

**KARBON NANOTÜP SENTEZİNDE KULLANILMAK
ÜZERE Fe-KATKILI Al₂O₃ SERAMİK
TOZLARININ VE ALTLIKLARIN ÜRETİMİ**

Yasemin BOZKAYA
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı – Nanoteknoloji Programı
Temmuz–2008

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi, İleri Teknolojiler Araştırma Birimi (İTAB)
ve TÜBİTAK-CNRS İkili İşbirliği Projesi kapsamında TÜBİTAK tarafından
(Proje No: 106M543) desteklenmiştir.**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yasemin BOZKAYA'nın “Karbon Nanotüp Sentezinde Kullanılmak Üzere Fe-Katkılı Al₂O₃ Seramik Tozlarının ve Altlıkların Üretimi” başlıklı İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Nanoteknoloji Bilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 16 Temmuz 2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Ender SUVACI
Üye	: Prof. Dr. Servet TURAN
Üye	: Doç. Dr. Yücel ŞAHİN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARBON NANOTÜP SENTEZİNDE KULLANILMAK ÜZERE Fe-KATKILI Al₂O₃ SERAMİK TOZLARININ VE ALTLIKLARIN ÜRETİMİ

Yasemin BOZKAYA

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı – Nanoteknoloji Programı

Danışman: Doç. Dr. Ender SUVACI
2008, 108 sayfa

Bu çalışmada, katalitik kimyasal buharla biriktirme (CCVD) metodu ile karbon nanotüp (CNT) sentezinde kullanılmak üzere yüksek yüzey alanına sahip, katı çözelti formunda oluşturulan α -Al_{2(1-x)Fe_{2x}O₃ tozları homojen çöktürme ve yanma sentezi yöntemleri ile üretilerek bu iki yöntemin CNT miktarı ve kalitesi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Üretilen CNT-Fe-Al₂O₃ nanokompozit tozlarının karakterizasyon sonuçları, hem homojen çöktürme hem de yanma sentezi ile üretilen tozların CNT sentezinde başlangıç hammaddesi olarak kullanılabilmesini göstermiştir. Bununla birlikte, yanma sentezinin elde edilen toz verimi ve dolayısıyla üretilen CNT miktarı açısından daha verimli olduğu, ayrıca bu yöntemle sentezlenen tozlardan üretilen CNT'lerin daha saf olduğu görülmüştür. Bu nedenle, CNT sentezinde altlık olarak kullanılacak çok kristalli Fe-katkılı Al₂O₃ seramiklerin üretiminde yanma sentezi ile hazırlanan tozların kullanılması tercih edilmiştir. Farklı yönlenme derecelerine sahip Fe-katkılı Al₂O₃ seramikler 'Yönlendirilmiş Çekirdekle Kontrollü Tane Büyümesi' (Templated Grain Growth-TGG) tekniği ile üretilerek CCVD yöntemi ile CNT sentezinde altlık olarak kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri bu altlıklar üzerinde düzenli dizilmiş katalizör nanopartikülleri (Fe) elde edildiğini ve seramik altlıkların yönlenme derecelerine bağlı olarak düzensiz (rastgele yönlere büyüyen) ya da yönlendirilmiş CNT'lerin üretilebileceğini göstermiştir.}

Anahtar kelimeler: Fe-katkılı Al₂O₃, yönlendirilmiş mikroyapı, katalitik kimyasal buharla biriktirme (CCVD), karbon nanotüp, nanokompozit

ABSTRACT

Master of Science Thesis

PRODUCTION OF Fe-DOPED Al₂O₃ CERAMIC POWDERS AND SUBSTRATES FOR CARBON NANOTUBE SYNTHESIS

Yasemin BOZKAYA

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Advanced Technologies Program - Nanotechnology

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ender SUVACI
2008, 108 pages

In this study, α -Al_{2(1-x)Fe_{2x}O₃ powders with high specific surface area were synthesized by homogeneous precipitation and combustion synthesis methods. These powders were utilized for the production of carbon nanotubes (CNTs) via catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method, and the effect of these two powder synthesis methods on CNT quantity and quality was investigated. The characterization results of CNT-Fe-Al₂O₃ nanocomposite powders revealed that both homogeneously precipitated and combustion synthesized powders could be utilized as precursor materials for CNT synthesis. However, in terms of powder yield, CNT amount in the nanocomposite powders, and purity of the CNTs, combustion synthesized powders were determined to be utilized in the further polycrystalline Fe-doped Al₂O₃ substrate production studies. Fe-doped Al₂O₃ ceramics with varying degrees of texture were prepared via Templated Grain Growth (TGG) method and utilized as a substrate for CNT growth via CCVD. Scanning electron microscope (SEM) analyses indicated that uniform distribution of catalyst nanoparticles (Fe) over the substrate surface was achieved. Depending on the texturing level of the substrates, randomly oriented or vertically aligned carbon nanotubes were grown over these substrates.}

Keywords: Fe-doped Al₂O₃, textured microstructure, catalytic chemical vapor deposition (CCVD), carbon nanotube, nanocomposite

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde fikir ve önerileriyle bana yol gösteren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım saygı değer hocam Doç. Dr. Ender SUVACI'ya,

Karbon nanotüp sentezi aşamasında bilgi birikimi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve çalışmalarım süresince büyük desteğini gördüğüm Dr. Emmanuel FLAHAUT'a,

Değerli fikirleri ve karakterizasyon aşamasındaki desteği ile bu çalışmaya katkıda bulunan Prof. Alain PEIGNEY'e,

Karbon nanotüplerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterizasyonu aşamasındaki katkılarında dolayı Paul Sabatier Üniversitesi'nden Dr. Alicia WEIBEL'e ve Carl Zeiss Company'den Dr. Heiner JAKSCH'a,

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri için Anadolu Üniversitesi'nden Prof. Dr. Servet TURAN ve Araş. Gör. Hilmi YURDAKUL'a ve Paul Sabatier Üniversitesi'nden Perine LANDOIS'e,

Karakterizasyon aşamasındaki katkıları için Doç. Dr. R. Mustafa ÖKSÜZOĞLU'na,

Deneysel çalışmalarımındaki değerli yardımları için başta Araş. Gör. İ. Özgür ÖZER, A. Murat AVCI, Gökçe YILDIRIM ve Gülşen L. GÜNGÖR olmak üzere tüm grup arkadaşlarıma,

106M543 numaralı Türkiye ve Fransa arasında ikili işbirliği projesi kapsamında çalışmalarımızı destekleyerek maddi destek sağlayan TÜBİTAK ve CNRS'e ve bu projede araştırmacı olarak çalışabilmem için destek veren Anadolu Üniversitesi, İleri Teknolojiler Araştırma Birimi'ne,

Çalışmalarım süresince yardımları ile özverili bir şekilde bana destek olan Ali ÇELİK'e,

Maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkürler.

Yasemin BOZKAYA

Temmuz-2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. Fe-KATKILI ALÜMİNA SERAMİKLERİ	3
2.1. Fe-Katkılı Al ₂ O ₃ Seramiklerinin Mikroyapı Gelişimi ve Sinterleme Davranışı	4
2.2. Fe-Katkılı Al ₂ O ₃ 'ün Uygulama Alanları	6
3. KARBON NANOTÜPLER	7
3.1. Karbon Nanotüplerin Yapısı	8
3.2. Karbon Nanotüplerin Özellikleri.....	10
3.3. Karbon Nanotüp Üretim Yöntemleri.....	11
3.1.1. Ark deşarj yöntemi	12
3.1.2. Lazer aşındırma yöntemi	13
3.1.3. Kimyasal buharla biriktirme.....	13
3.4. Karbon Nanotüp Büyütme Mekanizmaları	14
3.4.1. Karbon Nanotüp Sentezinde Katalizör Boyutunun Önemi	17
3.4.2. Katalizörlerin Elektronik Yapısı	19
3.5. Karbon Nanotüplerin Potansiyel Uygulama Alanları	20
3.5.1. Kompozit malzemeler	20
3.5.2. Alan yayılım (FE – field effect) cihazları.....	21
3.5.3. Elektronik	22
3.5.4. Karbon nanotüp sensörler.....	23
3.5.5. Hidrojen depolama	24

3.6. Karbon Nanotüp Üretiminde Karşılaşılan Güçlükler ve Geliştirilen Yaklaşımlar	24
4. Fe-KATKILI Al₂O₃ TOZLARININ ÜRETİMİ VE KARBON NANOTÜP SENTEZİNDE KULLANILMASI.....	28
5. YÖNLENDİRİLMİŞ ÇEKİRDEKLE KONTROLLÜ TANE BÜYÜMESİ YÖNTEMİ İLE YÖNLENMİŞ MİKROYAPIYA SAHİP SERAMİKLERİN ÜRETİMİ	30
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
6.1. Homojen Çöktürme Yöntemi ile Fe-katkılı Al ₂ O ₃ Sentezi	32
6.2. Yanma Sentezi Yöntemi ile Fe-katkılı Al ₂ O ₃ Sentezi.....	35
6.3. CNT-Fe-Al ₂ O ₃ Nanokompozit Tozlarının Üretilmesi.....	37
6.4. Çamur Hazırlama ve Şerit Döküm	38
6.5. Fe-katkılı Al ₂ O ₃ Seramikleri Üzerinde CNT Büyütülmesi	40
6.6. Karakterizasyon.....	41
6.6.1. Al _{2(1-x)} Fe _{2x} O ₃ tozlarının karakterizasyonu	41
6.6.2. CNT-Fe-Al ₂ O ₃ nanokompozit tozlarının karakterizasyonu	41
6.6.3. Fe-katkılı Al ₂ O ₃ seramik altlıkların karakterizasyonu	42
6.6.4. CCVD sonrası altlıkların karakterizasyonu.....	43
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	44
7.1. Al _{2(1-x)} Fe _{2x} O ₃ Tozlarının Sentezi	44
7.1.1. Homojen çöktürme ile üretilen Al _{2(1-x)} Fe _{2x} O ₃ tozları.....	44
7.1.2. Yanma sentezi ile üretilen Al _{2(1-x)} Fe _{2x} O ₃ tozları	48
7.1.3. Homojen çöktürme ile üretilen tozlar kullanılarak hazırlanan CNT-Fe-Al ₂ O ₃ nanokompozit tozları.....	51
7.1.4. Yanma sentezi ile üretilen tozlar kullanılarak hazırlanan CNT-Fe-Al ₂ O ₃ nanokompozit tozları.....	56

7.1.5. Homojen çöktürme ve yanma sentezi ile üretilen tozlardan hazırlanan CNT-Fe-Al ₂ O ₃ nanokompozit tozlarının karşılaştırılması	60
7.2. Çok Kristalli Fe-katkılı Al ₂ O ₃ Seramiklerin Üretimi	64
7.3. Çok Kristalli Fe-katkılı Al ₂ O ₃ Seramiklerin Karbon Nanotüp Sentezinde Kullanılması	69
7.4. Yönlendirilmiş Mikroyapıya Sahip Fe-katkılı Al ₂ O ₃ Seramiklerin Üretimi	80
7.5. Yönlendirilmiş Mikroyapıya Sahip Fe-katkılı Al ₂ O ₃ Seramiklerin Karbon Nanotüp Sentezinde Kullanılması	86
8. SONUÇLAR	91
9. Fe-KATKILI Al₂O₃ SERAMİK TOZLARI VE ALTLIKLARI ÜZERİNDE ÜRETİLEN KARBON NANOTÜPLERİN POTANSİYEL KULLANIM ALANLARI	93
10. KONUyla İLGİLİ GELECEKTE YAPILACAK ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER.....	94
KAYNAKLAR	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. (a) ağırlıkça % 0 (b) ağırlıkça % 4 ve (c) ağırlıkça % 8 Fe ₂ O ₃ içeren Al ₂ O ₃ numunelerinin 1400°C’de sinterlenmeleri sonucu oluşan mikroyapıların SEM görüntüleri	4
3.1. Karbonun allotropları (a) grafit (b) elmas (c) fulleren	7
3.2. (a) Çok duvarlı nanotüp (MWNT) ve (b) tek duvarlı nanotüp (SWNT).....	8
3.3. Hekzagonal grafit tabakasının silindir haline gelerek nanotüp oluşturmasının şematik olarak gösterimi	9
3.4. Tek duvarlı nanotüplerin yapısı: (a) armchair, (b) zigzag ve (c) chiral	9
3.5. Karbon nanotüpler için (n,m) tamsayıları ile belirlenen muhtemel vektörler	10
3.6. Karbon nanotüp üretiminde kullanılan ark-deşarj ünitesinin şematik olarak gösterimi.....	12
3.7. Lazer aşındırma ünitesinin şematik olarak gösterimi.....	13
3.8. CVD ünitesinin şematik olarak gösterimi	14
3.9. Karbon nanotüp büyütme mekanizmaları (a) tip-growth mekanizması (b) base-growth mekanizması	16
3.10. Yarmulke mekanizmasının şematik olarak gösterimi	17
3.11. Tek duvarlı nanotüp çap ve yapısının katalizör boyutuna bağlı olarak değişimi	18
3.12. FED’de görüntü oluşumunun şematik olarak gösterimi	21
3.13. Karbon nanotüp kullanılarak üretilen bir transistörün Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüsü	22
3.14. Infineon’un geliştirdiği dikey karbon nanotüp FET tasarımı.....	23
3.15. (a) Si levha üzerinde oluşturulan AAO film kesidinin (b) AAO dağıldıktan sonra CNT’lerin SEM görüntüleri	25
3.16. Plazma etkisi ile büyütülen CNT’lerin SEM görüntüsü	26
3.17. Litografik yöntemlerle oluşturulan katalizörler üzerinde a) demet/yığın halinde b) tek tek büyütülmüş karbon nanotüpler.....	27
5.1. Yönlendirilmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi metoduyla yönlendirilmiş mikroyapı oluşumunun şematik olarak gösterimi.....	31

6.1. $Al_2O_3-Fe_2O_3$ faz diyagramının bir bölümü	32
6.2. Homojen çöktürme yöntemi ile $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ sentezine ait akım şeması	34
6.3. Yanma sentezi yöntemi ile $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ sentezine ait akım şeması	36
6.4. CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozlarının üretimini gösteren akım şeması ..	37
6.5. Çalışmada kullanılan TGG prosesine ait akım şeması.....	39
6.6. Fe-katkılı Al_2O_3 şeritlerine uygulanan bağlayıcı çevrimi	40
7.1. Homojen çöktürme yöntemi ile üretilen $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ tozuna ait TG/DTA grafiği	44
7.2. Homojen çöktürme yöntemi ile üretilen ve $1000^{\circ}C$ 'de a) 1 dk ve b) 30 dk kalsine edilen $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ tozlarının SEM görüntüleri	45
7.3. Homojen çöktürme yöntemi ile hazırlanan $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ tozlarının XRD grafikleri.....	46
7.4. Yanma sentezi yöntemi ile üretilen $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ tozuna ait TG/DTA grafigi	48
7.5. Yanma sentezi yöntemi ile üretilen ve kalsinasyon sonrasında (a) atritör değirmende b) bilyalı değirmende öğütülen $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ tozlarının SEM görüntüleri	50
7.6. Yanma sentezi yöntemi ile hazırlanan Fe-katkılı Al_2O_3 tozlarının XRD grafikleri.....	50
7.7. $\alpha-Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozlarını kullanarak CCVD yöntemi ile CNT sentezinin şematik olarak gösterimi	51
7.8. Homojen çöktürme ile üretilen $\alpha-Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozlarından hazırlanan CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozlarının XRD grafikleri.....	52
7.9. Homojen çöktürme ile üretilen $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozlarından hazırlanan (a,b) R-H1 (c,d) R-H2 (e) R-H3 ve (f) R-H4 CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozlarının FEG-SEM görüntüleri	55
7.10. Yanma sentezi ile üretilen $\alpha-Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozlarından hazırlanan CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozlarının XRD grafikleri.....	56
7.11. Yanma sentezi ile üretilen $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ tozlarından hazırlanan (a, b) R-C1, (c,d) R-C2 ve (e,f) R-C3 CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozlarının FEG-SEM görüntüleri	59

