Uygulama Alanı

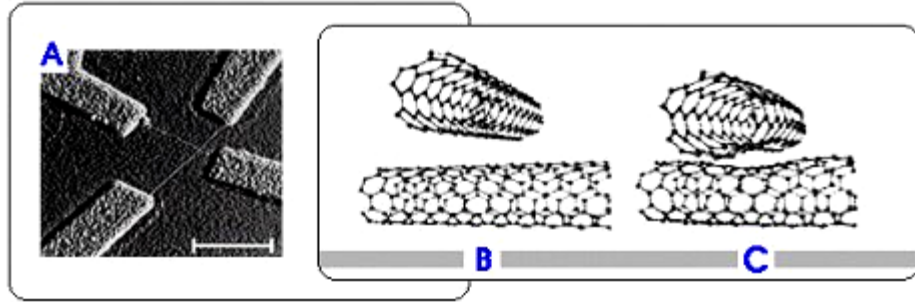
Hızlı ve sınırsız şarj ve boşalma, yük boşalım sistemlerinde yüksek akım, -25°C ile 70°C sıcaklıklar arasında geniş işlem özelliklerine sahiptirler. Pili telefonlarda, yedekleme hafıza sistemlerinde, hibrit elektrik otomobillerde, medikal cihazlar gibi bir çok alanda uygulanabilirlikleri vardır. Kapasitör olarak kullanımının şematik olarak gösterimi şekildeki gibidir.[46] Şekil 3.18)



Şekil 3.18. Kapasitör olarak kullanımının şematik olarak gösterimi

3.6.3. Yarıiletken Uygulama Alanı

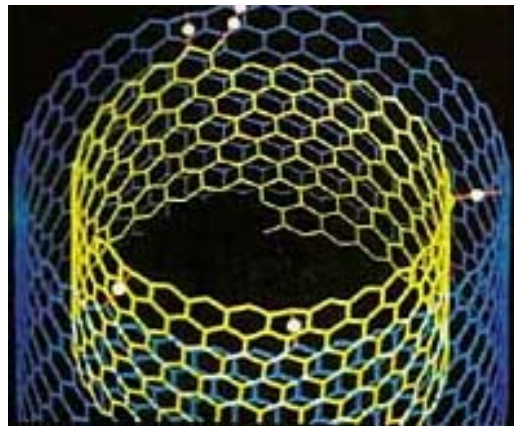
Yarı iletken uygulamalarında katkılama işlemine gerek yoktur. Devreler 1/100 oranına indirgenmiş olabilir. Silikon aygıt içinde Tnat dan daha kuvvetlidir. Şematik olarak çubuk ölçüsü 1nm dir.[47]



Şekil 3.19 A) Çubuk ölçüsü 1nm
B) Karbon nanotüplerin simetrik yapısı
C) Kırılmış simetri olduğu zaman yarıiletken yapı

3.6.4. Hidrojen Depolama

Hidrojen depolamada yüksek enerji verimliliğine sahiptirler. Küçük taşınabilir pillerde uygulanabilirliğe bir alternatiftirler. Kirlilikten uzak ve enerji tasarrufu sağlayan ürünler meydana getirilir. Bunula ilgili son zamanlarda bir çok çalışma ile beraber önemli sonuçlar elde edildi.[48] (Şekil 3.20)



Şekil 3.20 Hidrojen depolama nanotüp örneği

3.6.5. Mekatronik Uygulama

Mekatronik uygulama bakımından mükemmel elektronik iletkenliğe ve mekanik dayanıklılığa sahiptirler. Ayrıca iyi gaz soğurma özellikleri ve canlı organizmalar ile karbon uygunluğuna sahiptirler.[49]

4. SIVI KRİSTAL - NANOTÜP KARIŞIMLAR

Karbon nanotüp malzemeler çeşitli teknolojik avantajlar sağlayan sıra dışı özellikleriyle dikkat çekmektedir [50,51]. Tüp boyunca gösterdikleri yüksek mekanik dayanıklılığın yanı sıra, aynı zamanda esnektirler. Ayrıca tüp boyunca iletken tüpe dik doğrultuda yalıtıktadırlar. Moleküler eksen oranları çok yüksek olup nanometre mertebesinde çapa karşın onlarca mikrometre boyunda olabilmektedir. Dolayısıyla karbon nanotüpler geleceğin cihazlarındaki minyatürleştirme çalışmaları için potansiyel malzeme konumundadır. Sadece nano elektronik değil aynı zamanda biyomedikal uygulamalarda da nano sensorlar vb. uygulamaları ile gelecek vaat eden 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 Sıvı Kristallerin (SK) [52,53] nanotüp yönlendirilmesinde kullanılmasının önemli getirilerinin olacağı düşünülmektedir.

Nematik SK'ler uzun moleküler eksenleri boyunca yönlenimsel düzen sergilemektedirler. 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.

SK-Karbon nanotüp karışımlarında, karbon nanotüpler de SK'in direktör ekseni boyunca yönlenmekte dolayısıyla düzenli bir yönlenme yapısı sergilemektedir. SK indüklemeli karbon nanotüp yönlenimini gözlemlemek için polarize mikroskop gözlemi veya voltaj uygulamalı elektriksel ölçümler kullanılabilir. Elektrik alan altında gerçekleştirilen iletkenlik ölçümleri vasıtasıyla SK'lerin sadece kendilerini değil karbon nanotüpleri de yönlendirdikleri gözlemlenmiştir. “Planar” yönlenimde (moleküllerin hücre çeperlerine paralel

olduğu geometri); ilk beklenti nanotüplerin de SK'ler gibi hücre çeperlerine paralel olarak yönleneceği ve tüp eksenine dik doğrultuda nanotüplerin iletken olmayacağı yönündedir. Çeperlerden moleküllere elektrik alan uygulanmasını takiben belli bir eşik voltajının sonrasında, Freedericksz-etkisi, SK'ler hücre çeperlerine dik olacak şekilde yönlenecektir[54]. Elastik etkileşmeler vasıtasıyla karbon nanotüplerde SK'in uzun moleküler eksen boyunca yönlenecek şekilde zorlanmakta ve numunenin iletkenliğinde kayda değer bir artışı beraberinde getirmektedir. Çünkü artık moleküller çeperlere diktir ve karbon nanotüpler boyunca iletkenlik yüksektir.

4.1. SWNT Karbon Nanotüplerinin Elektriksel Özellikleri

Sıvı kristal içine homojen olarak katkılандırılmış SWNT lerin elektriksel özellikleri ile ilgili son araştırmalar gösteriyor ki nanotüplerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikleri çok gelişmiştir. SK-SWNT karışımları ileri uygulamalar için en çok gelecek vadeden sistemlerdir. Bizim incelediğimiz numune için eşdeğer devrenin paralel direnci R, kapasitansı C, impedansı Z ve elektriksel iletkenliği G ile temsil edilise;

$$Y = \frac{1}{Z} = G + i\omega C = i\omega(C - i\frac{G}{\omega}) = i\omega C^* \quad \text{ile ifade edilen}$$

denklemde C^* kompleks kapasitans olup kompleks dielektrik sabit

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \frac{d}{\epsilon_0 A} C^* \quad \text{denklemleri ile ifade edilir. Bu iki denklemden şu}$$

ifadeleri bulabiliriz.

$$\epsilon' = \frac{C.d}{\epsilon_0 A} \quad \text{ve} \quad \epsilon'' = \frac{G.d}{\epsilon_0 A \omega}$$

Burada ϵ' ve ϵ'' elektriksel geçirgenliğin gerçek ve sanal kısımlarıdır. Bu iki ifadeden kayıp tanjant fonksiyonu $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ olarak bulunur.

Dielektrik anizotropi $\Delta\epsilon = \epsilon'' - \epsilon^\perp$ olarak ifade edilir. Pozitif dielektrik anizotropi ve negatif dielektrik anizotropi olarak değişebilir. Kritik frekanslarda dielektrik anizotropi pozitif durumdan negatif duruma geçebilir veya onun gibi davranabilir. Pozitif anizotropiye p tipi negatif anizotropiye n tipi olarak ifade ederiz.[55]

4.2. Sıvı Kristal Karbon Nanotüp Dağılımı

Sıvı kristaller anizotropik akışkandırlar. Termodinamik olarak katı ile izotropik sıvı arasında bulunurlar. Karbon nanotüplerin ise görülmemiş özellikleri, elektriksel anizotropi ve mekaniksel özellikleri geçen on yıl içinde muazzam ilgi çekici duruma geldi. Tüp eksenini boyunca mekaniksel sertlik dikey yönde elastikiyet kazanır. Genel olarak polimerler ve yüksek elastikiyet modülüne sahip fiberler için enteresan özelliklerdir. Elektriksel iletkenliğin anizotropisi uzun tüp eksenini boyunca metalik ve yarıiletkenlik özelliği kazanır. Alan emisyonu transistör veya nanoölçekli elektronik araştırmalar için nanotüplerin tel gibi kullanılması teklif edilir. Diğer mümkün uygulamaları biyolojik moleküler keşif ve kimyasal için nanosensörler veya mantıksal sürücü gibi uygulamaları içine alır. SWNT veya MWNT olarak ortaya çıkan nanotüpler daha önce bahsedilen üretim teknikleri nanotüplerin düzensiz yönelimine sebep olurlar. Bundan başka her nanotüp arasındaki Van der Waals etkileşimlerinin çekiciliğinden ve nanotüplerin genellikle yüksek en boy oranı ile esneklikleri fiziksel karışıklığa yol açar[56]. Nanotüplerin, dış alan uygulamalarında mekaniksel, manyetik, ve elektrik uygulamaları olabilir. Polimer sistemler gibi nanotüpleri hizalama girişiminde bulunmak yani yönlendirmek göreceli olarak zayıftır. Hatta mekaniksel gerilmelerden dolayı dağınık tüplerin tekrar aynı hizaya getirilmesi için daha fazla baskı altında tutmak gerekir. Nanotüplerin aynı hizaya getirilmesi büyük ölçekli durumlarda hala temel bir sorundur. Sıvı kristal nanotüp dispersiyonu elektrik alanı

maruz kaldığında sıkışmış hücreleri ile ankraj geometrisi farklı olur. Sıvı kristalin yeniden yönlenimine neden olan bu olay Frederickzs geçiş olarak tanımlanır. Bu yeniden yönlenim nanotüplerin etkileşmelerinden dolayıdır. İletkenlik ölçümlerinde ilerlemeler görülür. Nanotüpler tüp eksenine boyunca iletkenler ve enine yalıtıcıdır. Sıvı kristal nanotüp karışımları iletkenlik ölçümlerinde belli eşik voltajını aştığı zaman düzlemsel(planar) durumdan dikey(homeotropik) duruma geçer ve iletkenlik artar. Nematik sıvı kristal nanotüp dispersiyonu için iletkenlik davranışları gözlemlenebilir.[57]

5. DENEYSEL

Sabit 2 kHz frekans değerinde Empedans Analizör cihazı kullanılarak saf E7 SK içine SWCNT katkıları yapılan 15 μm , 25 μm ve 50 μm kalınlıklarındaki numuneler üzerinde uygulanan Bias voltaja göre iletkenlik, empedans ve kapasitans ölçümleri alınarak karşılaştırma yapılmıştır. Ayrıca aynı parametreler baz alınarak 50 μm kalınlığındaki saf E7 SK ile aynı kalınlıkdaki SWCNT E7 arasında da karşılaştırmalar yapılmıştır.

5.1. Numunelerin Hazırlanması

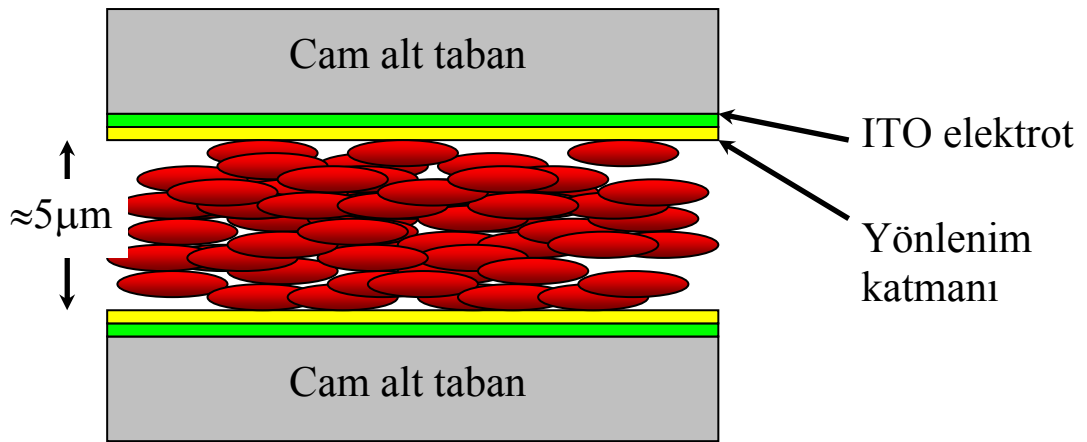
Sıvı kristal konusunda yaptığımız çalışmalar öncelikle sıvı kristal veya hibrit yapının içine konulup ölçümü alınacak hücrenin hazırlanması ile başlar. Moleküler yönelim için elektrik alan uygulanacağından hücrenin yapılacağı camlar ITO kaplıdır. ITO kaplı camlar kullanılacak boyutlara göre 1,2x1,5 cm 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 kaplandı. Bu işlem için ilk önce 0.4 gr PA 25 gr saf su içinde çözüldü. Çözülme işlemi 3 saat kadar sürmektedir. Çözelti hazırlandıktan sonra saflaştırmak için 1 μ gözenekli filitre ile süzüldü.

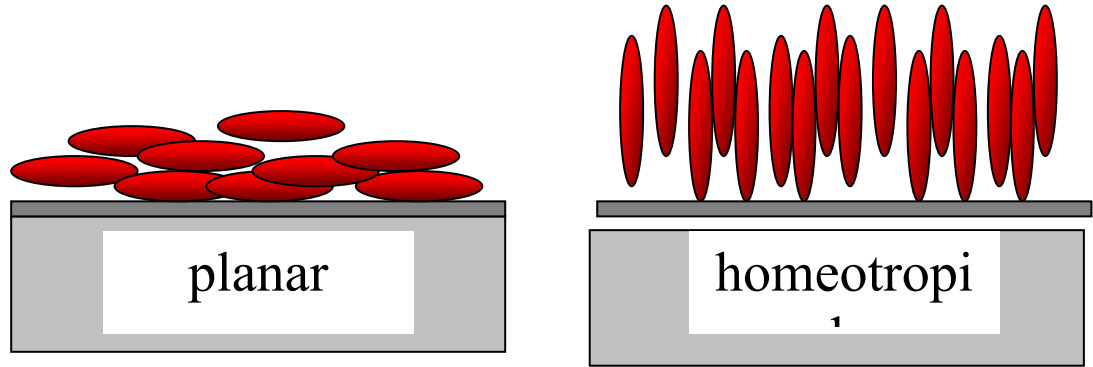
Cam plakaların kaplama işleminde döndürme tekniği kullanılır. Kaplama işleminde Speciality Coating Systems Inc. firmasına ait Model P6700 kaplama cihazı kullanıldı. Kaplama işleminde cihazın devir sayıları sırası ile 800 devir/dak 10 sn, 2000 devir/dak 10 sn, 3000 devir/dak 10 sn olarak ayarlandı. Kaplama işleminden sonra camlar kuru ve temiz bir ortamda 1 saat boyunca kurumaya

birakıldı. ITO’lu yüzeyleri PVA kaplı cam plakaların yüzeyinde sıvı kristal moleküllerin girip belirli bir moleküler yönlenim 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 sürtüldü. Böylece PVA kaplı camlar üzerinde mikro kanallar açıldı. Hücre yapımı araya bariyer olarak konulan belli bir kalınlıktaki dielektrik filmin epoxy ile yapıştırılmasıyla son buldu. Bu kalınlık ölçümler sırasında tercihe bağlı olarak değiştirilebilir. Biz çalışmalarımızda daha çok 5, 10, 15 mikrometrelik “mylar” adı verilen bariyerler kullanıldı. Yukarda anlatılanlar “planar” hücreler için geçerli olup “homoetropik” hücrelerde (bkz. Şekil 5.1) yukarıda bahsedilen yüzey etkinlik işlemleri uygulanmayıp, ITO kaplı cam üzerine PVA yerine “lecitin” kaplama yapılması yeterli olmaktadır.



Şekil 5.1. Standart Sıvı Kristal hücre.