7.12. R-H2 ve R-C2 nanokompozit tozlarının (a) düşük frekans bölgesindeki (b) yüksek frekans bölgesindeki Raman grafikleri	60
7.13. CNT-Fe-Al ₂ O ₃ nanokompozit tozlarının TEM görüntüleri (a,b) R-H2 ve (c,d) R-C2.....	61
7.14. (a) R-H2 ve (b) R-C2 nanokompozit tozlarındaki karbon nanotüplerin yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) görüntüleri.....	63
7.15. Atritör değirmende öğütülmüş Al _{1,8} Fe _{0,2} O ₃ tozlarından hazırlanan ve (a) 1400°C’de 2 saat (b) 1500°C’de 2 saat ve (c) 1600°C’de 2 saat sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri.....	65
7.16. Al _{1,8} Fe _{0,2} O ₃ tozundan hazırlanan, 1600°C’de 2 saat sinterlenmiş numunenin EDX analizi sonuçları	66
7.17. Tane sınırı-ikincil faz tanecikleri arasındaki etkileşimlerin şematik gösterimi.....	67
7.18. Bilyeli değirmende öğütülmüş katyonca %10 Fe içeren α -Al _{1,8} Fe _{0,2} O ₃ tozu kullanılarak hazırlanan ve 1600°C’de 2 saat sinterlenen bir Fe-katkılı Al ₂ O ₃ seramiğin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü.....	69
7.19. CCVD prosesi ile birlikte çok kristalli Fe-katkılı Al ₂ O ₃ seramikleri üzerinde oluşması beklenen Fe nanopartiküllerinin ve bu nanopartiküller üzerinde büyüyen karbon nanotüplerin şematik olarak gösterimi	71
7.20. 1400°C’de 2 saat sinterlenen çok kristalli Fe-katkılı Al ₂ O ₃ altlığın CCVD sonrası SEM görüntüleri	72
7.21. Fe-katkılı Al ₂ O ₃ seramikleri üzerinde oluşturulan katalizör desenlerinin ikincil elektron SEM görüntüleri	75
7.22. 1500°C’de 2 saat sinterlenen Fe-katkılı Al ₂ O ₃ seramik altlıklarda CVD prosesi ile oluşan step dekorasyonunu gösteren SEM görüntüleri.....	76
7.23. 1500°C’de 2 saat sinterlenen Fe-katkılı Al ₂ O ₃ seramik altlığın katalitik kimyasal buharla biriktirme (CCVD) öncesi ve CCVD sonrası Raman grafikleri.....	77
7.24. Karbon nanotüplerin Fe-katkılı Al ₂ O ₃ altlık üzerinde kristallografik yönlere bağlı olarak büyümesi	78

7.25. Fe-katkılı Al_2O_3 taneleri arasında köprü oluşturan karbon nanotüplerin ikincil elektron görüntüleri.....	79
7.26. Sıvı faz ilavesi içermeyen ve $1600^{\circ}C$ 'de 2 saat sinterlenen (a) 1Fe5PL0LP, (b) 2Fe5PL0LP (c) 5Fe5PL0LP ve (d) 10Fe5PL0LP numunelerinin ikincil elektron SEMgörüntüleri.....	80
7.27. Hacimce % 1 $CaO+SiO_2$ ilavesi içeren ve $1600^{\circ}C$ 'de 2 saat sinterlenen (a) 1Fe5PL1LP (b) 2Fe5PL1LP, (c) 5Fe5PL1LP ve (d) 10Fe5PL1LP numunelerinin ikincil elektron SEM görüntüleri.....	83
7.28. Hacimce % 5 $CaO+SiO_2$ ilavesi içeren ve $1600^{\circ}C$ 'de 2 saat sinterlenen (a) 1Fe5PL5LP (b) 2Fe5PL5LP, (c) 5Fe5PL5LP ve (d) 10Fe5PL5LP numunelerinin ikincil elektron SEM görüntüleri.....	84
7.29. Fe katkılı Al_2O_3 seramiklerindeki kristallografik yönlenmeyi gösteren (a) 10Fe0PL0LP, (b) 10Fe5PL0LP, (c) 10Fe5PL1LP ve (d) 10Fe5PL5LP numunelerine ait XRD grafikleri.....	85
7.30. TGG yöntemi ile yönlendirilmiş mikroyapıya sahip Fe-katkılı Al_2O_3 seramiklerin üretimi ve CCVD yöntemi ile karbon nanotüp sentezinde altlık olarak kullanılmasının şematik olarak gösterimi.....	86
7.31. Yönlendirilmiş mikroyapıya sahip 10Fe5PL1LP ve 10Fe5PL5LP numunelerinin sırasıyla (a), (b) yüzey morfolojileri ve (c), (d) CCVD sonrası bu numunelerin ikincil elektron SEM görüntüleri.....	87
7.32. $1400^{\circ}C$ 'de 2 saat sinterlenen numunede Fe-katkılı Al_2O_3 matrisi içerisindeki $\alpha-Al_2O_3$ plakaları üzerinde büyüyen karbon nanotüplerin ikincil elektron SEM görüntüleri.....	89
7.33. $1600^{\circ}C$ 'de 2 saat sinterlenen numunede Fe-katkılı Al_2O_3 matrisi içerisindeki $\alpha-Al_2O_3$ plakaları üzerinde büyüyen karbon nanotüplerin ikincil elektron SEM görüntüleri.....	90

TABLolar DİZİNİ

3.1. Karbon Nanotüplerin Özelliklerinin Diğer Malzemeler ile Karşılaştırılması	11
7.1. Homojen çöktürme ile üretilen Fe-katkılı Al ₂ O ₃ tozlarının ve bu tozlardan üretilen CNT-Fe-Al ₂ O ₃ nanokompozit tozlarının karbon miktarı ve yüzey alanı sonuçları	47
7.2. Yanma sentezi ile üretilen Fe-katkılı Al ₂ O ₃ tozlarının ve bu tozlardan üretilen CNT-Fe-Al ₂ O ₃ nanokompozit tozlarının karbon miktarı ve yüzey alanı sonuçları.....	49

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Benzersiz elektronik ve mekanik özellikleri [1] nedeniyle nanoteknoloji alanında önemli bir yere sahip olan karbon nanotüpler (CNT), entegre devrelerin alan etki transistörleri, sensörler, süperkapasitörler ve kompozit malzemeler gibi birçok uygulama alanı için gelecek vaat eden bileşenlerdir [2]. Bu uygulamalarda çoğunlukla tek duvarlı nanotüpler tercih edilmektedir. Bunun nedeni tek duvarlı nanotüplerin çok duvarlı nanotüplere kıyasla daha az hata içermeleri ve bu nedenle daha mukavemetli ve daha iletken olmalarıdır. Ancak CNT'lerin (özellikle tek duvarlı nanotüpler) mevcut üretim yöntemleri ile yığın oluşturmaksızın tek tek, düzenli dizilmiş ve uniform (hepsi benzer şekilde olan) olarak düşük maliyetle endüstriyel boyutta sentezlenmelerinin mümkün olmaması başta elektronik uygulamaları olmak üzere karbon nanotüplerin birçok alandaki kullanımını sınırlandırır.

Bu çalışmada, mikroyapıları kontrol edilerek farklı yönlenme derecelerine sahip çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 seramik altlıkların 'Yönlendirilmiş Çekirdekli Kontrollü Tane Büyümesi' yöntemi ile üretilmesi ve bu altlıklar üzerinde karbon nanotüp büyütme çalışmaları yapılarak altlıkların yönlenme dereceleri ile karbon nanotüp büyüme prosesi arasındaki ilişki üzerine bir anlayış geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda öncelikle katı çözelti formunda üretilen Fe-katkılı Al_2O_3 tozlarının karbon nanotüp üretiminde kullanılabilmesi için gerekli parametreleri sağlayacak şekilde sentezlenmeleri gerekmektedir. Peigney ve ark. [3] tarafından geliştirilen, $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozlarının seçici olarak indirgenmesi esasına dayanan katalitik bir yöntem ile CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit toz üretim çalışmaları; $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozlarının yüksek miktarda ve kaliteli karbon nanotüp elde edilebilmesi için gerekli kritik parametreleri sağlayacak şekilde üretilmesi gerektiğini göstermiştir. Buna göre, CNT üretiminde kullanılacak Fe-katkılı Al_2O_3 tozlarının çok yüksek bir yüzey alanına sahip olması [4] ve kararlı α -formunda tek fazlı olarak kristalleşmesi gerekir [5,6]. Bu parametreler tozun sentezlendiği yöntemle bağlıdır. Fe-katkılı Al_2O_3 tozlarının sentezinde kullanılmış olan koloidal sol-jel [7-11] ve sıvı aerosollerin hidrolizi [12] gibi pek çok yöntem, stokiyometri

ve homojenite kontrolü problemleri [7,10,11], uzun proses süreleri [7-11] ve düşük toz verimi [10] gibi sınırlamalar nedeniyle, CNT sentezinde başlangıç hammaddesi olarak kullanılacak olan tozların sentezi için elverişli değildir. CNT-Fe-Al₂O₃ nanokompozit tozlarının sentezinde kullanılan tozlar çoğunlukla oksalat yöntemi [3] ile üretilmiştir. Ancak bu yöntemle sentezlenen tozlardan üretilen nanokompozit tozlarında oluşan karbon fiber miktarı fazladır. Cordier ve ark. [13] kolay, hızlı ve ekonomik bir yöntem olan yanma sentezi ile ürettikleri amorf ve yarı kararlı tozları kalsine ederek tek fazlı α -Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ tozlarını elde etmişlerdir. Bununla birlikte, bu tozların CNT üretiminde kullanılabilmesi için yüzey alanını artırmak amacıyla öğütme işlemine tabi tutulması gerekir.

Bu çalışmada, Fe-katkılı Al₂O₃ tozlarının sentezi daha önce α -Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O₃ üretimi için denenmemiş bir yöntem olan homojen çöktürme ve Cordier ve ark. [13] tarafından geliştirilen yanma sentezi yöntemleri ile gerçekleştirilmiş ve bu iki yöntemin CNT sentezindeki etkinlikleri karşılaştırılmıştır.

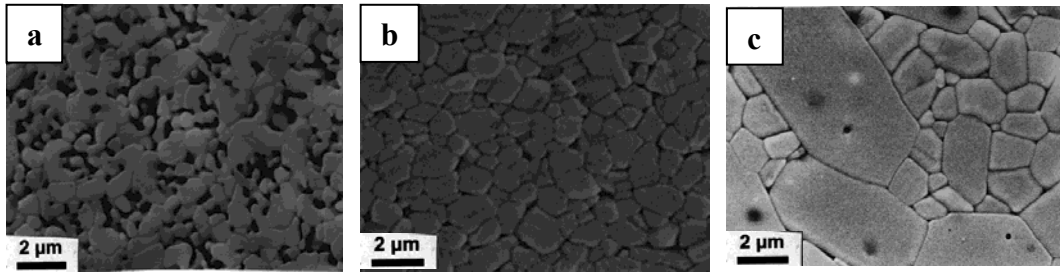
2. Fe-KATKILI ALÜMİNA SERAMİKLERİ

Alümina (Al_2O_3), yüksek sürünme mukavemeti, kimyasal olarak inert olması, yüksek elektriksel direnci, yüksek ısı iletkenliği ve yüksek sıcaklık korozyon direnci gibi özellikleri nedeniyle yapısal ve elektriksel uygulamalarda yaygın bir kullanım alanına sahip olan teknolojik olarak önemli bir malzemedir [14].

Alüminanın kararlı tek formu $\alpha-Al_2O_3$ (korund)'dur. Alüminanın α - formuna dönüşümü bir yeniden yapılanma prosesidir ve $1200^\circ C$ gibi yüksek sıcaklıklar gerektirir [15]. Bu ısı işlem malzemede tane büyümesine ve hızlı sinterlemeye neden olur. Bunun sonucunda birbirine bağlı çok sayıda poroziteden oluşan 'vermicular yapısı' olarak bilinen bir mikroyapı oluşur. Bu durumda poroziteleri elimine ederek yüksek yoğunluklara ulaşabilmek için en az $1600^\circ C$ gibi yüksek bir sinterleme sıcaklığı gerekir. Bu tür bir mikroyapının önlenmesi için $\alpha-Al_2O_3$ dönüşüm sıcaklığının düşürülmesi gerekir. Bu, termodinamik olarak kararlı faz olan α -formu ile aynı yapıdaki çekirdek partiküllerinin ilavesi ile sağlanabilir [16,17]. Bu açıdan $\alpha-Fe_2O_3$ (hematite) uygun bir çekirdek malzemesidir [7,8]. Fe_2O_3 ilavesi yapıda tercihli çekirdekleşme bölgeleri oluşturarak çekirdekleşme için gerekli aktivasyon bariyerini düşürür ve kararlı $\alpha-Al_2O_3$ oluşumunu kolaylaştırır. Tartaj ve Tartaj [18] yaptıkları çalışmada, su-yağ mikroemülsiyon nano-damlaları içerisinde hapsedilen demir ve alüminyum nitrat sulu çözeltilerinin hidrolizi ile elde ettikleri Fe-katkılı Al_2O_3 tozlarında Fe_2O_3 ilavesinin alüminanın faz dönüşümüne olan etkisini incelemiş ve ağırlıkça %16 Fe_2O_3 ilavesinin alüminanın θ formundan α - formuna dönüşüm sıcaklığını $1208^\circ C$ 'den $935^\circ C$ 'ye düşürdüğünü görmüşlerdir. Bye ve Simpkin [19], seyreltik Fe^{+3} ilavesinin alüminanın $\gamma - \alpha$ dönüşümü üzerine olan etkisini araştırmış ve ağırlıkça %2–5 oranında Fe ilavesinin $\alpha-Al_2O_3$ 'e dönüşüm hızını önemli ölçüde arttırdığını göstermişlerdir.

2.1. Fe-Katkılı Al₂O₃ Seramiklerinin Mikroyapı Gelişimi ve Sinterleme Davranışı

Geçiş alüminalarında mikroyapı gelişimi θ - α dönüşümü ile kontrol edilir. Tartaj ve Tartaj [18], ağırlıkça % 0, % 4 ve % 8 Fe₂O₃ içeren numunelerde mikroyapı gelişimini inceledikleri çalışmalarında öncelikle, Fe₂O₃ içermeyen numuneyi 1200°C’de 2 saat, % 4 Fe₂O₃ içeren numuneyi 1000°C’de 2 saat ve % 8 Fe₂O₃ içeren numuneyi de 950°C’de 2 saat bekleterek α -formuna dönüşümü sağlamışlar ve daha sonra bu numuneleri 1400°C’de sinterlemişlerdir. Bu numunelere ait mikroyapı görüntüleri Şekil 2.1’de görülmektedir. Tartaj ve Tartaj’nın ısı işlem sıcaklığını 1400°C olarak belirlemelerinin sebebi, bu sıcaklıkta Fe miktarının mikroyapı üzerine olan etkisinin açıkça görülebilmesidir [18]. Fe₂O₃ içermeyen numunenin sinterleme sonrası mikroyapısı, α -Al₂O₃’ün yüksek poroziteli (%85 teorik yoğunluk) karakteristik vermicular yapısını göstermektedir (Şekil 2.1 (a)). Buna karşılık %4 Fe₂O₃ içeren numunede eşeksneli tanelerden oluşan uniform (hepsi benzer şekilde olan) ve %99 teorik yoğunluğa sahip bir mikroyapı elde edilmiştir (Şekil 2.1 (b)). %8 Fe₂O₃ içeren numunede de %99 teorik yoğunluğa ulaşılmış fakat küçük tanelerden oluşan matris içerisinde anizotropik olarak büyümüş daha büyük tanelerin bulunduğu ‘bimodal’ bir mikroyapı oluşmuştur (Şekil 2.1 (c)) [18].



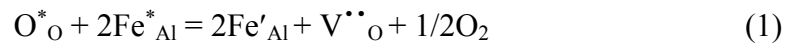
Şekil. 2.1. (a) Ağırlıkça %0 (b) ağırlıkça %4 ve (c) ağırlıkça %8 Fe₂O₃ içeren Al₂O₃ numunelerinin 1400°C’de sinterlenmeleri sonucu oluşan mikroyapıların SEM görüntüleri [18]

Fe₂O₃ katkılı Al₂O₃’te anizotropik tane büyümesi mekanizmasının anlaşılabilmesi için tane sınırı kimyasının bilinmesi gerekmektedir. Dufek ve ark.