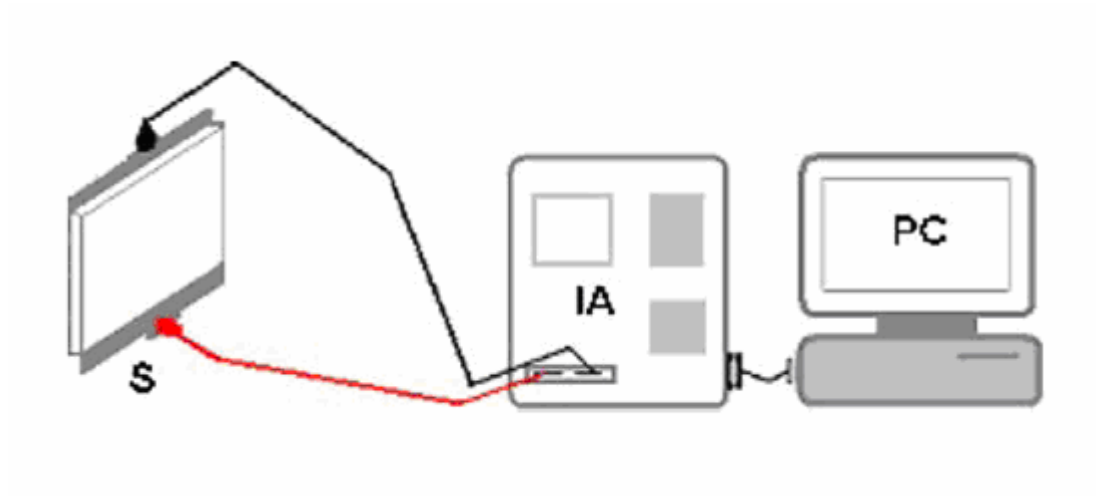
SK moleküllerin hücre içerisindeki yönelimi “planar” ve “homeotropik” olmak üzere iki farklı geometride olabilir.



Şekil 5. 2. Sıvı Kristal moleküllerin hücre içerisindeki muhtemel yönelimleri.

Biz çalışmalarımızda “planar” yönelimli hücreleri hazırlayıp kullanmaktayız. Çalışmada kullanılacak sıvı kristal ve CNT den oluşan hibrit yapı yüzde oranıyla karıştırılır. Bu çalışmada kullanılan sıvı kristal 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 Düzeneği



Şekil 5.3 Elektriksel ölçümler için deneysel kurulum şeması

IA: Empedans analizör

S: Şekil 5.1 de verilen sıvı kristal hücre

PC: Bilgisayar

Deney düzeneği (bkz Şekil 5.3) kurulduktan sonra elimizdeki katkılandırılmış sıvı kristal nano tüplerden 15 mikron 25 mikron ve 50 mikron ile saf 50 mikron numunelerle kapasitansın,impedans,iletkenliğin frekansa ve voltaja göre ölçümleri yapıldı. Kapasitans,empedans,iletkenlik volt ölçümlerinde frekans 2khz değerinde sabitlendi. 0-20 volt arasında ölçümler gerçekleşti.

Kapasitans,emepedans,iletkenlik frekans ölçümleri 0 volt ile 10 volta kadar ayrı ayrı sabitlendi ve herbir volt değerı için frekansa bağlı değerleri empedans analizörle ölçüldü. Özellikle volt ölçümlerinde hassas olunması için empedans analizörü resetlendi. Her ölçümü yeni başlangıç ölçümü gibi temiz ve sağlıklı bir şekilde ölçüm yapılmaya çalışıldı.

5.3 Grafikler ve Yorumlar

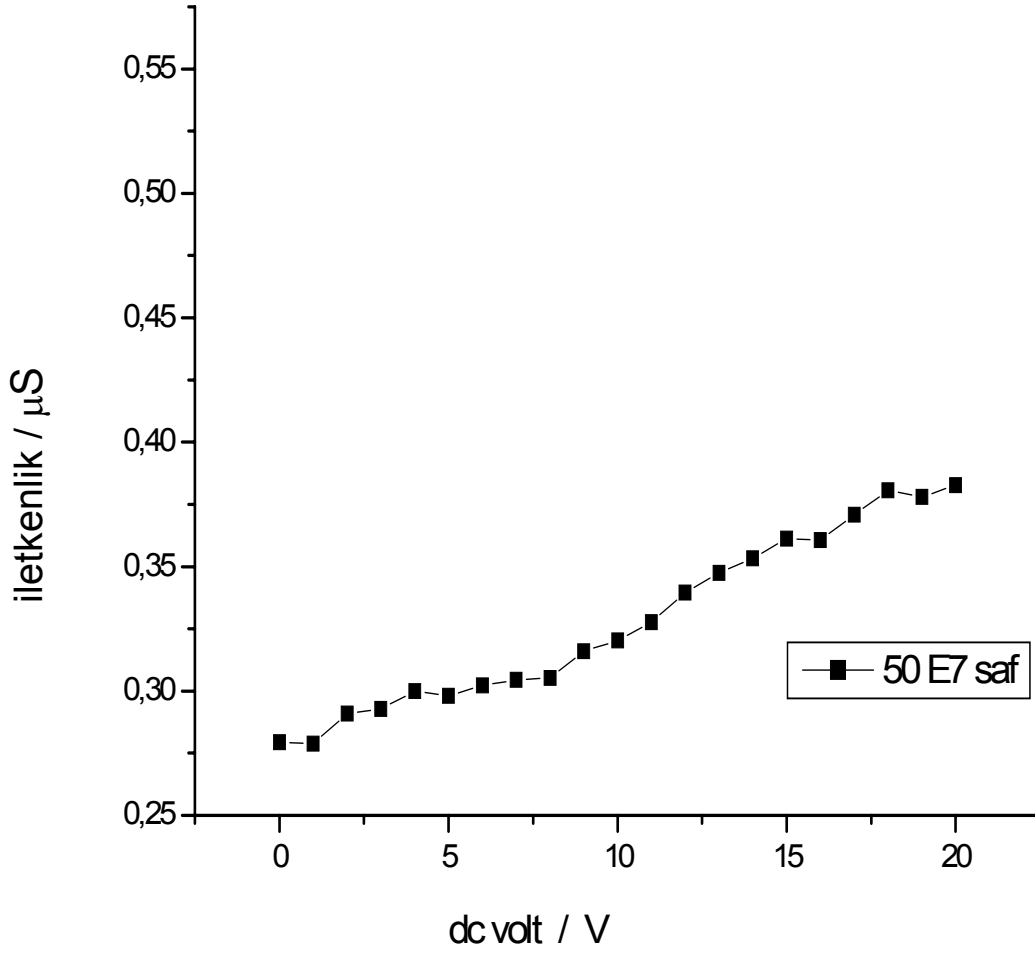
Deney düzeneğinde Nematik fazdaki sıvı kristal (E7) karbon nanotüp(SWNT) kullanıldı. E7'nin dielektrik anizotropisi ($\Delta\epsilon > 0$) pozitif bir malzemedir. Keskin voltaj değerlerinden sonra düzlemsel(planar) yönelimden dikey(homoetropik) yönlenime geçiş olur. Bu geçişe Freederickz geçiş denir. Yönlenime neden olan genellikle Freederickz geçiş ve nanotüplerin elastik etkileşimleridir. Bu işlem, ölçümleri alınan numunelerin iletkenlik durumlarına göre takip edilir. Çünkü nanotüpler tüp eksenini boyunca boyuna iletken, enine yalıtıktır[58]. Grafiklerde hangi voltaj değerlerinde Freederickz geçiş olduğu görülür.

Bu çalışmada ölçümler karbon nanotüp katkılı ve katkısız sıvı kristallerle yapıldı. Kullanılan dört numuneden 15 μ m,25 μ m,50 μ m lik üç numune sıvı kristal nanotüp katkılıdır. Diğer 50 μ m'lik numune ise sadece sıvı kristal hücreden ibarettir. Yani saf bir numunedir. İletkenlik, empedans ve kapasitans ölçümleri yapıldı. Kalınlıkları farklı üç numuneden de aynı ölçümler yapılarak sıvı kristal nanotüp karışımlarının elektriksel özellikleri ile ilgili önemli grafikler elde edildi. Karbon nanotüp katkılı sıvı kristal numunelerin elektriksel özellikleri çalışmanın odak konusudur. Grafikler, iletkenliğe göre 50 μ m'lik katkılı numune ile 50 μ m saf numuneden elde edilen voltaj grafikleri ayrı ayrı karşılaştırıldı. Sonuçta iki numuneye özgü farklılıklar görüldü. Yine iletkenlik voltaj grafiğine göre karbon nanotüp katkılı sıvı kristal numunelerinin(15 μ m,25 μ m,50 μ m) kalınlıklar farkına göre iletkenlik voltaj grafikleri elde edildi. Bu grafiklerden Freederickz geçişe ait eşik voltaj değerleri ile doyum durumları arasındaki farklar incelendi.

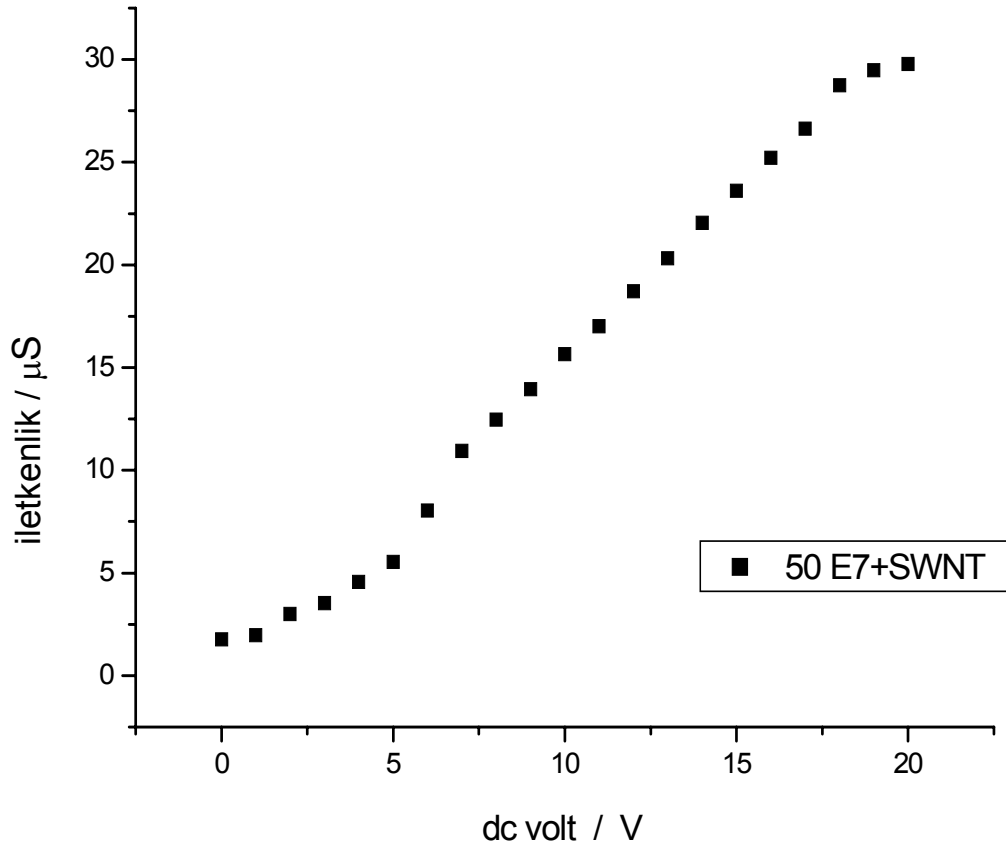
İletkenlik voltaj grafiklerinden elde edilen önemli sonuçlardan sonra empedans voltaj grafikleri aynen iletkenlik grafikleri gibi incelendi. Empedans grafiklerinin, iletkenlik durumlarını doğruladığı görüldü. Özellikle kalınlıkları farklı karbon nanotüp katkılı sıvı kristal numuneler arasında önemli sonuçlar elde edildi.

En son kapasitans voltaj grafiklerinde ise 50 μ m'lik saf numune ile 50 μ m karbon nanotüp katkılanmış sıvı kristal numune incelendi. Kapasitif etkiye göre

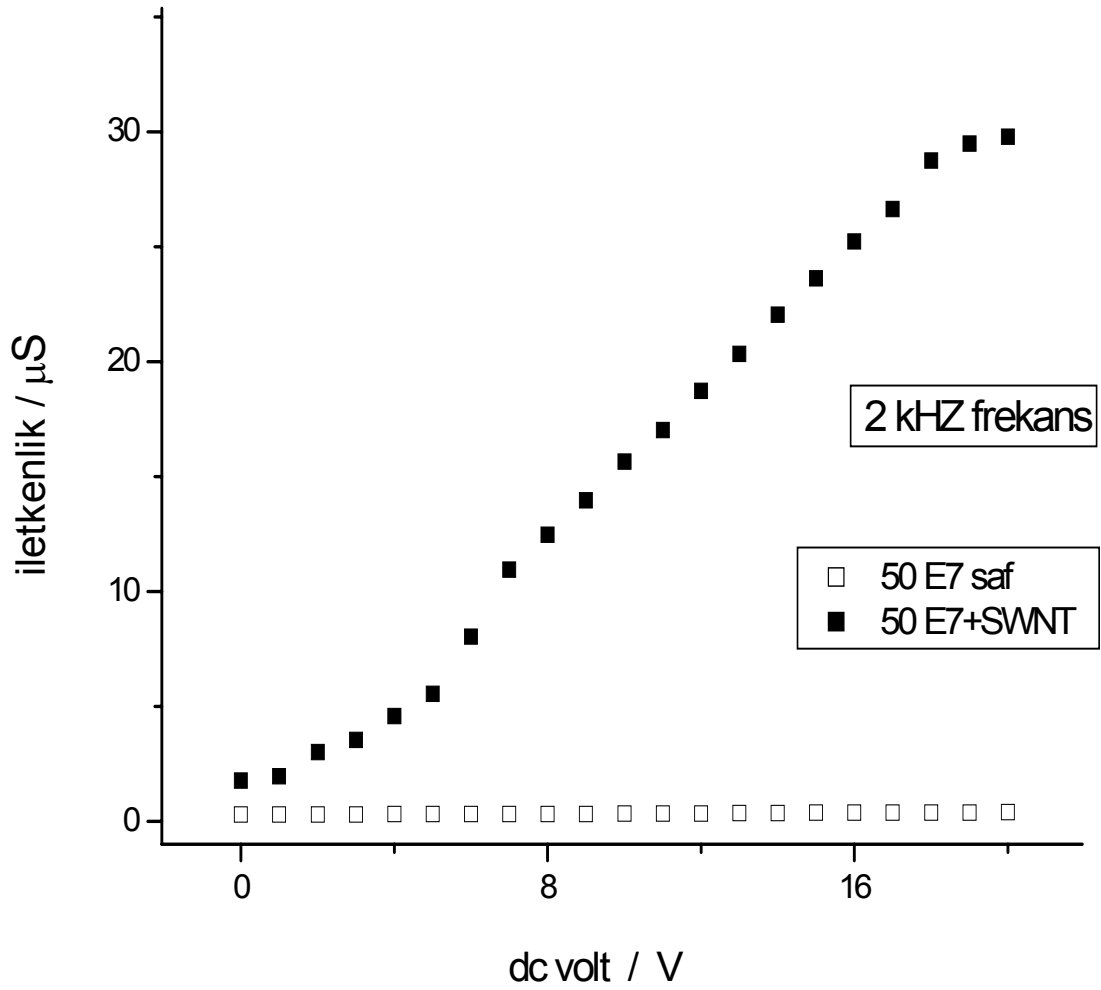
yönlenim karakteristiği belirlendiğinden saf ve katkılı bu iki numune arasında grafiklerde farklılık olmadığı görüldü. Kapasitif özelliğe bakılarak yönlenim hakkında bilgi alınamadığı görüşü savunuldu.