[20] %3 hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) içeren yüksek saflıktaki alüminada Fe^{+3} 'ün yapıdan ayrışması için bir tercih olmadığını, Sabol [21] da aynı özellikteki numunelerde tane içerisinde, tane sınırlarında ve üçlü noktalarda Fe konsantrasyonu bakımından önemli farklılıkların bulunmadığını ve tane sınırlarında ikincil bir fazın görülmediğini bildirmişlerdir.

Fe^{+3} iyonları indirgeyici bir atmosferde Fe^{+2} 'ye indirgenme eğilimindedir [22]. Yapılan çalışmalar Al_2O_3 'e belli bir miktarın üzerinde ilave edilen Fe_2O_3 'ün yüksek sıcaklıklarda aşırı ve anizotropik tane büyümesine neden olduğunu [23,24] ve bu durumun Fe^{+3} 'ün indirgenmesi ile oluşan Fe^{+2} katyonlarından kaynaklandığını göstermiştir. İndirgenme esnasında Fe-katkılı Al_2O_3 öncelikle FeAl_2O_4 ve Al_2O_3 'e indirgenir [25]. Oluşan FeAl_2O_4 fazı tane sınırlarına yerleşir ve tane sınırı difüzyonunu artırarak hızlı bir tane büyümesi sağlar. Fe^{+2} miktarını artırarak anizotropik tane büyümesi elde etmek için inert bir atmosferde ve 1650°C gibi yüksek sıcaklıklarda sinterleme yapılabilir. Oksijenin kısmi basıncının 10^{-11} atmosferden düşük olması durumunda ise FeAl_2O_4 , metalik Fe'e indirgenir. Fe_2O_3 'ün hava ortamında da 1388°C 'den itibaren oksijen kaybettiği bildirilmiştir [26].

Yüksek sıcaklıklarda Fe^{+3} 'ün bir kısmının Fe^{+2} 'ye indirgenmesi sonucu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ latisinde elektriksel nötrülüğün korunması amacıyla oksijen boşlukları oluşur. Bu durum hata kimyasında 'Kröger-Vink' rakamları ve işaretler sistemine göre yazılan eşitliklerle ifade edilir [27]. Al_2O_3 yapısında Schottky hataları çoğunlukta ise Eşitlik 1'deki reaksiyon meydana gelir [14, 28]:



O^*_O = oksijen bölgesindeki (site) oksijen iyonu,

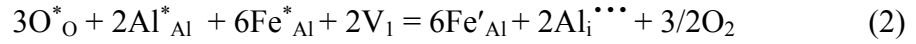
Fe^*_Al = Al bölgesindeki Fe^{+3}

Fe'_Al = Al bölgesindeki fazlardan 1 elektronlu Fe^{+2}

$\text{V}^{\bullet\bullet}_\text{O}$ = iki elektron boşluğuna sahip oksijen boşluğu

O_2 = oksijen gazı

Al_2O_3 yapısında Frenkel hatalarının baskın olması durumunda ise Eşitlik 2'deki reaksiyon meydana gelir:



Al_i^{***} = üç elektron boşluğuna sahip Al arayer iyonu

Al_2O_3 'te hangi hataların baskın olduğu hala kesin olmamakla birlikte, Eşitlik 1 ve Eşitlik 2'nin her ikisi de Fe^{+3} 'ün Fe^{+2} 'ye indirgenmesi sonucu oksijen gazı açığa çıktığını göstermektedir. Bu da tane sınırı difüzyonunu artırarak aşırı tane büyümesine neden olur.

Fe-katkılı Al_2O_3 seramiklerinde sinterleme sıcaklığı ve süresi, sinterleme atmosferi ve Fe_2O_3 miktarı kontrol edilerek farklı mikroyapılar elde etmek mümkündür. Bu şekilde bir mikroyapı kontrolü, özel kullanımlar için malzeme tasarımı ve yeni bir 'tok seramik malzeme' sınıfının geliştirilmesi açılarından yararlı olabilir.

2.2. Fe-Katkılı Al_2O_3 'ün Uygulama Alanları

Alüminaya α - Fe_2O_3 ilavesi çoğunlukla, Bölüm 2 ve 2.1'de anlatıldığı gibi, kararlı α - fazına dönüşüm sıcaklığını düşürerek daha düşük sıcaklıklarda daha yoğun bir mikroyapı elde etmek için yapılır.

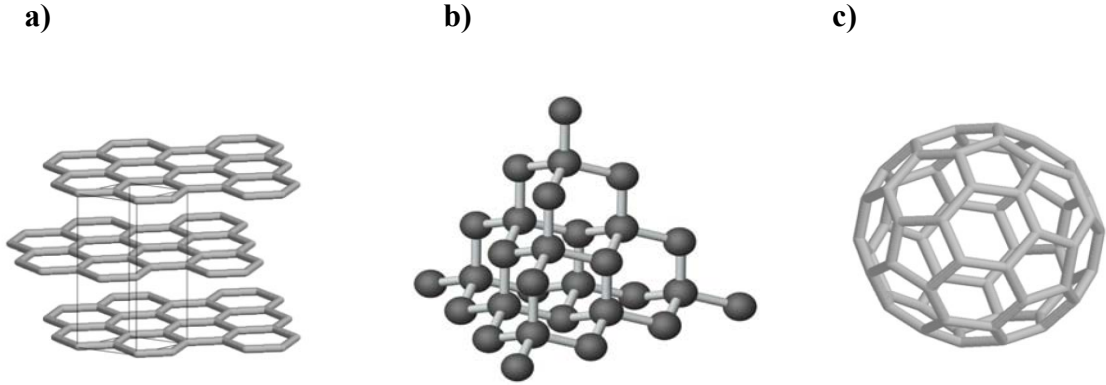
Fe_2O_3 içeren alümina malzemeler ayrıca, heterojen katalizörler alanında ilgi görmekte, katalitik uygulamalarda, nanokompozitlerde ve kaplamalarda kullanılmaktadır. NO'nun hidrokarbonlarla seçici indirgenmesinde [29] ya da SO_2 'nin elementel sülfüre seçici hidrojenasyonu [30] gibi özel kataliz uygulamalarında katalitik aktiviteyi artırmak için Al_2O_3 matris içinde ve tanelerin yüzeyinde küçük Fe_2O_3 partikülleri oluşturmak gerekir. Partikül boyutu, kullanılan destek malzemeye ve toz hazırlama yöntemine bağlıdır.

Fe-katkılı Al_2O_3 malzemelerin bir başka uygulama alanı da karbon nanotüp (CNT) sentezi için başlangıç hammaddesi olarak kullanılmalarıdır. Bu yöntem ile içerisinde CNT'lerin çok homojen olarak dağıldığı oksit-matris kompozitleri hazırlanabilir [3].

3. KARBON NANOTÜPLER

Karbon, yapabildiği bileşiklerin sayısı ve çeşitliliği yönünden, diğer elementlerden tamamen farklı, özgün bir yapıdadır. Şimdiye dek karbonun yarım milyonun üzerinde farklı bileşiği ayrılmış ve tanımlanmıştır [31].

Karbon elementi kendisi ve diğer elementler ile 3 farklı şekilde hibritleşme ile birleşebilir. Karbonun en düşük enerji seviyesindeki elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir ve sp , sp^2 ve sp^3 hibrit bağlarını oluşturabilir. Grafit, elmas ve fulleren karbonun allotroplarıdır (Şekil 3.1).

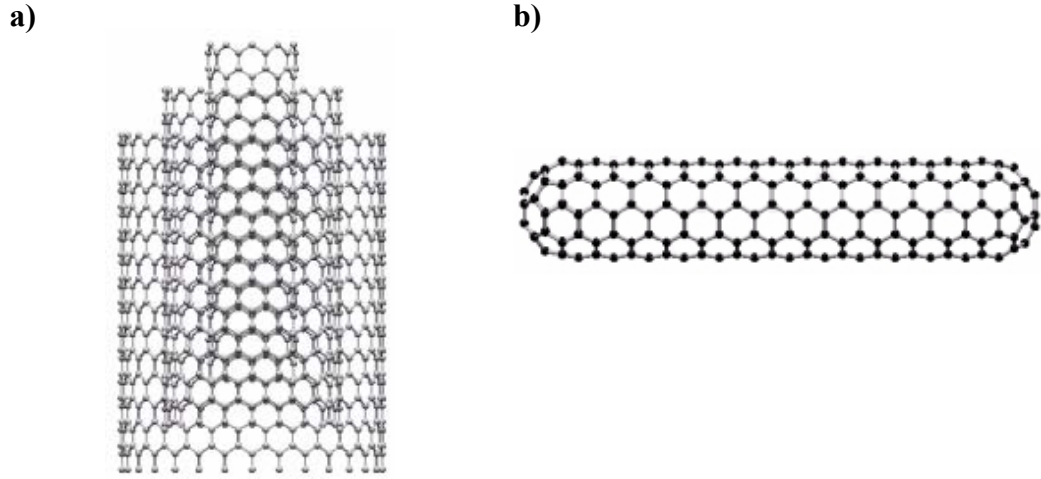


Şekil 3.1. Karbonun allotropları (a) grafit, (b) elmas ve (c) fulleren [32]

Bir grafit katmanında (grafin) her bir karbon atomu diğer 3 karbon atomuna sp^2 hibritleşmesi ile bağlanır. Grafit tabakaları da iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanır (Şekil 3.1 (a)). Çok kararlı, güçlü ve esnek bir yapıda olan her bir grafin katmanı kendi başına da kararlılığını koruyabildiğinden, komşu katmanlara çok zayıf bağlarla bağlanır. Bu nedenle tabakalar birbiri üzerinde kolayca kayabilirler. Grafitin iyi bir yağlayıcı olma özelliği buradan kaynaklanmaktadır. Elmasta ise bir karbon atomu diğer 4 karbon atomuna sp^3 hibritleşmesi yaparak bağlanır (Şekil 3.1 (b)). Karbon atomları arasındaki bu bağların çok kuvvetli olması nedeniyle elmas çok sert ve kararlı bir yapıya sahiptir ve ısı iletkenliği çok yüksektir [33].

Son yıllarda gerçekleşen önemli gelişmeler ile birlikte karbonun önemi daha da artmıştır. Bu gelişmelerin en önemlisi 1985 yılında Kroto ve ark. [34]

tarafından 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki “buckminster fullerene” molekülünün keşfidir (Şekil 3.1 (c)). 1 nm büyüklüğündeki bu moleküller çelikten daha güçlü, plastikten daha hafiftir ve ısı ve elektriği iletir. Diğer bir önemli gelişme de 1991 yılında Japon bilim adamı Sumio Iijima [35] tarafından fulleren molekülünün esnetilmiş bir şekli olan ve fullerenlerden daha üstün özellikler gösteren çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWNT) keşfedilmesidir (Şekil 3.2 (a)). Tek duvarlı nanotüpler (SWNT) ise 1993 yılında üretilmiştir (Şekil 3.2 (b)) [36]. SWNT’lerin çapları 1-5 nm arasında değişirken, MWNT’lerin dış çapları genellikle $\geq 30-40$ nm ve duvarlar arasındaki mesafe de 0,34 nm’dir.

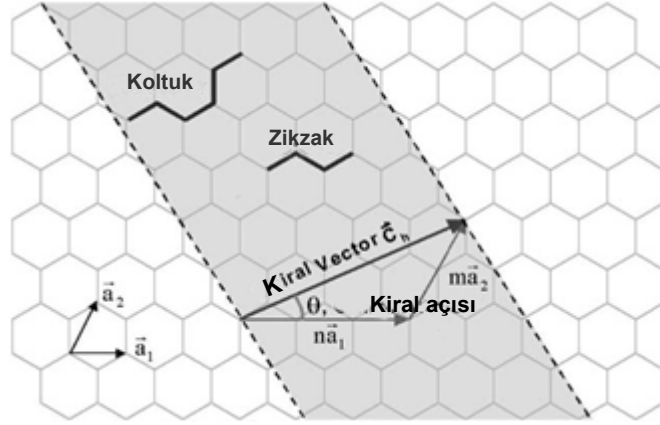


Şekil 3.2. (a) Çok duvarlı nanotüp (MWNT) ve (b) tek duvarlı nanotüp (SWNT) [37]

3.1. Karbon Nanotüplerin Yapısı

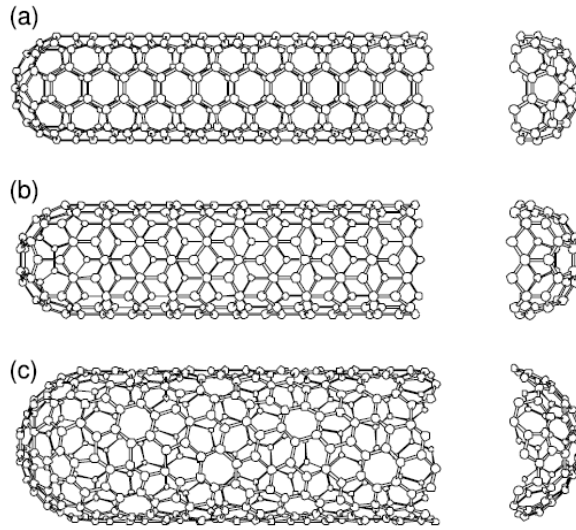
Karbon nanotüpler bir kristalin grafit tabakasının (grafin) silindir şeklinde kesiksiz olarak sarılmış şeklidir. Nanotüplerin atomik yapısı, silindir oluşturma biçimlerini belirleyen kiral (chiral) vektörü (Ch) ve kiral açısı (θ) ile tanımlanır (Şekil 3.3) [1,37]. Kiral vektörünü (n,m) tamsayıları belirler ve Eşitlik 3.1’deki gibi tanımlanır.

$$\text{Ch} = na_1 + ma_2 \quad (1)$$



Şekil 3.3. Hekzagonal grafit tabakasının silindir haline gelerek nanotüp oluşturmasının şematik olarak gösterimi [38]

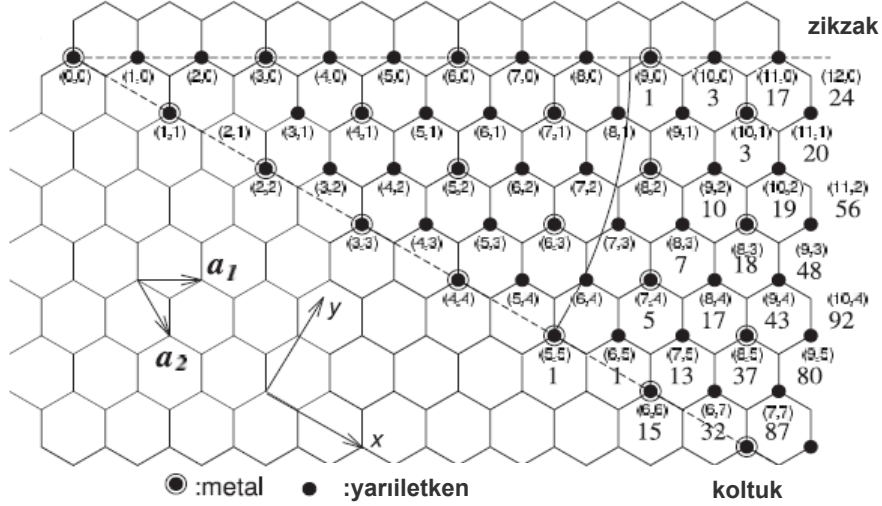
Bir grafit tabakasının silindir şeklinde sarılması ile 3 farklı nanotüp yapısı elde edilebilir (Şekil 3.4). Kiral açısı (θ) tüpün kıvrılma miktarını belirler. $\theta = 0$ ve 30° değerleri için sırasıyla ‘zikzak’ ve ‘koltuk (armchair)’ nanotüpleri elde edilir. Kiral nanotüpler için ise $0 < \theta < 30^\circ$ ’dir.



Şekil 3. 4. Tek duvarlı nanotüplerin yapısı: (a) koltuk, (b) zikzak ve (c) kiral [39]

CNT’lerin oluşum şekli (kiralitesi) malzeme özellikleri ve özellikle de elektronik özellikler üzerinde çok etkilidir. Grafit yarıiletken bir malzemedir ancak CNT’ler (n,m) değerlerine ve çaplarına bağlı olarak farklı elektronik özellikler gösterirler. $n-m=3q$, ($q=0,1,2,\dots$) olduğunda karbon nanotüpler metalik özellik gösterirken; $n-m=3q \pm 1$, ($q=0,1,2,\dots$) olduğunda nanotüpler yarıiletkendir.