Şekil 5.4 50 μm saf numune için iletkenlik voltaj grafiği



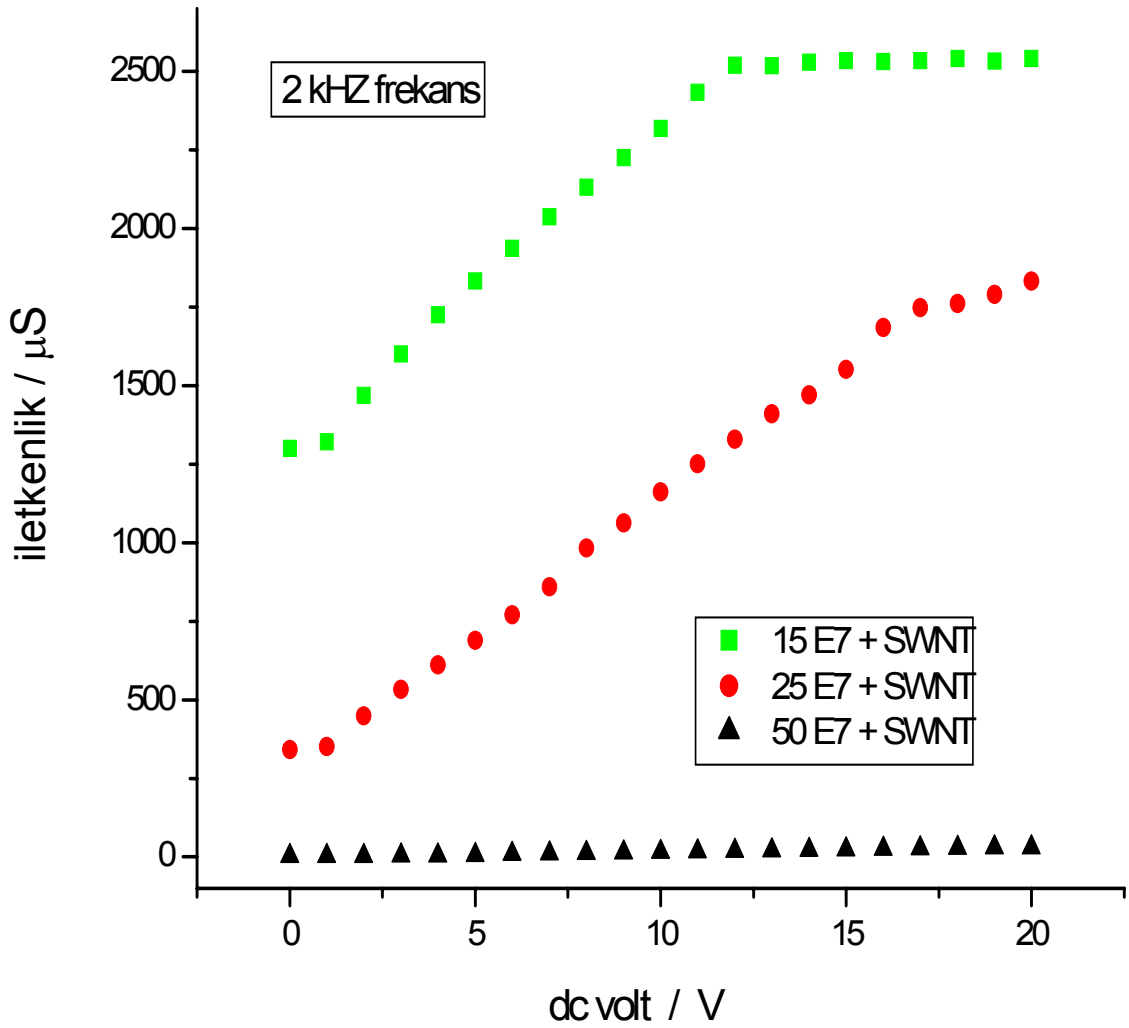
Şekil 5.5. 50 mikron katkılandırılmış numunenin iletkenlik voltaj grafiği



Şekil 5.6. 50 μ m E7saf ile 50 μ m E7 SWNT için voltaja bağlı iletkenlik voltaj değişim grafiği.

Şekil 5.4. de başlangıçta planar yönlenime sahip oluşturduğumuz saf SK hücrelerin voltaj uygulanması nedeniyle iletkenliklerinde bariz bir değişim olmadığı görülmektedir. Bu da sonuç olarak yönlenimlerinde etkili bir değişim olmadığına işaret etmektedir. Aynı kalınlıktaki SWNT katkılanmış SK hücrelerin 1 volt civarındaki eşik voltaj değeri geçtikten sonra artan voltaj değerleri için iletkenliğinin güçlü bir biçimde arttığı görülür. (Şekil 5.5.) Bu bize bir alan etkisinde yönelme eğiliminde olan SK moleküllerin çeperlerden moleküllere elektrik alan uygulanmasını takiben belli bir eşik voltajının sonrasında (Fredericksz-etkisi) hücre

eperlerine dik olacak şekilde ynlenmekte olduğunu, SWNT molekülleri ile aralarında olan elastik etkileşmeler vasıtasıyla karbon nanotplerinde SK'in uzun moleküler eksenini boyunca yönlenecek şekilde zorlandığı ve numunenin iletkenliğinde kayda değer bir artışı beraberinde getirdiği sonucunu verir. nk artık moleküller çeperlere diktir ve karbon nanotüpler boyunca iletkenlik yüksektir. (homeotropik düzen durumu).

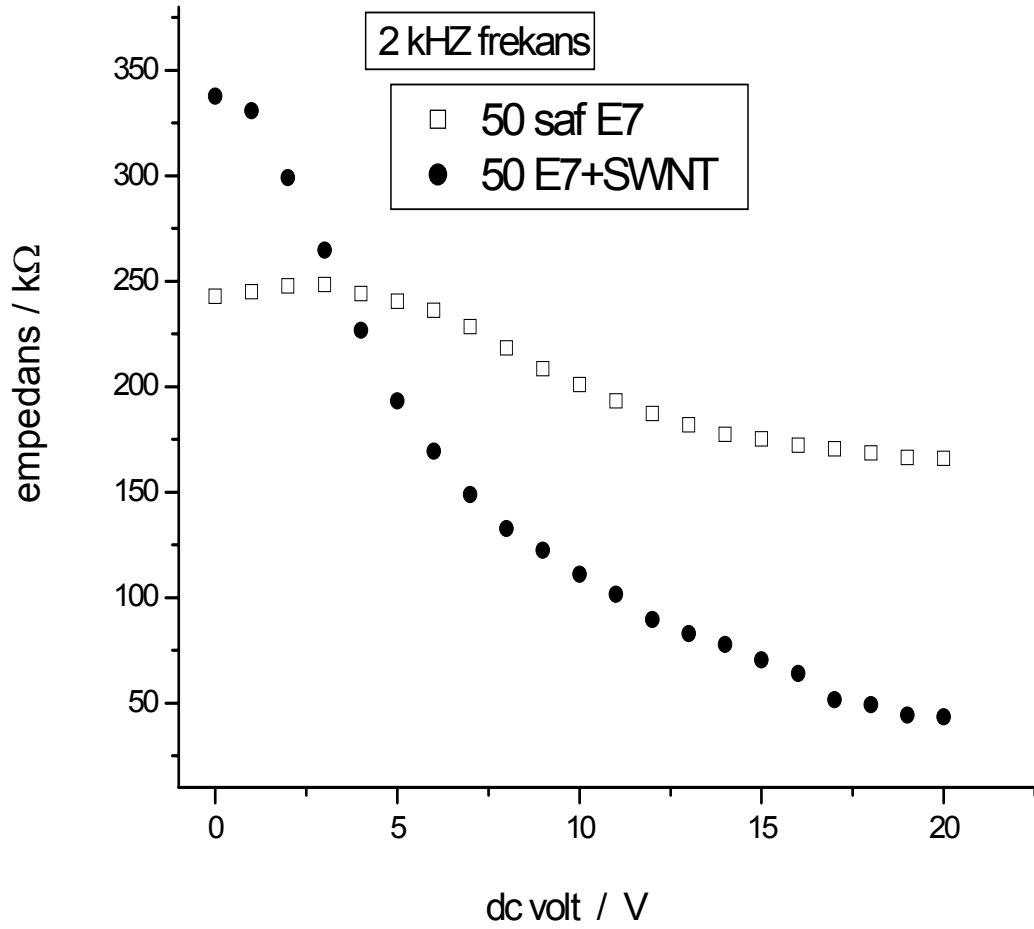


şekil 5.7. Üç farklı kalınlıktaki SWNT E7 numunesi için voltaja bağlı iletkenlik değişim grafiği.