Zikzak yapıdaki (n,0) tüpleri yarıiletken özellik gösterirken, (n,n) tüpleri koltuk yapısındadır ve iletken özellik gösterir. Diğer bütün (n,m) vektörleri kiral nanotüplere karşılık gelir ve yarıiletken karakterdedir (Şekil 3.5) [37].



iletkenliklerinin çok yüksek, elmasın ısı iletkenliğinin yaklaşık 2 katı (tüp çapına bağlı olarak), olduğu öngörülmüştür [45]. Elektrik akımı taşıma kapasiteleri (1 giga amper/cm²) bakır tellerden 1000 kat daha fazladır [43] ve vakum altında 2800°C'ye kadar kararlılıklarını koruyabilirler.

Üstün mekanik, elektriksel ve ısı özelliklerinin dışında nanotüpler ayrıca çok yüksek aspekt (uzunluk/çap) oranına (≥ 1000) ve yüksek yüzey alanına sahiptir [45]. Tablo 3.1'de CNT'lerin özellikleri diğer malzemelerle karşılaştırmalı olarak özet halinde gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Karbon Nanotüplerin Özelliklerinin Diğer Malzemeler ile Karşılaştırılması [46]

	Elastisite Modülü	Gerilme Mukavemeti (GPa)	Uzunluk/Çap Oranı	Yoğunluk (g/cm ³)	σ (S/cm)	χ (W/m.K)
SWNT	~ 1 TPa	13 - 52	≥ 1000	1.33	(Demet) 3×10^4	1750 - 5800
MWNT	~ 0.5–1.2 TPa	11-63	≥ 1000	2	10^5	> 3000
Karbon Fiber	800 GPa' a kadar	3.5	~ 200 - 1000	1.75	500 – 2×10^4	2000
Çelik	210 GPa	1.3	< 100	7.8	5.8×10^4	54
Kevlar	60 GPa	3.6	< 100	1.44	düşük	0.04

σ = elektriksel iletkenlik, χ = ısı iletkenlik

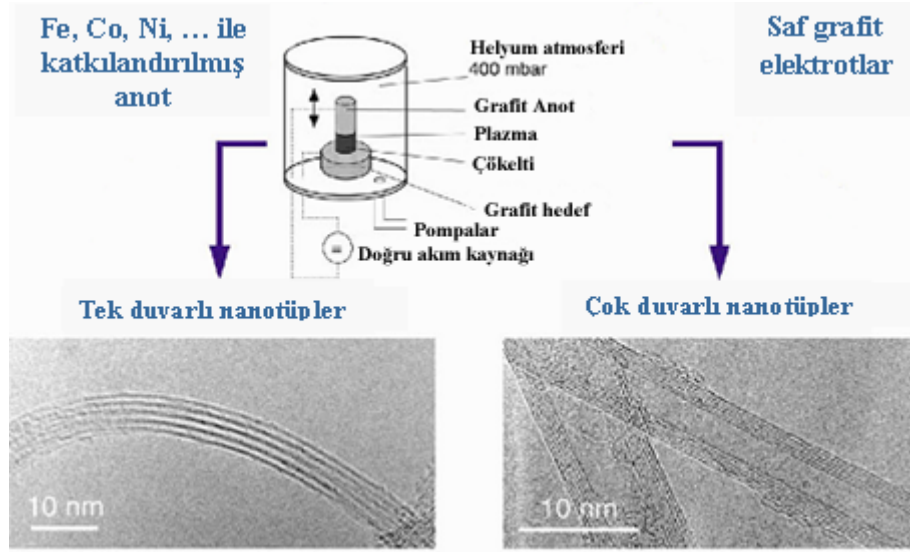
3.3. Karbon Nanotüp Üretim Yöntemleri

Tek duvarlı ve çok duvarlı nanotüp üretiminde çeşitli teknikler kullanılmaktadır. En çok kullanılan yöntemler, ark-deşarj [47], lazer aşındırma [48] ve kimyasal buharla biriktirme (CVD)'dir [49]. CVD, endüstriyel boyutta ve yüksek saflıkta CNT üretimi için en uygun yöntemdir.

3.3.1. Ark-deşarj yöntemi

CNT'ler ilk olarak ark-deşarj yöntemi ile üretilmiştir [35]. Başlangıçta fulleren üretimi için kullanılan ark-deşarj yöntemi, en kolay CNT üretim metodudur.

Bu yöntem ile hem çok duvarlı (MWNT), hem de tek duvarlı (SWNT) nanotüp sentezi mümkündür. MWNT sentezi için metal katalizörlerin kullanılması gerekli değilken, SWNT üretebilmek için katalizörlere ihtiyaç vardır. Karbon nanotüpler, iki karbon elektrodu (katalizörlü ya da katalizörsüz) arasındaki bir ark boşaltımı ile anodun buharlaşması sonucu kurum halinde oluşur ve katotta toplanır (Şekil 3.6).



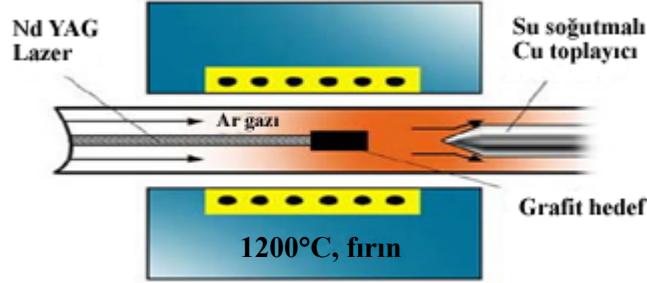
Şekil 3.6. Karbon nanotüp üretiminde kullanılan ark-deşarj ünitesinin şematik olarak gösterimi [50]

Bu yöntemle üretilen nanotüpler önemli miktarda safsızlık (amorf karbon fulleren ve nanopartikül gibi) içerdiğinden sentez sonrasında saflaştırma işlemi uygulamak gerekir ve bu işlem sonrasında elde edilen ürün miktarı çok düşüktür [51].

3.3.2. Lazer aşındırma yöntemi

Guo ve ark. [48], 1995 yılında lazerle buharlaştırma metodu ile SWNT sentezlediklerini bildirmişlerdir. Bu yöntemde bir lazer, 1200°C'ye ısıtılmış bir elektrik fırınına yerleştirilmiş bir grafit hedefi buharlaştırır. Oluşan CNT'ler, argon gazı (~500 torr) ile yüksek sıcaklık bölgesinden fırının dışındaki su ile soğutulmuş bakır toplayıcıya doğru iletilir (Şekil 3.7). Grafitin tek duvarlı

nanotüplere dönüşümünün %70–90 gibi yüksek verimlerle gerçekleştiği bildirilmiştir [52].



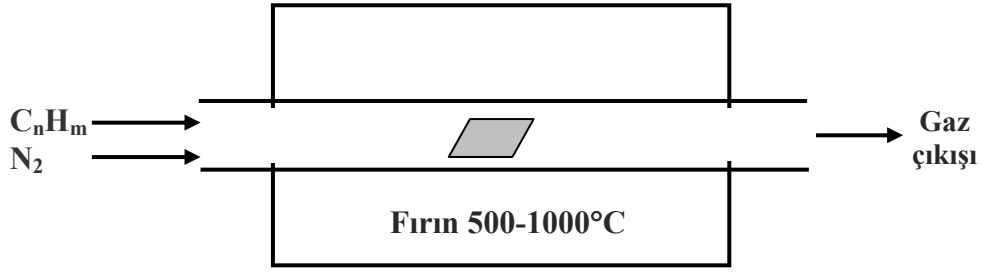
Şekil 3.7. Lazer aşındırma ünitesinin şematik olarak gösterimi [50]

Bu yöntemle yüksek kalitede SWNT üretimi ve tüp çaplarının kontrolü mümkündür. Katalizör kullanılmadığında çok duvarlı nanotüpler elde edilebilir. Ortalama nanotüp çapı ve çap dağılımı, sentezleme sıcaklığı ve katalizör kompozisyonu değiştirilerek kontrol edilebilir. Ancak bu yöntem pahalı lazerler gerektirdiği için maliyeti yüksektir ve endüstriyel boyutta üretim için uygun değildir.

3.3.3. Kimyasal buharla biriktirme

Kimyasal buharla biriktirme (CVD) yöntemi başlangıçta karbon nanofiberler ve çok duvarlı nanotüpler ile sınırlı olmakla birlikte, kimyasal buharla biriktirme (CCVD) yöntemi ile tek duvarlı nanotüplerin de sentezlenebildiğini gösteren çalışmalar yapılmıştır [53].

Ark-deşarj ve lazer aşındırma yöntemlerine göre daha düşük sıcaklıklar gerektirir. Bu yöntem, hidrokarbonların ya da karbon monoksitin katalizör partikülleri üzerinde katalitik olarak ayrışması esasına dayanır (Şekil 3.8) ve endüstriyel boyutta ve düşük maliyetle CNT sentezi için en uygun yöntemdir.



Şekil 3.8. CVD ünitesinin şematik olarak gösterimi

CCVD yöntemi ile CNT sentezi, CVD teknikleri ile çok benzerdir. CCVD prosesi birkaç aşamadan oluşur. İlk aşama, reaksiyon sıcaklığında metal nanopartiküllerini oluşturacak olan katalizörün hazırlanmasıdır. Hazırlanan katalizör daha sonra metal nanopartikülleri elde etmek amacıyla bir fırına yerleştirilerek bir indirgenme işlemine tabi tutulur. Hidrokarbon gazı (ya da CO) oluşan bu metal nanopartiküller üzerinde katalitik olarak ayrışır. CNT üretiminde kullanılan katalizörler Fe, Ni ve Co gibi geçiş metalleridir. Katalizör CCVD prosesinin en önemli parametresidir. Bu nedenle, katalizör hazırlama yönteminin seçimi büyük önem taşır. En önemli nokta bu partiküllerin, karbon kaynağının katalitik olarak ayrışması başlayana kadar nanoboyutlarını koruyabilmesidir. Nanopartikülleri mümkün olduğunca küçük boyutlarda tutmak için farklı yollar önerilmiştir. Bunlar, mümkün olduğunca düşük sıcaklıklarda çalışmak, hızlı ısı çevrimler ya da nanopartiküllerin yüksek sıcaklıklarda proses esnasında (in-situ olarak) oluşturulmasıdır [54].

3.4. Karbon Nanotüp Büyütme Mekanizmaları

Nanotüp büyütme mekanizmaları hala tam olarak anlaşılammış olmakla birlikte, geçirimli elektron mikroskobu incelemelerine dayanarak CNT büyütme mekanizmaları üzerine teoriler geliştirilmiştir.

Nanotüp büyütme mekanizması hangi sentezleme metodunun kullanıldığına bağlı olarak farklılık gösterebilir. Ark-deşarj ve lazer aşındırma metotlarında çok duvarlı nanotüpler kimyasal buharla biriktirme (CVD) yöntemindekinin aksine metal bir katalizör olmaksızın büyütülebilir. Buna karşın,

tek duvarlı nanotüplerin büyütülebilmesi için her 3 metotta da metal katalizörlerin kullanılması gerekir.

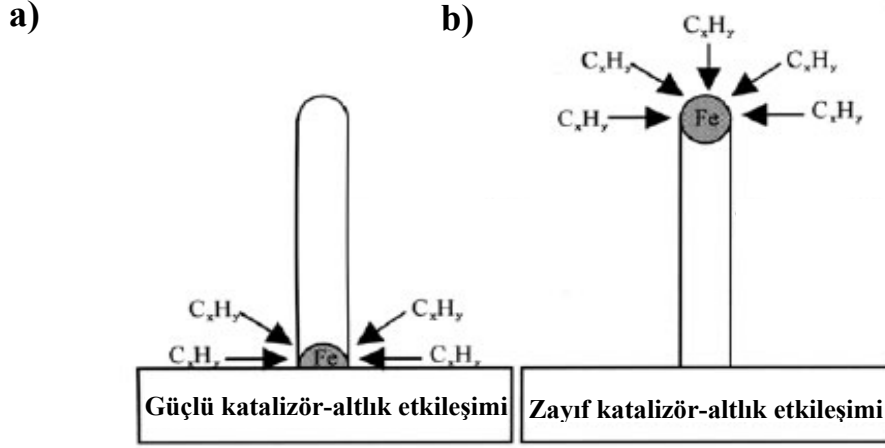
Katalizör partiküllerinin büyüme mekanizmasındaki rolü ilk defa 1972 yılında [55] karbon nanofiberlerin büyümesini açıklamak için önerilen ve pek çok kişi tarafından kabul edilmiş olan ‘buhar-sıvı-katı’ (VLS) modelinde açıklanmıştır [56]. CVD yöntemi ile CNT ve karbon nanofiber büyütülmesi arasındaki benzerlikler nedeniyle, CNT büyütme mekanizması Wagner ve Ellis [57] tarafından geliştirilen VLS teorisinden yararlanılarak açıklanabilir. Bu modele göre, grafitin buharlaşması ya da karbonca zengin gazların (CO, hidrokarbonlar) ayrışması ile açığa çıkan karbon, sıvı-metal partikülün içine difüz eder ve metal-karbür karbonca aşırı doyumluk seviyesine ulaşmaya kadar çözünür [58,59]. Aşırı doyumluk seviyesine ulaşıldıktan sonra karbon katalizör yüzeyinde çökler ve karbon nanofiberleri oluşturur. Karbonun, katalizör nanopartikülü içerisindeki difüzyonu için gerekli olan itici gücün hidrokarbonların ekzotermik olarak ayrışması ve endotermik olarak çökmesi sonucu oluşan sıcaklık farkı [60] ya da konsantrasyon farkı [61] olduğu düşünülmektedir.

VLS modeli, CNT büyümesi ile ilgili olarak genel bir açıklama sağlar ancak, CNT’lerin oluşum geometrilerinin ve çaplarının neye göre belirlendiği konusunda detaylı bilgi vermez. CNT büyütme mekanizmasının tam olarak anlaşılabilmesi, nanotüplerin seçmeli olarak belli geometriye ve çapa sahip olacak şekilde üretimini engellemektedir. Bu nedenle, CNT’lerin büyümesini açıklamak için farklı mekanizmalara ihtiyaç duyulmuştur.

CNT’lerin katalitik olarak büyümesinde, VLS modelinde olduğu gibi metal partikülün akışkan doğası değil, geçiş metalinin 3d elektronları ile π karbon elektronları arasındaki kimyasal etkileşimler dikkate alınmalıdır. Co, Ni, Fe gibi geçiş metalleri ve alaşımları uzun ve kaliteli karbon nanotüp üretiminde çok önemli bir rol oynamaktadır.

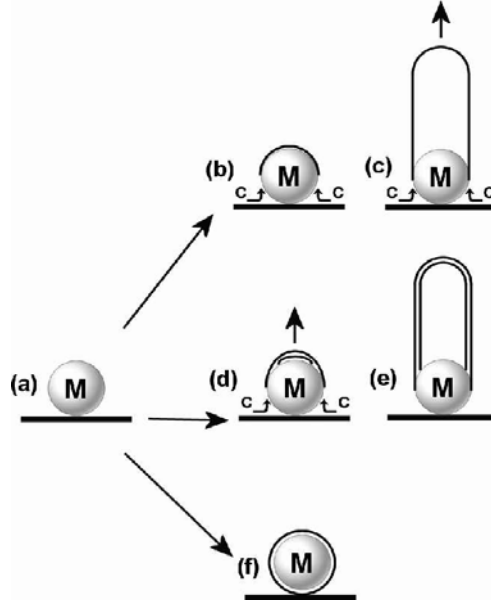
Büyüme mekanizmasını metal-altlık etkileşimi belirler. Bu etkileşim zayıf olduğunda, metal nanopartikülü büyüyen karbon nanotüp tarafından altlıktan ayrılır ve karbon nanotüp büyümesine yardımcı olmaya nanotüpün ucundan devam eder (‘tip growth’ mekanizması). Altlık-katalizör etkileşimi güçlü

olduğunda ise katalizör altlıktan ayrılmaz ('tip growth' (tabandan büyüme) mekanizması). Bu büyüme mekanizmaları Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Karbon nanotüp büyüme mekanizmaları (a) 'tip-growth' mekanizması (b) 'base-growth' mekanizması [62]

Nanopartiküller çok yüksek yüzey enerjisine sahiptirler. CVD prosesi esnasındaki fazla karbon, metal nanopartikülü üzerinde, kenarları metale çok güçlü bir şekilde kimyasal olarak bağlanan bir grafin yarıküreni oluşturur. Grafinin bazal düzlemlerinin yüzey enerjisi çok düşük olduğundan, toplam yüzey enerjisi azalır. Bu, Dai ve ark. [49] tarafından önerilen bir 'base growth (tabandan büyüme)' mekanizması olan Yarmulke mekanizmasıdır. Kısmen karbon kaplı olan partikül üzerinde oluşan yarı-fulleren yüzeyden ayrılır ve kenarlarına karbon atomları ilave olmaya devam eder. Bu şekilde, içi boş nanotüpler oluşur (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Yarmulke mekanizmasının şematik olarak gösterimi [63]

Yarmulke mekanizması ile çok duvarlı nanotüp oluşumunda ilk oluşan duvar dış duvardır. Bu nedenle, dış duvarın çapı katalizör nanopartikülün çapı kadardır. Başlangıçta grafitik tabakaların hepsi nanopartikül üzerinde istiflenir. Nanopartikül içerisindeki karbon konsantrasyonu kritik değeri aştığında bütün duvarlar eş zamanlı olarak büyür. Bu durumda, katalizör partikülünün çapı önemli rol oynar. Çünkü daha büyük bir partikülün aşırı doygunluğa ulaşması için daha fazla karbona gerek duyulur. Bu da, öncelikle CNT büyümesini geciktirir, ikinci olarak ta daha fazla duvar sayısına sahip nanotüplerin oluşmasına neden olur. CNT büyütme prosesi esnasında doygunluğa ulaşmamış olan bir partikülün etrafı soğuma esnasında grafitik bir tabaka ile kaplanır. Bunun nedeni, azalan sıcaklıkla birlikte karbonun çözünürlüğünün azalması ve metal nanopartikülün dışına çıkmasıdır [49].

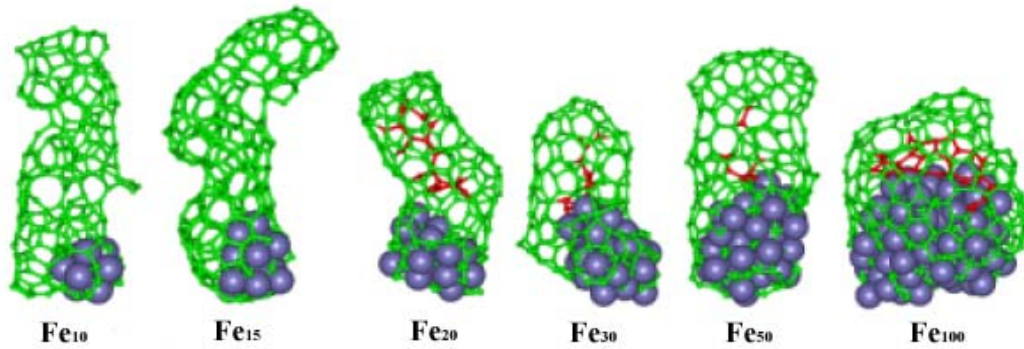
3.4.1. Karbon Nanotüp Sentezinde Katalizör Boyutunun Önemi

CNT büyütme süreci esnasında katalizör nanopartiküllerinin boyutlarının korunabilmesi çok önemlidir. Katalizör nanopartikülleri çoğunlukla bir altlık üzerinde oluşturulur. Bu durumda altlık malzemesinin seçimi katalizör-altlık uyumu açısından büyük önem taşımaktadır. Katalizör nanopartikülü ile altlık

malzemesinin etkileşmesi sonucu istenmeyen ara bileşiklerin oluşumundan kaçınılmalıdır. Katalizörlerin bir atlık üzerinde oluşturulabilmesinin yanısıra; herhangi bir atlık kullanılmadan, katalizör kaynağının ayrıştırılması ile oluşan katalizör nanopartiküllerinin taşıyıcı bir gaz ile reaktöre taşınması da mümkündür [64].

CNT'lerin çaplarını ve kalitelerini kontrol edebilmek için katalizörlerin boyutunu kontrol etmek gerekir. Son zamanlarda yapılan moleküler dinamik çalışmaları, katalize edilmiş CNT büyümesi üzerine derin bir anlayış geliştirilmesini sağlamıştır [65]. Katalizörlerin üzerinde, katalizör çaplarına benzer çaplara sahip tek duvarlı ya da çok duvarlı nanotüplerin büyüdüğü bildirilmiştir [66,67]. Deneysel çalışmalar katalitik olarak büyüyen en ince SWNT'ün çapının 0.6–0.7 nm olduğunu göstermiştir [68]. 0.4 nm çapındaki tüpleri büyütebilmek için zeolit şablon kullanmak gerekir [69]. SWNT çapının katalizör nanopartikülün çapı ile aynı olduğu varsayıldığında, 0.6–0.7 nm çapındaki tüplerin büyümesini sağlayan nanopartiküllerin ~20 tane atom içerdiği söylenebilir (Co/Ni/Fe atomlarının çapı 0.25–0.27 nm arasındadır) [65].

Şekil 3.11'deki simüle edilmiş CNT görüntüleri, 10–100 atomdan oluşan Fe nanopartikülleri üzerinde SWNT'lerin nanopartikül boyutuna bağlı olarak nasıl büyüyeceğini göstermektedir.



Şekil 3.11 Tek duvarlı nanotüp çap ve yapısının katalizör boyutuna bağlı olarak değişimi [65]

Düzgün bir yapıya sahip (hata oranı düşük) en ince SWNT'ün 20 tane atomdan oluşan ~0.6–0.7 çapındaki Fe₂₀ nanopartikülü üzerinde olduğu, bu

boyuttan daha küçük çaptaki nanopartiküllerden büyüyen nanotüplerin çaplarının daha fazla küçülmediği ve çok sayıda hata içerdikleri görülmüştür (Şekil 3.11). En az 20 tane Fe atomu içeren katalizör nanopartikülleri için, karbon atomları yapıya eklendikçe CNT çapı büyür ve bu büyüme CNT çapı katalizör çapına eşit oluncaya kadar devam eder. Bu aşamadan sonra tüpün çapı sabit kalır ve karbon atomlarının yapıya eklenmesi sonucunda SWNT'ün uzunluğu artmaya devam eder [65]. 20–100 atomdan oluşan Fe nanopartikülleri üzerinde büyüyen tek duvarlı CNT'lerin çaplarının büyüme esnasında sabit olduğu, çok az sayıda tamamlanmamış bağ içerdikleri ve yapısal hataların çok az olduğu görülmüştür. Daha küçük nanopartiküller (Fe_{10} , Fe_{15}) üzerinde büyüyen CNT'ler çok sayıda tamamlanmamış bağ içermektedir [65].

Yapısal hata oranı düşük olan ya da hatasız CNT üretimi için katalizör nanopartiküllerinin sahip olabileceği bir minimum çap değeri bulunmasının yanısıra, katalizör çaplarının bir de üst limiti vardır. Hidrokarbonların Fe, Co, Ni gibi metal nanopartiküller üzerinde katalitik olarak ayrışabilmesi ve bu nanopartiküllerin CNT büyümesi ve çekirdekleşmesi için aktif olabilmesi için çaplarının ≤ 10 nm olması gerekir.

3.4.2. Katalizörlerin Elektronik Yapısı

Katalizörün ilk görevi, hidrokarbon moleküllerini yüzeyine bağlamaktır. Metal katalizörün yüzeyine adsorbe olan hidrokarbon, elektronlarının bir kısmını katalizöre transfer ederek katalizör ile etkileşir. Genellikle, elektronlar adsorbe olan molekülün boş olan orbitallerine geri transfer edilir. Böylelikle, adsorbe olan molekülün elektronik yapısı değişir ve molekül ayrışır.

Geçiş metalleri, dolmamış d orbitallerine sahip olduğu için hidrokarbonlarla etkileşerek katalitik aktivite gösterirler. Bir metalin, bir hidrokarbon molekülünün ayrışmasını katalize edebilmesi elektronik yapısı ile bağlantılıdır. Bu durum, Fe'in hidrokarbonların ayrıştırılmasında Ni ve Co'a göre daha verimli olmasını açıklamaktadır [70].

CNT'lerin katalitik olarak büyümelerini açıklayan Yarmulke mekanizmasında (Bölüm 3.4), kenarları metal partiküle çok güçlü bir şekilde

kimyasal olarak tutunan karbon yarıküreninin olduğu düşünölmektedir [49]. Bu açıdan; karbonun değerlik elektronları ile metal katalizörün dolmamış 3d orbitalleri arasındaki etkileşimin, sadece hidrokarbonların ayrıştırılma sürecinde değil, ayrıca CNT büyütme sürecinin başlangıç aşamasında karbon yarıkürenin katalizör yüzeyine çok güçlü bağlarla bağlanmasını sağlaması açısından da önemli bir rol oynadığı düşünölebilir.

3.5. Karbon Nanotüplerin Potansiyel Uygulama Alanları

3.5.1. Kompozit malzemeler

CNT'ler, yüksek aspekt (uzunluk/çap) oranları, nanoboyutlu olmaları ve yüksek elektriksel iletkenlikleri nedeniyle kompozit malzeme üretimi için mükemmel adaylardır.

Bu özelliklerin bir araya gelmesiyle CNT'ler, polimerlerin özelliklerini geliştirmek için kullanılır. Katkı maddesinin elektriksel iletkenliği polimer matristen çok daha yüksek olduğunda bir elektriksel perkolasyon meydana gelir. Polimer içerisinde birbirine bağlı bir karbon nanotüp ağı var ise elektriksel iletkenlik 10^{-5} - 1 S/cm aralığında bir artış gösterir. CNT'lerin uzunluk/çap oranlarının yüksek ve çaplarının küçük olması nedeniyle perkolasyon eşik değerinin çoğunlukla %1'in altında olduğu bildirilmiştir. Bu değer, nanotüplerin kompozit içerisindeki yönelmelerine ve nanotüp yığınlarının kompozit içerisinde homojen olarak dağıtılmalarına bağlıdır. Yüksek iletkenliğe sahip nanotüp/polimer kompozitlerinin potansiyel uygulama alanları, tepkileyici, uçakların yıldırımdan korunması, kimyasal sensörler, fotovoltaiik aygıtlar (güneş pili), plastik elektronikler için elektrik bağlantıları, iletken transparan kaplamalar, vb.'dir [71].

CNT ilavesi polimerlerin ısı iletkenliklerinde de bir artış sağlar. Ancak bu artış, elektriksel iletkenlikteki artışa kıyasla çok daha düşüktür. Isıl iletkenlik ~3 kat artış gösterir. Nanotüp ağı ayrıca, koruyucu bir tabaka oluşturarak polimere yanmayı geciktirici bir özellik te kazandırabilir.

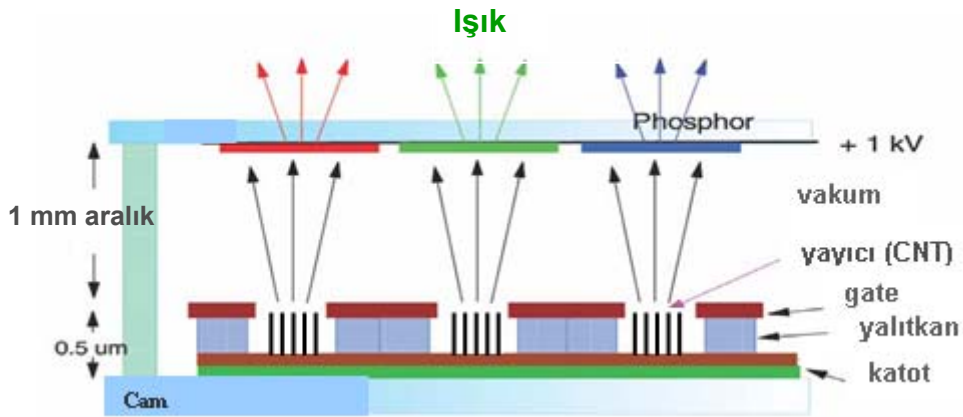
CNT'ler yüksek elastisite modülü gibi üstün mekaniksel özellikleri nedeniyle de yapısal hafif kompozitlerin üretiminde kullanılmaktadır. Ancak bu kompozitlerin performansı, sürekli bir araya gelme eğiliminde olan nanotüplerin kompozit içerisinde homojen olarak dağıtılabilmelerine bağlıdır [71].

3.5.2. Alan yayılım (FE – field effect) cihazları

CNT'ler, yüksek aspekt oranları nedeniyle ideal alan-yayılım malzemeleridir. Alan yayılımı, şiddetli bir elektrik alan altında elektronların bir katıdan yayılımıdır. Böyle bir elektrik alanı yaratmanın en kolay yolu da sivri bir nesnenin ucundaki alanın artırılmasıdır [72]

CNT'lerin daha önceleri kullanılmakta olan Si ve W uçlara göre daha avantajlı olmalarının nedeni, sahip oldukları çok güçlü kovalent bağlar nedeniyle fiziksel ve kimyasal olarak inert olmalarıdır. Ayrıca, yüksek akımlara maruz kaldıklarında dirençleri düşer ve metal uçlu alan yayıcılar da görülen elektrik alan etkisiyle keskinleşme sonucu meydana gelen kararsızlıklar görülmez [2].

Alan yayılım cihazlarının en önemli uygulaması ekran teknolojisi (FED, field emission display). Yüksek vakum altında elektrik alan etkisinde CNT'lerin uçlarından yayılan elektronların fosfor malzemelerine çarpmaları sonucu meydana gelen ışığa ile görüntü elde edilir (Şekil 3.12). Bu ekranların geniş bir açıda izleme imkanı, yüksek renk parlaklıkları ve düşük enerji sarfiyatı gibi avantajları vardır.



Şekil 3.12. FED'de görüntü oluşumunun şematik olarak gösterimi [2]

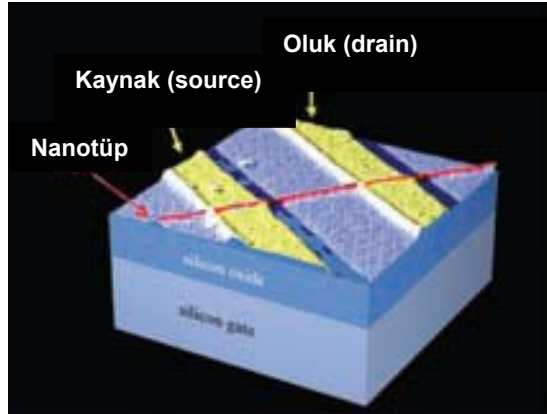
CNT'lerden üretilen alan yayılım cihazlarının diğere bir uygulama alanı, yeni nesil taramalı elektron mikroskopları ve geçirimli elektron mikroskopları için elektron tabancası olarak kullanılabilirlerdir.

CNT alan yayılım cihazlarının bir uygulama alanı da x-ışını oluşturmak için elektron kaynağı olarak kullanılabilirlerdir. Bir CNT katodundan çıkan elektron demetinin hızlandırılarak hedef metale çarptırılması ile x-ışınları oluşturulur.

3.5.3. Elektronik

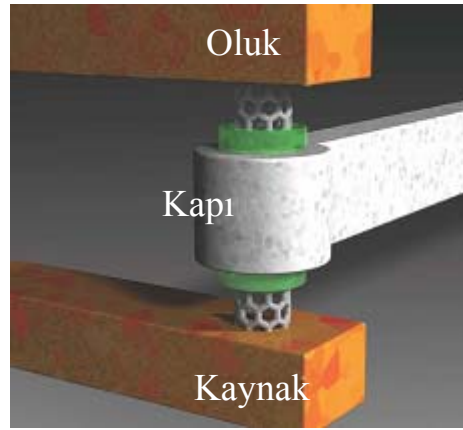
Silikon entegre devrelerin boyutları giderek küçülmektedir. Bu da, transistörler arasındaki her bir bağlantının daha fazla akım taşımalarını gerektirir. Infineon şirketi [73], CNT'lerin dikey bağlantılar ile yer değiştirerek bu gereksinimi sağladığını göstermiştir. Bu uygulama için dikey olarak büyütülmüş CNT'lere ihtiyaç vardır. Bunun dışında, yatay bağlantılara da talep büyüktür. Bu durumda da yatay olarak yönlendirilmiş CNT'lerin sentezlenmesi gerekir.