şekil 5.7. de Farklı kalınlıklardaki numunelerde kalınlığın azaltılması ilk iletkenlik değerlerinde önemli bir artışı meydana getirmektedir. Numunelerde aynı

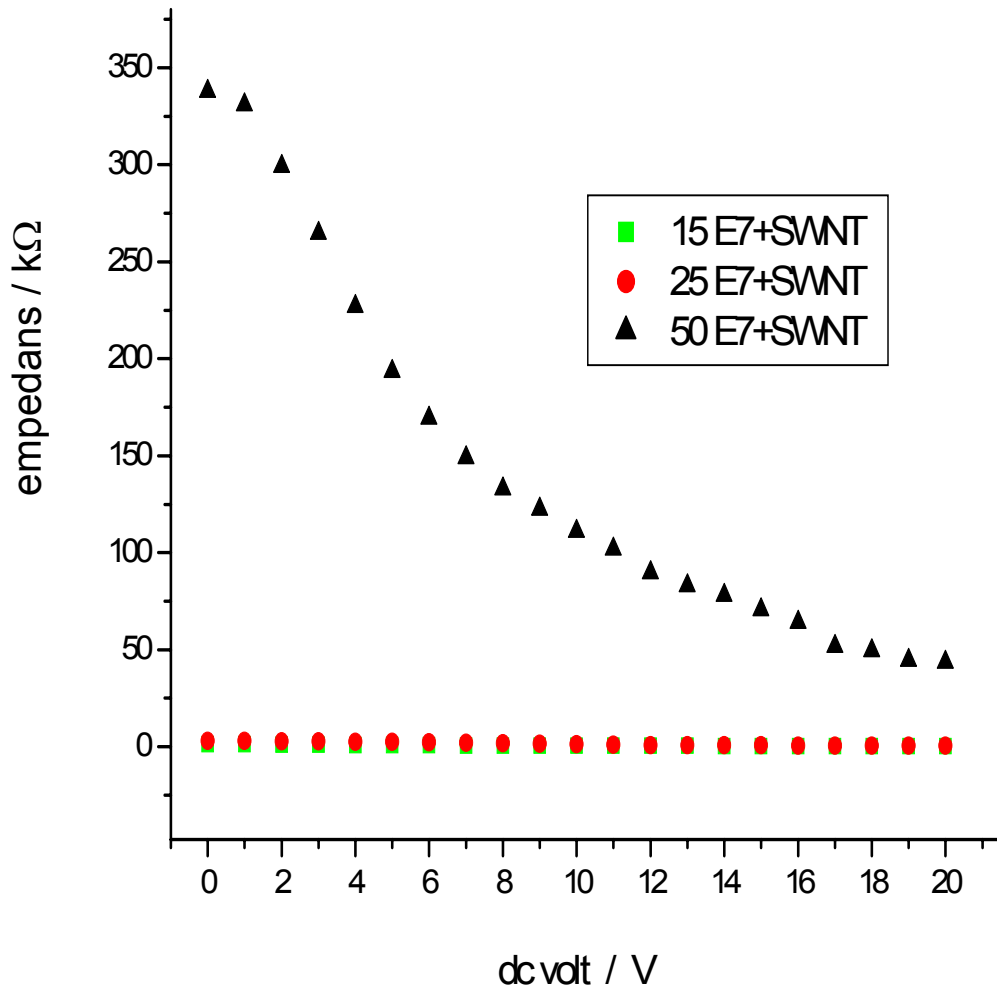
eşik voltaj değerlerinde (1volt) Freedericksz etkisi gözlenmesine karşın homeotropik düzene geçiş daha ince numunelerde daha yakın voltaj değerlerinde gerçekleşmiştir (15 μ m için 14 volt, 25 μ m için 16 volt, 50 μ m için 18 volt). Buradan yola çıkarak kalınlığı az olan numunelerin homeotropik düzene yönelimlerinin daha hızlı gerçekleştiği sonucuna varabiliriz. Düşük voltaj kullanılması gereken uygulamalarda kalınlığı az ve iletkenliği yüksek 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.

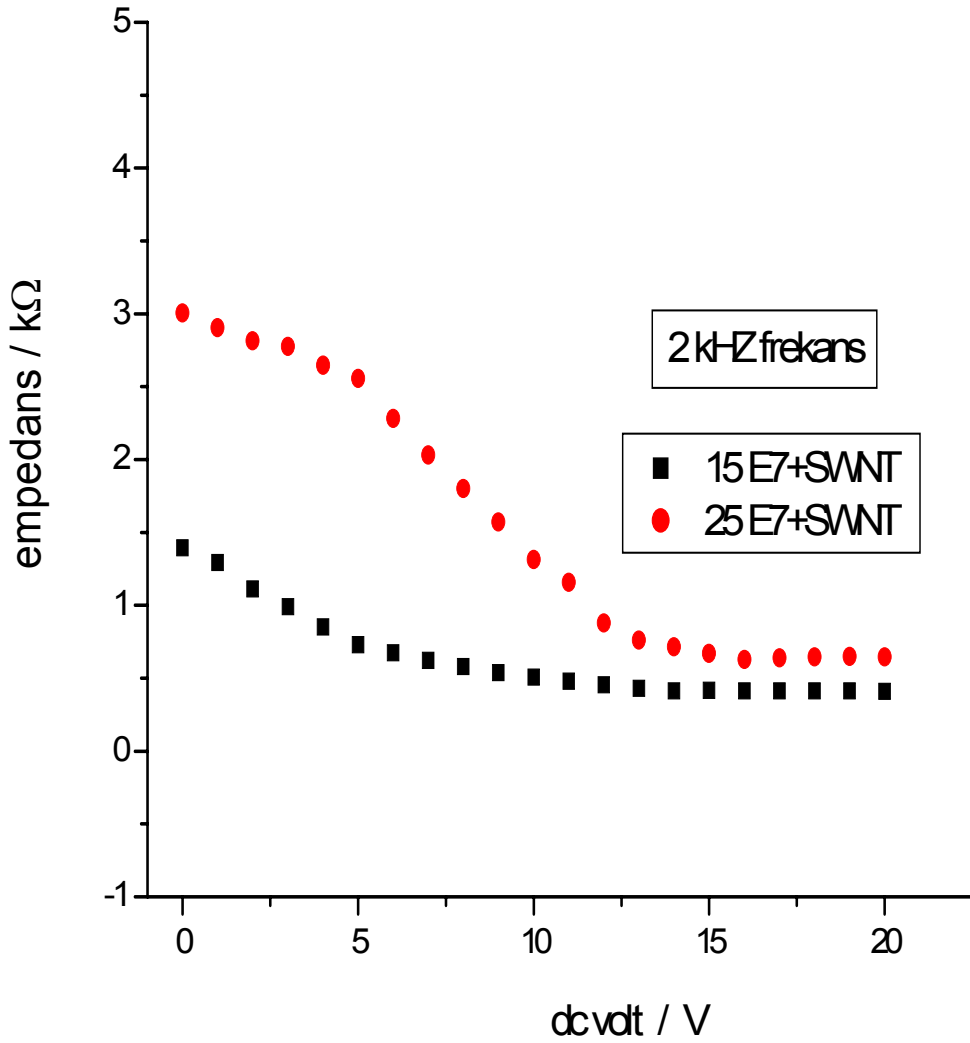


Şekil 5.8. 50 µm E7 saf ile 50 µm E7 SWNT için empedansın voltaja göre değişim grafiği.

Şekil 5.8.' da yukarıda açıklanan ve olması beklenen durumun elde edildiği görülmektedir. Saf SK numuneye göre katkılandırılmış numune daha keskin bir değişim sergilemekte ancak değerleri birbirlerine yakın olduğundan grafik kesin bir yönelim bilgisi vermemektedir.