CNT'ler, entegre devrelerin temel yapı taşı olan alan etki transistörleri (FET, field effect transistor) alanında da gelecek vaat etmektedir. Şekil 3.13'te Postma ve ark. [74] tarafından üretilen bir CNT transistörün Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüsü görülmektedir.



Şekil 3.13. Karbon nanotüp kullanılarak üretilen bir transistörün Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüsü [74]

Karbon nanotüp FET'ler, Si FET'lere göre çok daha iyi performans gösterirler. Ancak Si aygıtlar, CNT FET'lere göre daha hızlıdır ve bu aygıtlardaki transistörler küçüldükçe maliyet azalır. Bir nanotüp FET ise kullanılan bağlantılar nedeniyle, nanotübün çapına kıyasla büyük bir yonga plakası (wafer) alanını kaplar ve dolayısıyla ekonomik değildir. Bu amaçla Infineon Teknolojileri şirketi [73], nanotüp FET'ler için daha ekonomik olan dikey bir aygıt tasarımı geliştirmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Infineon'un geliştirdiği dikey karbon nanotüp FET tasarımı [73]

3.5.4. Karbon nanotüp sensörler

Yarıiletken SWNT'ler belli gazlara maruz kaldıklarında elektriksel özellikleri büyük bir değişiklik gösterir. Nanotüplerin bu özelliğinden yararlanılarak kimyasal sensörler üretilmektedir. CNT'lerin kontrollü por boyutları, kimyasal özellikleri, yüksek yüzey alanları nedeniyle adsorplama kapasitelerinin yüksek oluşu ve gaz ve buharların tespiti için yüksek hassasiyete sahip bir matris malzemesi olmaları nedeniyle farklı gazların seçici olarak algılanmasında üstün bir performans gösterirler. Ayrıca, CNT'ler tespit edilmek istenen gaza göre katalizör ilavesi ile ya da polimerler ile karıştırılarak fonksiyonlaştırılabilirler [75].

Aynı şekilde, biyolojik moleküllerin nanotüp yüzeyine (yüzeydeki algılayıcılara) adsorplanarak nanotüplerin elektriksel özelliklerini değiştirmeleri durumundan yararlanılarak biyolojik sensörler üretilmektedir.

3.5.5. Hidrojen depolama

Çok yüksek yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle CNT'lerin hidrojen depolama alanında çok yararlı olabilecekleri düşünülmüştür. Teorik olarak CNT'lerin hidrojen depolama kapasitesinin ağırlıkça %8–10 civarında olduğu hesaplanmıştır. Ancak, yapılan bazı çalışmalar CNT'lerin hidrojen depolama kapasitelerinin %1'den daha az olduğunu göstermiştir [76,77]. Hidrojen molekülü (H_2) nanotüp yüzeyine bağlanamamaktadır. Bu nedenle nanotüp yüzeyi, Ti gibi iyonlarla kaplanarak hidrojen depolanması sağlanabilir. Nanotüp yüzeyine soğurulan her bir Ti atomu, dört H_2 molekülünü aynı anda bağlayabilmekte ve istenildiği zaman da ısıtma-soğutma süreciyle serbest bırakabilmektedir.

3.6. Karbon Nanotüp Üretiminde Karşılaşılan Güçlükler ve Geliştirilen Yaklaşımlar

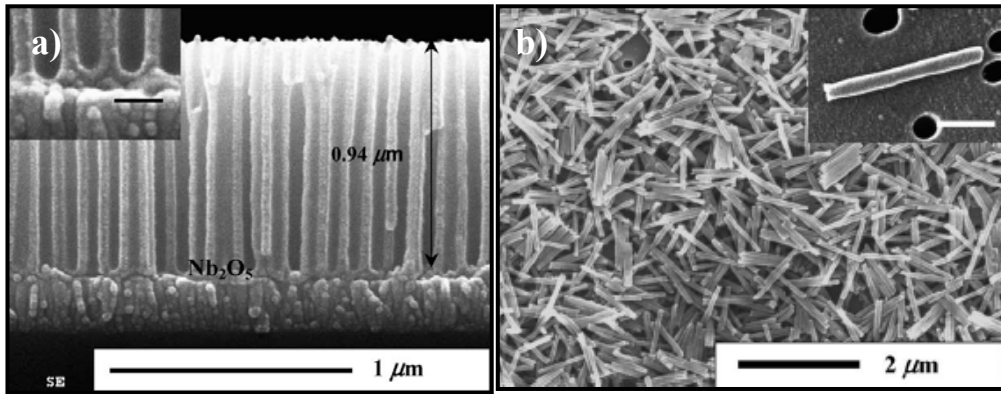
Karbon nanotüpler CVD yöntemi ile endüstriyel boyutta ve yüksek saflıkta üretilebilir. Bununla birlikte CNT üretimindeki en önemli zorluk tüplerin yığın oluşturmaktan tek tek üretilmeleridir. CNT'ler mevcut üretim yöntemleri ile çoğunlukla nanotüp yığın/demetleri halinde üretilir. Ancak yığın oluşumu, başta elektronik uygulamaları olmak üzere CNT'lerin birçok alandaki kullanımını sınırlandırır.

CNT üretiminde sentezlenen tüplerin çapları ve uzunlukları çoğunlukla birbirinden farklı olduğu için standartlaştırılmaları zordur. Bu şekilde üretilen CNT'ler taramalı tünelleme mikroskopunun ya da atomik kuvvet mikroskopunun ucu ile manipüle edilip düzenlenerek aygıt üretiminde kullanılabilir [78]. Ancak entegre nano-aygıtları üretebilmek için çok sayıda nanotüpün manipüle edilerek istenilen konumlara taşınması ve bu konumlara atomik hassaslıkta yapıştırılmaları gerektiğinden bu yöntemle entegre aygıt üretimi neredeyse imkansızdır.

Bu nedenle CNT'ler altlığa dik, uniform ve birbirinden ayrı olarak tek tek büyütülebilmelidir. Böylelikle, üretilen CNT'lerin yapı ve özellikleri kolaylıkla değerlendirilebilir ve bu nanotüpler aygıt üretiminde daha efektif olarak kullanılabilir.

Bununla birlikte, düzenli dizilmiş ve altlığa dik olarak büyütülmüş bir CNT filminde bile CNT'lerin çap ve uzunlukları birbirinden farklı olabilmektedir ve nanotüpler arasındaki mesafe eşit olmayabilir. Bu durumda, CNT'leri üretildikleri halleriyle bir aygıt üretiminde kullanmak zordur. Sentezlenen tüplerin toplanıp saflaştırıldıktan sonra aynı çap ve uzunluktaki tüplerin ayrılarak spin kaplama, daldırma, püskürtme gibi yöntemlerle ya da bir çözeltide dağıtılıp buradan toplanarak aygıt üzerine yerleştirilmesi ve daha sonra AFM ya da STM ucu ile istenilen yere hareket ettirilmesi gerekir ki bu da entegre aygıt üretimi için pratik bir yöntem değildir. Bu nedenle, CNT'lerin altlığa dik olarak büyütülmelerinin yanı sıra uniform olmaları da gereklidir.

CNT'lerin yüksek saflıkta ve uniform olarak sentezlenebilmesi amacıyla yapılan çalışmalardan biri, nanotüplerin boyutlarının etkili ve kolay bir şekilde kontrol edilmesine imkan sağlayan Anodik Alüminyum Oksit (AAO) çekirdekleri ile CNT sentezidir (Şekil 3.15) [79]. Ancak bu yöntemle nanotüplerin tek tek üretilebilmeleri zordur. Ayrıca, çekirdek üretimi uzun bir süreç olduğu için CNT sentezi için pratik bir yöntem değildir.

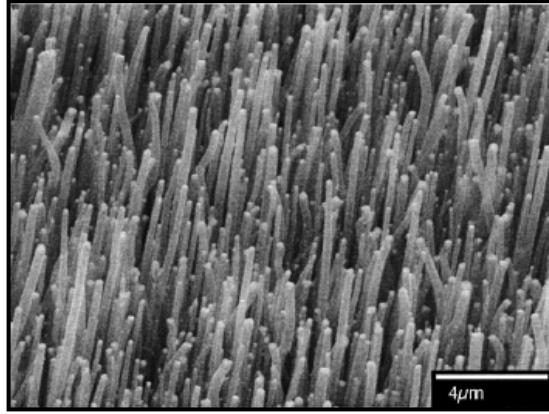


Şekil 3.15. (a) Si levha üzerinde oluşturulan AAO film kesitinin (b) AAO dağıldıktan sonra CNT'lerin SEM görüntüleri [79]

CVD yöntemi ile katalizörün altlık üzerindeki yerleşimine bağlı olarak CNT'ün büyüyeceği konum tam olarak belirlenebilmektedir. Baskı/desen oluşturma gibi litografik teknikler kullanılarak katalizörün tam olarak istenilen

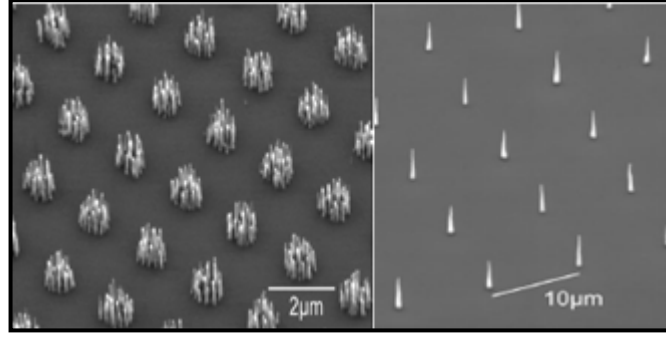
yere yerleştirilmesi sağlanabilir. CVD yöntemi ile dik olarak yönlenmiş ancak çoğunlukla yığın oluşturmuş CNT'ler retilenmektedir [80].

Düzenli dizilmiş, uniform ve yığın oluşturmaksızın tek tek büyüyen CNT'lerin sentezi plazma etkisiyle kimyasal buharla biriktirme (PECVD) yöntemi [81] ile gerçekleştirilebilir. Bu yöntemde çeşitli litografik teknikler kullanılarak altlık üzerinde katalizör desenleri oluşturulur. CNT'ler bu desenler üzerinde uniform ve çok düzenli bir şekilde büyütülebilir. Plazmanın neden olduğu elektrik alan CNT'lerin dik olarak yönlenmelerini sağlar (şekil 3.16). Ancak bu yöntem ile sentezlenen CNT'ler genellikle çok duvarlıdır ve çok sayıda yapısal hata içermektedir. Ayrıca plazmanın etkisi ile altlık yüzeyinde, aygıt üretimi esnasında problemlere yol açabilen amorf karbon oluşabilmektedir.



şekil 3.16. Plazma etkisi ile büyütülen CNT'lerin SEM görüntüsü [81]

Litografik yöntemler [82] katalizörlerin bir altlık üzerinde istenilen yerlerde oluşturulmalarına imkan sağlar ve böylelikle CNT'ler altlık üzerinde istenilen bir yerde ve uniform olarak büyütülebilir (şekil 3.17). Ancak bu yöntemler özel cihazlar gerektirdiği için maliyetleri çok yüksektir.



Şekil 3.17. Litografik yöntemlerle oluşturulan katalizörler üzerinde **(a)** demet/yığın halinde **(b)** tek tek büyütülmüş karbon nanotüpler [83]

Nanoboyutlu entegre aygıtların endüstriyel boyutta ve düşük maliyette üretimi için nanotüplerin altlıklar üzerinde uniform ve düzenli organizasyonunu sağlayan, litografik olmayan yöntemlerin geliştirilmesi gerekir. Bu gereklilik, CNT sentezi esnasında (in-situ olarak) katalizör nanopartiküllerinin altlık üzerinde bir desen oluşturmaları ile sağlanabilir.

4. Fe-KATKILI Al_2O_3 TOZLARININ ÜRETİMİ VE KARBON NANOTÜP SENTEZİNDE KULLANILMASI

Hidrokarbonların Fe, Co, Ni gibi metal nanopartiküller üzerinde katalitik olarak ayrışması ile CNT oluşumu metal nanopartiküllerinin yeterince küçük (≤ 10 nm) olduğu durumlarda gerçekleşebilir. Ancak en büyük problem, CNT oluşumu için gerekli nispeten yüksek sıcaklıklarda (genellikle $\geq 800^\circ C$) katalizör nanopartiküllerinin boyutlarının korunabilmesidir. Katalizörler katı çözeltili formunda hazırlandığında, CNT büyütme süreci boyunca boyutları kararlılıklarını koruyabilir.

Peigney ve ark. [3] bu amaçla, katı çözeltili formunda üretilen $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozlarının seçici olarak indirgenmesi esasına dayanan orijinal bir katalitik yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde, $\alpha-Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozları $850^\circ C-1070^\circ C$ arasında H_2-CH_4 atmosferinde indirgendiği zaman oksit tanelerinin yüzeyinde çapları birkaç nm olan Fe nanopartikülleri oluşur. Bu nanopartiküller CH_4 'ün ayrışmasını katalize eder ve CNT-Fe- Al_2O nanokompozit tozları elde edilir. Böylelikle CNT'ler, mekanik karıştırma ile elde edilemeyecek kadar homojen bir şekilde matris içerisinde dağıtılır. Ayrıca, mekanik karıştırmanın CNT'lere verdiği zarar da ortadan kaldırılmış olur.

Karbon nanotüp üretiminde kullanılacak Fe-katkılı Al_2O_3 tozu kararlı α -formunda kristalleşmelidir [6]. $\alpha-Al_2O_3$ ' ce ve $\alpha-Fe_2O_3$ ' ce zengin iki ayrı faz oluşumundan kaçınılmalıdır. Bunun nedeni, $\alpha-Fe_2O_3$ fazının CCVD esnasında büyük boyutlu Fe katalizörlerinin oluşmasına [74] ve dolayısıyla karbon fiber oluşumuna neden olmasıdır [5]. Ayrıca, CCVD yöntemindeki indirgenme prosesi esnasında oksit tanelerinin yüzeyinde daha fazla Fe nanopartikülünün oluşması ve dolayısıyla daha fazla CNT elde edilebilmesi için başlangıç tozlarının yüzey alanı mümkün olduğunca yüksek olmalıdır [4]. Bu nedenle, sentez yönteminin ve daha sonraki ısıl işlemlerin seçimi yüksek yüzey alanına sahip tek fazlı $\alpha-Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozlarının elde edilebilmesi açısından çok önemlidir.

Fe-katkılı Al_2O_3 tozların sentezinde kullanılan pek çok yöntem, CNT büyütme uygulamalarında kullanılacak tozların üretimi için elverişli değildir. Örneğin, bu katı çözeltilerin sol-jel prosesi ile üretimi 1 hafta gibi çok uzun

süreler gerektirirken [7-9], Polli ve ark. [10], bu yöntemle çok düşük toz verimi elde ettiklerini bildirmişlerdir. Ayrıca, homojenlik ve stokiometri problemleri ile de karşılaşmıştır [7,10,11]. Tartaj ve Tartaj [12], uyguladıkları sıvı aerosollerin amonyum hidroksit ile hidrolizi yönteminde, ağırlıkça maksimum % 4 Fe₂O₃ içeren kompozisyonla stokiometri kontrolünü sağlayabilmişlerdir.

Daha önceki CNT-Fe-Al₂O₃ nanokompozit tozları üretim çalışmalarında kullanılan α -Al_{2(1-x)Fe_{2x}O₃ tozları oksalat yöntemi ile üretilmiştir [3]. Bu yöntemle üretilen tozlarda görülen α -Fe₂O₃ ayrışması, nanokompozit tozlarda CNT'lerin yanı sıra karbon fiberlerin de oluşmasına neden olmuştur.}

Fe-katkılı Al₂O₃ tozlarının CNT üretimi için gerekli parametleri sağlayarak sentezlenmeleri durumunda, bu tozlardan hazırlanacak yönlendirilmiş mikroyapıya sahip seramik altlıklar üzerinde tek tek ve düzenli dizilmiş CNT'lerin sentezlenmesi mümkün olabilir.