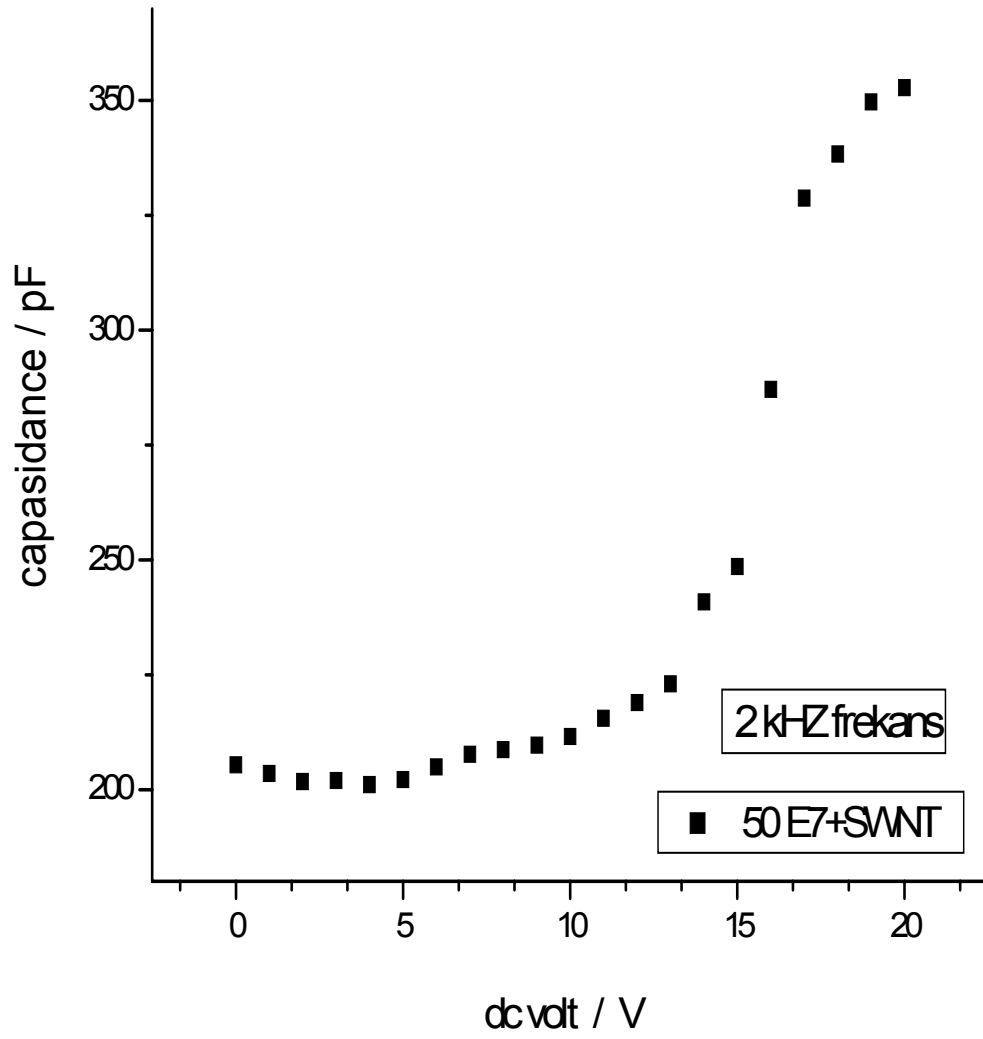


Şekil 5.9. Üç farklı kalınlıktaki SWNT E7 numunesi için voltaja bağlı empedans değişim grafiği.

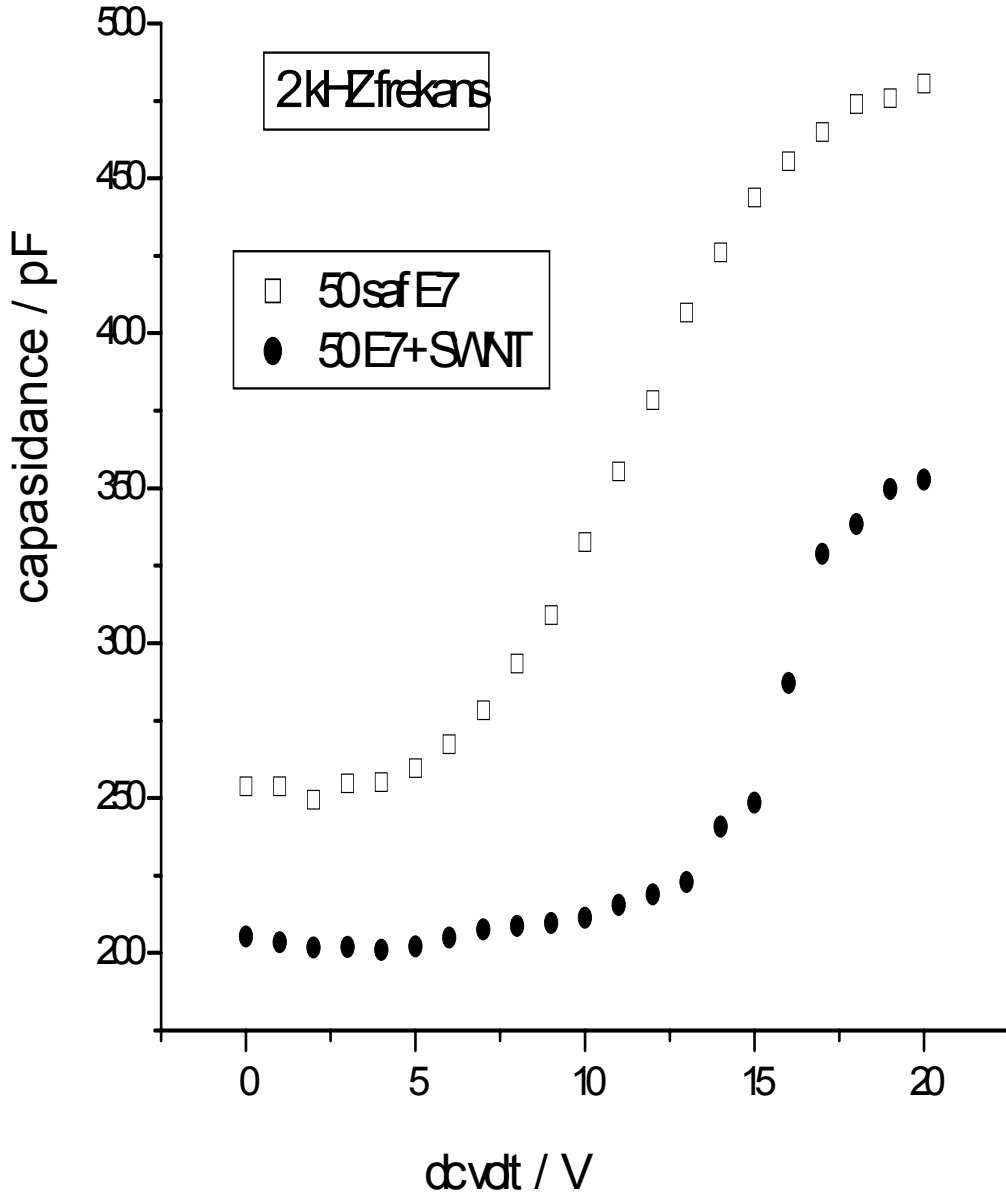


Şekil 5.10. 15 ve 25 μm kalınlıklarındaki SWNT E7 numuneleri için voltaja bağlı empedans değişim grafiği.

Şekil 5.9. ve 5.10. kalınlığa bağlı yönelim durumları hakkında daha net bilgiler taşımaktadır. İletkenlik değişimleri için yaptığımız yorumlar paralelinde ele alırsak kalınlığı fazla olan numunenin empedansı ve düzen değişim zamanı diğer numunelere oranla daha yüksek değerlere sahip ayrıca düşük voltaj uygulamaları için uygun değildir.



Şekil 5.11. Katkılandırılmış 50 mikron luk numunenin kapasitans voltaj grafiği



Şekil 5.12. 50 μm E7 saf ile 50 μm E7 SWNT için kapasitansın voltaja göre değişim grafiği.

Şekil 5.12'ye göre kalınlıkları aynı olan katkılandırılmış ve saf durumdaki sıvı kristal numunelerin kapasitans voltaj grafiğinde görüldüğü gibi aynı karakteristik özellik sergilemektedir. Buna bağlı olarak aynı kalınlıklı numunelerde nanotüp katkılı durumun saf duruma göre değişiminin farklı olduğu düşüncesi zayıf

kalmaktadır. Yani aynı kalınlıklı numunelerin karbon nanotüp katkılı olması homoetropik düzen bakımında değışkliğe çok fazla etkisi olmadığı görüldü. Sonuç olarak kapasitif etkiye göre yönelim düşüncesini savunmak zayıf kalır.

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada sıvı kristallerin elektrik alanda yönlendirilmesinden faydalanarak bugün teknolojinin birçok alanında yaygın bir şekilde kullanılan SWNT'lerin sıvı kristal içinde yönlendirilebilirliği konusunda çalışılmıştır. Uygulanan elektrik alan sonucunda hazırlanan farklı kalınlıkta saf E7 ve SWNT ile katkılanmış E7 numuneleri için iletkenlik, empedans ve kapasitans ölçümleri yapılmıştır.

Yapılan deneysel ölçümler sonucunda voltaja bağlı iletkenlik, empedans ve kapasitans grafikleri elde edilmiştir. Bu grafiklerden de sıvı kristaller içinde çözünmüş karbon nanotüplerin oryantasyon yönleri belirlenmiştir. Dielektrik anizotropisi sıfırdan büyük olan 50µm karbon nanotüp katkılı sıvı kristal numune ile 50µm saf sıvı kristal numune arasında iletkenliğe bağlı voltaj grafiğine göre yönelim bilgisi elde edilmiştir. Katkılı sıvı kristal numunenin 1 volt değerinden sonra iletkenliğinde keskin bir artış gözlenmiştir. Fakat saf kristal numunede bunun aksine hiçbir değişim gözlemlenmemiştir. Ayrıca karbon nanotüp katkılı sıvı kristal numunelerden 15µm, 25µm ve 50µm lik üç numune kalınlık farkına göre iletkenliğe bağlı voltaj grafiklerinde eşik voltaj değerlerinin farklı olduğu görülmüştür. Bu ölçümler sonucunda katkılı numunelerde kalınlık azaldıkça iletkenlikte artış görülmüştür. Fakat belirli bir voltaj değerinden sonra bütün numuneler için doyuma ulaşıldığı sonucuna varılmıştır. Çalışmada kullanılan farklı kalınlıktaki katkılanmış numuneler için elde edilen voltaja bağlı iletkenlik grafiklerinde görüldüğü üzere eşik voltajının hücre kalınlığıyla bağlı olarak artışı gözlemlenmiştir. Elde edilen bulgular sonucu kalınlığı en küçük olan numunede doyuma düşük voltajlarda ulaşılmıştır. Bundan da anlaşılıyor ki kalınlığı küçük olan numunelerde iletkenliğin arttığı sonucu ulaşılmıştır.

Elde edilen voltaja bağlı empedans grafiklerinden görüldüğü üzere belirli voltaj değerindeki empedansta keskin düşüş iletkenlikteki artışı destekler niteliktedir. Bu grafiklerden karbon nanotüp katkılanmış kalınlığı küçük olan numuneler düşük voltaj değerlerinde daha çabuk yönelirken kalınlığı büyük olan

numunede karbon nanotüplerin yönlenimi daha yüksek voltaj değerlerinde gerçekleşmiştir. Bundanda empedans ölçümlerine göre kalınlığı küçük olan numuneler düşük voltajlarda kullanılmasının daha verimli olduğu sonucu çıkarılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1].S. Eren SAN, Boya Katkılı Nematik Sıvı Kristallerde Optik Nonlinearitenin Kırınım Ağı Difraksiyonu Yöntemi ile İncelenmesi, GYTE Doktora Tezi, 2002
- [2]. The Early Period: Liquid Crystals or Anisotropic Liquids, John London
- [3]. P.G. Collins, Pavouris, Sci. Am., 2000. December,62
- [4]. Simon J. and Bassoul P., Phthalocyanine Based Liquid Crystals:Towards Submicronic Devices
- [5]. (a)Gray G.W. , ‘Critical Reports on Applied Chemistry 22 ’ , Wiley Chichester , 1987 b)Gray G.W. , Goodby J.W.G.(eds) , ‘Smectic Liquid Crystals-Textures and Structures’ ,Leonhard Hill, Glasgow,1984
- [6]. Iam-Choon Khoo, Liquid Crystals; Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena . , New York ,1995.
- [7]. Farina D.J., Electronics Cooling, vol.1, No.2, pp.10-15, 1995
- [8].Peter J. Colling and Michael Hird , Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics, Taylor & Francis Ltd. 1997
- [9]. P.G. De Gennes and J. Prost, The Physics of LC ,Oxford University Press, 1998
- [10]. Gündüz E . , Bilim ve Teknik , Eylül 1992, (43,44)
- [11]. Refioğlu İ. H. , Bilim ve Teknik , Eylül 1992 (11-15)
- [12]. Chandrasekhar S. ,Sadashiva B. K , Suresh K. A. , Liquid Crystals of disc-like Molecules . , Panama 1977 ; 7 ; 471-480
- [13]. Peter J.Collings and Joy S. Patel , Handbook of Liquid Crystal Research New York, 1997
- [14].Tschierske C.,Liq.Crystalline Materials With Complex Mesophase Morphologies.Curr. Opin Colloid Interface Sci., 7, ;69-80, 2002.
- [15]. Lenzoff C.C. , Lever A. B. P. , Phthalocyanines Properties and Application VCH, Weinheim, ch. 1, pp 55-62 , 1989
- [16]. Osman Hayati ÜNAL, Sıvı Kristaller, Tez Çalışması, 2001
- [17]. P.G. De Gennes and J. Prost, The Physics of LC ,Oxford University Press, 1998
- [18]. [http:// steetan.www.media.edu/people/steetan/liquid-crystals](http://steetan.www.media.edu/people/steetan/liquid-crystals)
- [19]. R. Saito, G.Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus Physical properties of Carbon Nanotubes

- [20]. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi, ISSN Cilt:5, Sayı:5 , 1994, Van / Türkiye
- [21]. B.Bahadur, Liquid Crystals Applications and Uses, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 1995
- [22]. Gündüz E ., Karapınar R. , Bilim ve Teknik, Ağustos,17-18, 1992.
- [23]. Peter J.Collings and Michael Hird, Introduction to Liquid Crystals ; Chemistry and Physics., 1997
- [24]. Salim Çıracı, Metrenin Milyarda Birinde Bilim ve Teknoloji, Bilim ve Teknik
- [25]. Bundy,F.P., “Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus”, Journal of Chemical Physics, Vol 38, 631-643 (1963).
- [26]. DeVries, R.C., “Synthesis of Diamond Under Metastable Conditions”, Annual Review of Materials Science, Vol 17, 161-187 (1987).
- [27].Ahmet Oral, Taramalı Uç Mikroskobu: Atomlarda Magnetik Girdaplara Görüntüleme, Bilim Teknik, 2005
- [28].Qingzhang Zhao Mechanical and Transport Properties of Carbon Nanotube System Raleigh 2003
- [29]. <http://www.pa.msu.edu/cmp/css/ntproperties>
- [30]. S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991)
- [31]. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, Nature, 318, 62 (1985)
- [32]. S. Fan, Y. Zhang, J. kong and H. Dai, Science., 283, 512 (1999)
- [33].Popov, V.N., “Carbon nanotubes: properties and applications”, Materials Science and Engineering Reports, Vol 43, 61-102 (2004)
- [34]. D.S. Bethune et al. , Nature 358, 605-607, 1993
- [35]. Melek Bilge Koç, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Tez Çalışması, 2003
- [36]. A.Thess et al. , Science 273, 483-487 ,1996
- [37]. Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal and P. N. Provencio, Science, 282, 1105 (1998)

- [38]. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. and Avouris, P. (eds.), “Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications”, Springer, New York, 32-33 (2001).
- [39]. Lee, Cheol Jin, Lyu, Seung Chul, Kim, Hyoun Woo, Park, Chong Yun, and Yang, Cheol Woong, Chemical Physics Letters, 359, (1,2), 2002
- [40]. Corrias, M. et al., “Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process”, Chemical Engineering Science, Vol 58, 4475-5582 (2003)
- [41]. Ahmet Oral, Taramalı Uç Mikroskobu: Atomlarda Magnetik Girdaplara Görüntüleme, Bilim Teknik, 2005
- [42]. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Applied Physics Letters 40, 178 (1982).
- [43]. Joakim Hirvonen Grytzeliu Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Studies of Single Walled Carbon Nanotubes Physics D-level Thesis Date: 06-02-03
- [44]. D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu, Appl Mech Rev 55, 495-533 (2002).
- [45]. http://www.ivw.uni-kl.de/Deutsch/Projekte_Partner/Proj_Abt2/
- [46]. Y.H.Lee et al., Carbon Science, 2 (2), 120 (2001)
- [47]. Ihm, J., McEun, P.L., Science, 288, 494 (2000)
- [48]. <http://www.gkss.de/Themen/W/WTP/wasserstoff/eCarbon.html>
- [49]. www.media.mit.edu/nanoscale
- [50]. P.J.F. Harris, Carbon Nanotubes and Related Structures (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- [51]. R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes (Imperial College Press, London, 2001).
- [52]. H. Stegemeyer (guest ed.), Liquid Crystals (Steinkopff, Darmstadt, 1994).
- [53]. P.J. Collings and M. Hird, Introduction to Liquid Crystals (Taylor & Francis, London, 1997).
- [54]. V. Freedericksz and V. Tsvetkov, Phys. Z. Soviet Union, 6, (1934), 490

- [55]. N. G. McGram, B. E. Read, and G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids* ~Wiley, London, 1967!
- [56]. I. Dierking et al. , *Liquid Crystal – Carbon Nanotube Dispersion* , American Institute of Physics, 97, 044309 (2, 2005)
- [57]. I. Dierking et al. Department of Physics and Astronomy, University of Manchester, Schuster Laboratory, Oxford Road, Manchester M13 9PL, United Kingdom
- [58]. Bumsuk Kim, Jongjin Lee, and Insuk Yu
School of Physics, Seoul National University, Seoul 151-747, Korea

ÖZGEÇMİŞ

H.Musa ESER, 1977 Konya da doğdu. İlk öğretimini KONYA –Cihanbeyli ilçesinde, orta ve lise eğitimini Konya’da tamamladı. 1999 yılında Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. 2002 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Fizik Bölümünde Yüksek Lisans eğitimine başladı. 1999 yılından Gebze İlçesinde Öğretmenlik mesleğine başladı. Halen Milli Eğitim Bakanlığına bağlı bir okulda Fizik öğretmeni olarak görev yapmaktadır.