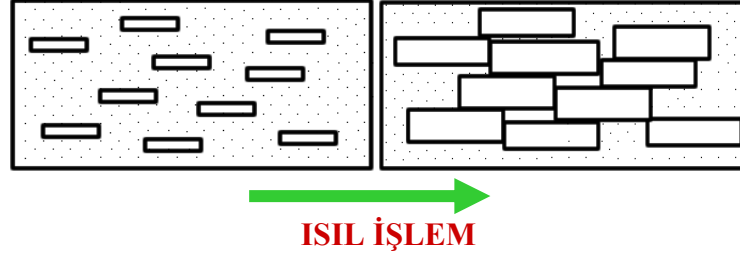
5. YÖNLENDİRİLMİŞ ÇEKİRDEKLE KONTROLLÜ TANE BÜYÜMESİ YÖNTEMİ İLE YÖNLENMİŞ MİKROYAPIYA SAHİP SERAMİKLERİN ÜRETİMİ

Seramiklerin fiziksel özellikleri mikroyapılarına bağlıdır. Yönlenmiş mikroyapıya sahip çok kristalli seramikler, tek kristaller gibi anizotropik özellik gösterebilirler. Çok kristalli seramiklerin elektronik ve yapısal özellikleri bu malzemelerin yönlendirilmiş mikroyapıya sahip olacak şekilde üretilmeleri halinde geliştirilerek malzemelerin belli bir yönde gösterdikleri üstün özelliklerden yararlanılabilir [85].

Yönlendirilmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi (Templated Grain Growth, TGG) yöntemi, daha önceki yönlenmiş mikroyapı (texture) elde etme yöntemlerinde görülen yoğunlaşma problemini ortadan kaldırarak yönlenme elde etmek için geliştirilmiş pahalı olmayan bir yöntemdir [85] ve yönlendirilmiş mikroyapıya sahip seramik üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

SiC [86], Si₃N₄ [87], müllit [88], ZnO [89] ve Al₂O₃ [90] üzerine yapılan çalışmalar çekirdek taneleri kullanarak yönlendirilmiş mikroyapı elde edildiğini göstermiştir. Yönlendirilmiş mikroyapıya sahip Al₂O₃ üretiminde uygulanan diğer bir yöntemde ise reaksiyonla bağlı Al₂O₃ prosesinde kompozisyona α -Al₂O₃ çekirdek ilave edilerek yönlenme meydana getirilmiştir [91].

TGG yönteminde, az miktardaki büyük anizometrik çekirdek taneleri, ince ve eş-eksenli tanelerden oluşan yoğun bir matris içerisinde şerit döküm, çamur döküm ve ekstrüzyon gibi yöntemlerle kayma kuvvetlerinin etkisi ile yönlendirilir. Isıl işlem esnasında çekirdeklerin etrafındaki ince taneli matris büyümeyle kolaylaştırır. Yoğunlaşma sonrasında anizometrik çekirdekler, matris tanelerini Ostwald irileşmesi ile yutarak büyür. Büyüme, çekirdek taneleri birbirine çarpıncaya ya da yeterince büyüyen bir matris tanesi çekirdek büyümesini durduruncaya kadar devam eder (Şekil 5.1). Yönlendirilmiş mikroyapı ancak çekirdekler yönlenip anizotropik olarak büyüdüğünde elde edilebilir [92].



Şekil 5.1. Yönlendirilmiş çekirdeklerle kontrollü tane büyümesi metoduyla yönlendirilmiş mikroyapı oluşumunun şematik olarak gösterimi

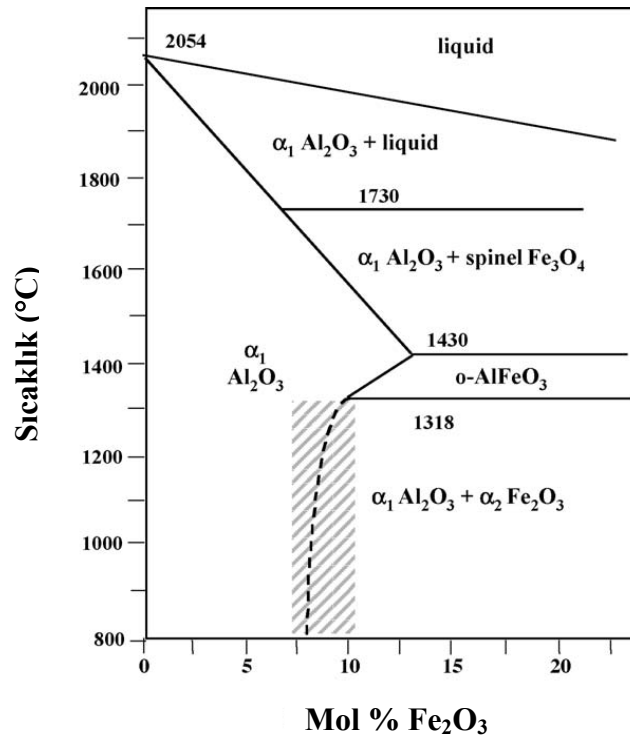
TGG yöntemi 3 aşamadan oluşur. Bu aşamalar, yoğunlaşma, çekirdeklerin birbirine çarpıncaya kadar radyal olarak büyümesi ve sonrasında çekirdeklerin kalınlıklarının artmasıdır/kalınlaşmasıdır. Her bir aşamanın süresi kullanılan çekirdek miktarı, sıvı faz miktarı ve sinterleme koşullarına bağlı olarak belirlenir. Numune ancak %90 teorik yoğunluğa ulaştıktan sonra çekirdek büyümesi görülür. Yönlendirilmiş mikroyapı gelişimi, başlangıç çekirdek miktarı ve dolayısıyla çekirdekler arasındaki mesafe ile doğrudan ilişkilidir. Bu mesafe, başlangıç çekirdek konsantrasyonu ve çekirdek boyutlarına göre tahmin edilebilir. Bununla birlikte, yüksek oranda yönlendirme elde edilebilmesi için uygun termodinamik koşulların sağlanması gerekmektedir. Yani çekirdeklerin birbirine çarpmadan büyüebilmeleri için çekirdek kalınlığı ile matris tanelerinin boyutu arasındaki oran ≥ 1.5 olmalıdır [85].

TGG ile yüksek kalitede yönlendirilmiş mikroyapı elde edilebilmesi için gerekli olan parametreler; kimyasal olarak kararlı çekirdek taneleri, şekillendirme esnasında çekirdek tanelerinin dizilimi ve ince tane boyutuna sahip yoğun bir matristir. Çekirdek tanelerinin gelişimi, bu tanelerin matris malzemesine göre ısı ve kristallografik özelliklerine, büyüme için uygun termodinamik koşulların sağlanmasına ve çekirdek büyüme kinetiğine bağlıdır [93].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Homojen Çöktürme Yöntemi ile Fe-katkılı Al_2O_3 Sentezi

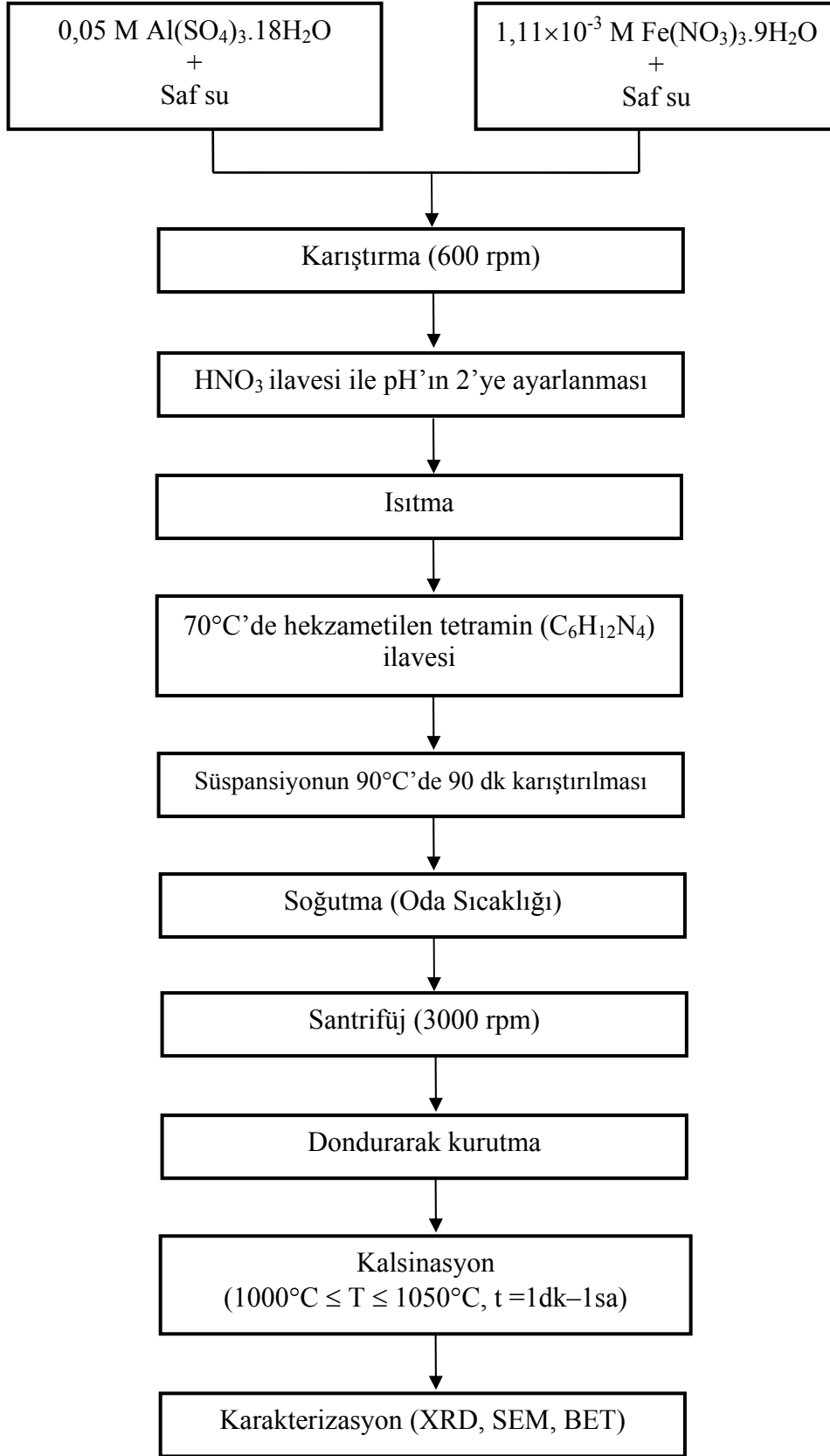
Bu çalışmada, $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ tozlarının sentezlenmesi amacıyla ilk olarak homojen çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Tozlardaki optimum Fe miktarı Muan ve Gee [94]'nin bildirdiği sonuçlara göre katyonca %10 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. Al_2O_3 - Fe_2O_3 faz diyagramının bir bölümü (taralı bölge, düşük sıcaklıklarda faz belirsizliği göstermektedir) [94, 13]

Şekil 6.2'de $\text{Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ sentezine ait akım şeması görülmektedir. Alüminyum sülfat oktahidrat ($\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, Merck) ve demir(III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck) sulu çözeltileri elde edilmek istenen stokiometriye bağlı olarak gerekli molaritelerde hazırlanmıştır. $\text{Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ tozlarının sentezi için 0.05 M $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ve 1.11×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ saf suda ayrı ayrı çözüldükten sonra bir beherde karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltinin

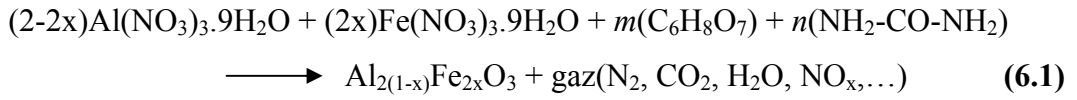
pH'ı ağırlıkça %5'lik HNO₃ ilavesi ile 2'ye düşürülmüştür. Çözelti ~600 rpm'de karıştırılarak ısıtılmıştır. Çözelti sıcaklığı 70°C' ye ulaştığında heksametilen tetramin (HMT, Merck) - C₆H₁₂N₄ ilave edilmiştir. HMT ilavesi ile birlikte çözeltinin bulanıklaştığı görülmüştür. HMT' nin tamamen aktifleşmesi için sistem 90°C'ye kadar ısıtılarak bu sıcaklıkta 90 dk karıştırıldıktan sonra süspansiyon karıştırılmaya devam edilerek oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüj işlemi 5 kez saf su ile tekrarlanmıştır. Hazırlanan hidroksit tozları aglomerasyonu önlemek üzere dondurmalı kurutucuda (freeze-dryer) kurutulduktan sonra kararlı α - formuna dönüşüm için gerekli minimum kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi amacıyla termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TG/DTA) teknikleri uygulanmıştır. TG/DTA sonuçlarına göre homojen çöktürme yöntemi ile üretilmiş tozlar $1000^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1050^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, 1 dakika ile 1 saat arasında değişen sürelerde kalsine edilmiştir. 1000°C 'de 1 dk kalsine edilen Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ tozu H1, 1000°C 'de 30 dk kalsine edilen Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ tozu H2, 1050°C 'de 60 dk kalsine edilen Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ tozu H3 ve 1050°C 'de 60 dk kalsine edilen Al_{1,9}Fe_{0,1}O₃ tozu H4 olarak kodlandırılmıştır.



Şekil 6.2. Homojen çöktürme yöntemi ile $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ sentezine ait akım şeması

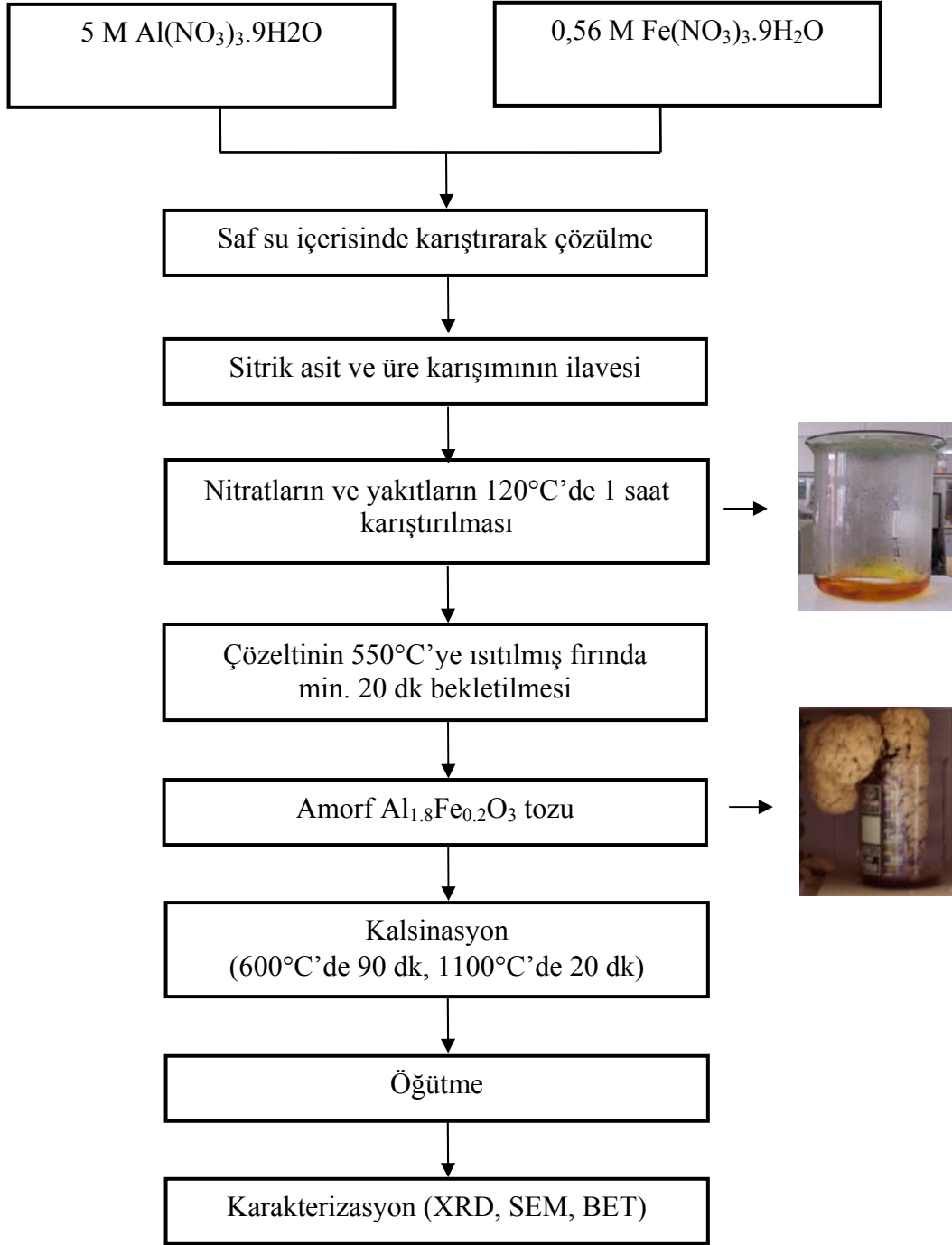
6.2. Yanma Sentezi Yöntemi ile Fe-katkılı Al₂O₃ Sentezi

Bu çalışmada, Fe-katkılı Al₂O₃ sentezi için ikinci bir yöntem olarak yanma sentezi yöntemi kullanılmıştır. Cordier ve ark. [13]'nın çalışması esas alınarak uygulanan bu çalışmada proses, orta derecede bir ısıtma altında başlayan, bir yakıt (üre ve sitrik asit karışımı) ile oksitleyiciler (metal nitratlar) arasında gerçekleşen güçlü bir ekzotermik reaksiyona (Eşitlik 6.1) dayanır. Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ tozlarının yanma sentezi ile üretim sürecine ait akım şeması Şekil 6.3'de görülmektedir.



Gerekli oranlarda demir nitrat nonahidrat (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Merck) ve alüminyum nitrat nonahidrat (Al(NO₃)₃·9H₂O, Merck) saf su içerisinde çözülmüştür. Yakıt olarak, stokiyometrik oranın iki katı miktarında, üre ve sitrik asit karışımı (%75 sitrik asit, %25 üre) kullanılmıştır. Gerekli miktarda sitrik asit ve üre saf suda çözülerek nitrat çözeltisinin üzerine ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti 120°C'de 600 rpm hızla 1 saat karıştırıldıktan sonra önceden 550°C'ye ısıtılmış olan fırına cam beher içerisinde yerleştirilmiş ve reaksiyonun tamamlanması için en az 15 dakika fırında bekletilmiştir. Elde edilen amorf tozlar kalsinasyon parametrelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan TG/DTA analizi sonuçlarına göre öncelikle kalıntı karbonun uzaklaştırılması amacıyla 600°C'de 1,5 saat ve ardından da kararlı korund formunun elde edilmesi amacıyla 1100°C'de 20 dakika kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında tozların bir kısmı atritör değirmende 250 rpm hızla 4 saat ve bir kısmı da bilyalı değirmende 2.5 saat öğütülmüştür. Her iki öğütme işlemi de 3 mm çapında ZrO₂ bilyeler kullanılarak saf su içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Yanma sentezi ile üretilen tozlar C1 (herhangi bir öğütme işlemine tabi tutulmamış Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ tozu), C2 (atritör değirmende öğütülmüş Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ tozu), C3 (bilyalı değirmende öğütülmüş Al_{1,8}Fe_{0,2}O₃ tozu) ve C4 (bilyalı değirmende öğütülmüş Al_{1,9}Fe_{0,1}O₃ tozu) olarak kodlandırılmıştır.



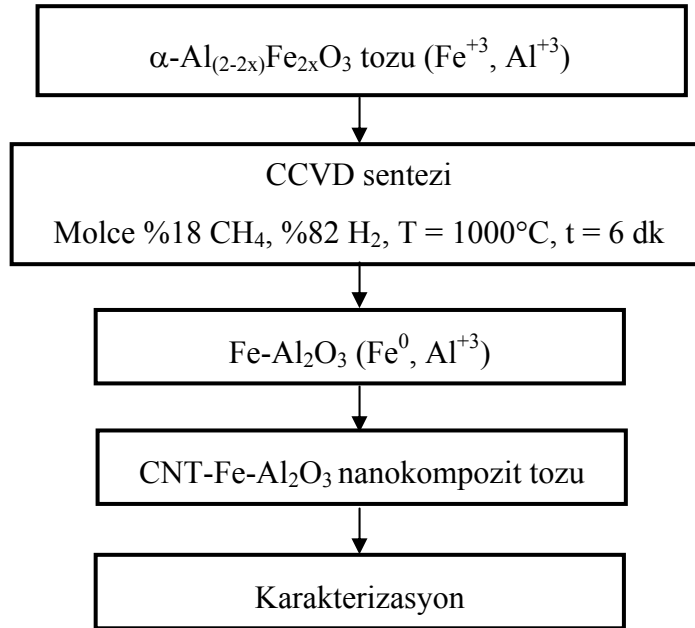
Şekil 6.3. Yanma sentezi yöntemi ile $\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ sentezine ait akım şeması

6.3. CNT-Fe-Al₂O₃ Nanokompozit Tozlarının Üretilmesi

Homojen çöktürme ve yanma sentezi yöntemleri ile üretilen α -Al_(2-2x)Fe_{2x}O₃ tozları, Peigney ve ark. [3] tarafından geliştirilen, oksit tozlarının seçmeli olarak indirgenmesi yöntemine göre, katalitik kimyasal buharla biriktirme (CCVD) metodu ile CNT üretiminde başlangıç hammaddesi olarak kullanılmıştır. Bu prosese ait akım şeması Şekil 6.4'te görülmektedir.

Alümina krozeye konularak CCVD fırını içerisinde bulunan kuvars tüpün ortasına yerleştirilen Fe-katkılı Al₂O₃ tozları akış hızı 15 L/h olan H₂-CH₄ gaz karışımı (molce %18 CH₄) ortamında 1000°C'de indirgenmiştir (ısıtma hızı 5 C°/dk dır ve fırın sıcaklığı ile gerçek sıcaklık arasında denge sağlanması için 1000°C'de 6 dk bekleme süresi verilmiştir). Bu gaz karışımında H₂ indirgeyici ortam, CH₄ ise karbon kaynağı olarak görev yapar. İndirgenme prosesi ile birlikte oksit tanelerinin yüzeyinde oluşan Fe nanopartiküllerinin CH₄'ün ayrışmasını katalize etmesiyle birlikte CNT-Fe-Al₂O₃ nanokompozit tozları elde edilmiştir.

Homojen çöktürme ile üretilen tozlardan hazırlanan nanokompozit tozlar R-H1, R-H2, R-H3 ve R-H4 olarak, yanma sentezi ile üretilen tozlardan hazırlanan nanokompozit tozlar ise R-C1, R-C2, R-C3 ve R-C4 olarak kodlandırılmıştır.



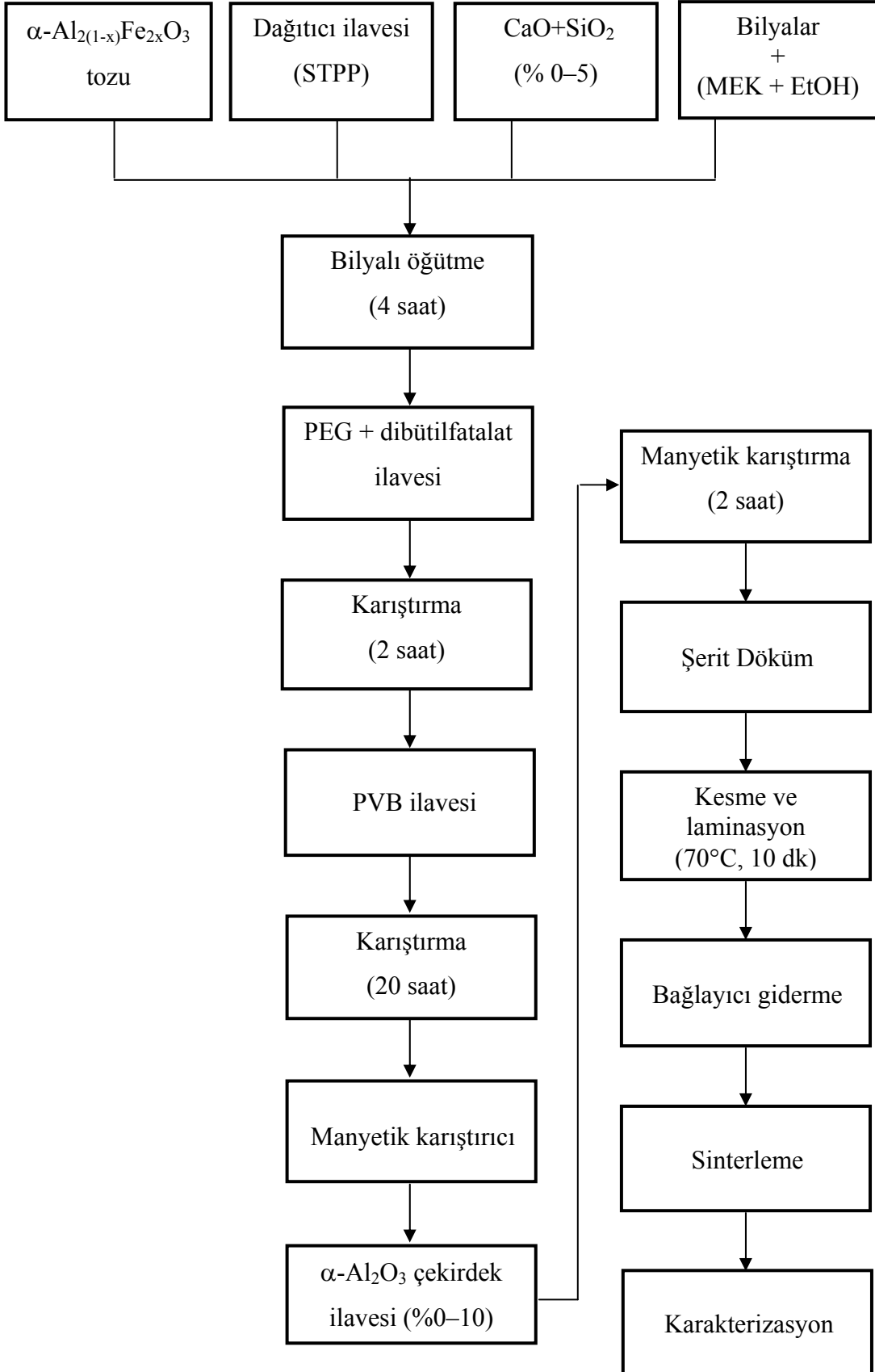
Şekil 6.4. CNT-Fe-Al₂O₃ nanokompozit tozlarının üretimini gösteren akım şeması

6.4. Çamur Hazırlama ve Şerit Döküm

Fe-katkılı Al_2O_3 seramik altlıklar Bölüm 6.2’de açıklanan yanma sentezi yöntemi ile üretilip atritör değirmende öğütülen katyonca %1, %2, %5 ve %10 Fe içeren $\alpha-Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozları kullanılarak şerit döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu prosese ait akım şeması Şekil 6.5’te görülmektedir.

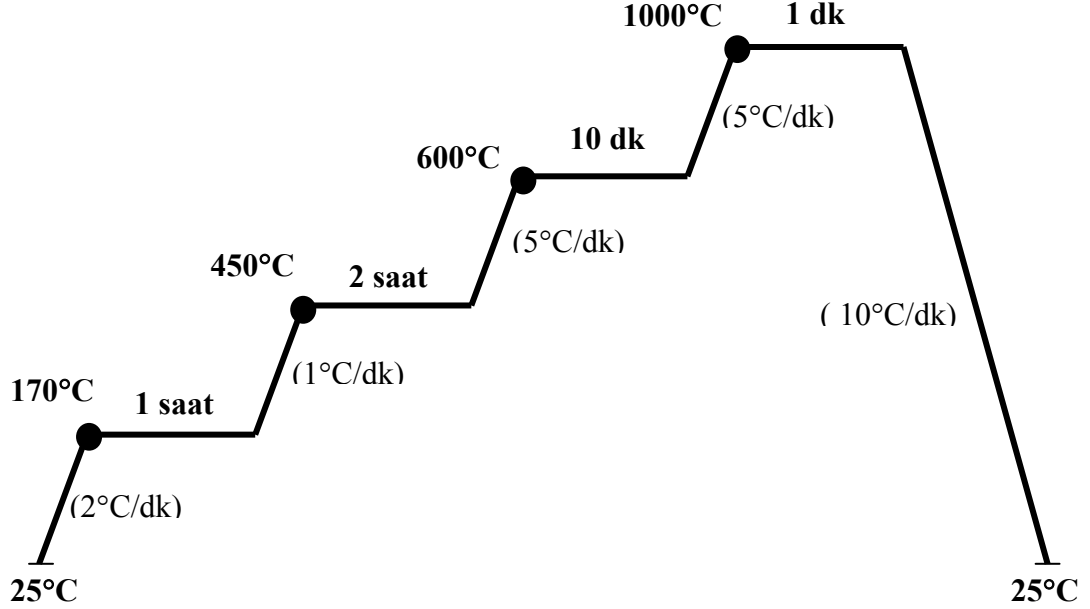
Yönlendirilmiş mikroyapıya sahip seramiklerin üretiminde çekirdek olarak $20 \pm 5 \mu m$ çapında ve $2.0 \mu m$ kalınlığında plaka şekilli $\alpha-Al_2O_3$ taneleri (Pyrofine Platelets, Elf-Atochem, Pierre-Benite, France) kullanılmıştır. Çekirdek ilavesi $\alpha-Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozunun hacimce %5’i kadardır. Sıvı faz yapıcı olarak CaO ve SiO_2 (1:1 oranında) kullanılmıştır. CaO + SiO_2 , $\alpha-Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozunun hacimce %0, %1 ve %5’i oranlarında ilave edilmiştir. Döküm çamurunda dağıtıcı olarak sodyumtripolifosfat (STPP), plastikleştirici olarak polietilenglikol (PEG 3000, Fluka) ile dibütilfitalat (DBP) ve bağlayıcı olarak ta polivinilbutiral (PVB 76, Butvar) kullanılmıştır. Metiletilketon (MEK, Merck) ve etanol (EtOH, Merck) azeotropik karışımı ise çözücü olarak görev yapar. Öğütme ve karıştırma işlemleri 50 ml’lik plastik şişelerde gerçekleştirilmiştir. Şişe hacminin 1/3’ünü kaplayacak oranda itriya stabilize zirkonya (YTZ) bilyeler kullanılmıştır.

Katı bazda hacimce %54 oranında $\alpha-Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozu, hacimce %8 oranında STPP ve $\alpha-Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozunun hacimce %0-5’i oranında CaO+ SiO_2 ; MEK+EtOH azeotropik çözücü karışımı (hacimce %66 MEK, %34 EtOH) içerisinde 4 saat öğütüldükten sonra katı bazda hacimce %11 oranında PEG ve %4 oranında DBP ilave edilip 2 saat karıştırılmıştır. Bu süre sonunda bağlayıcı olarak hacimce %23 oranında PVB ilave edilerek 20 saat daha karıştırılmıştır. 20 saat sonunda hazırlanan çamur süzülüp bilyelerden ayrıldıktan sonra manyetik karıştırıcıya alınmıştır. Karıştırma esnasında çekirdekler $90 \mu m$ ’lik elekten geçirilerek çamura ilave edilmiş ve daha sonra çamur, çekirdeklerin karışması ve hava kabarcıklarının sistemden uzaklaştırılması amacıyla manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan çamur, şerit döküm yöntemi ile 30 cm/sn döküm hızı ve $400 \mu m$ bıçak kalınlığında şekillendirilmiştir. Elde edilen Fe-katkılı Al_2O_3 şeritleri kurutulduktan sonra $2 \times 3.5 mm$ boyutlarında kesilerek 45 MPa basınç ve $70^\circ C$ sıcaklıkta 10 dk. süre ile laminasyon (6 katman) işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 6.5. Çalışmada kullanılan TGG prosesine ait akım şeması

Preslenen şeritlerin bağlayıcıları, ham numunelerin TG analizi sonuçlarına göre belirlenen Şekil 6.6'daki çevrime göre uzaklaştırılmıştır. Numuneler 1000°C'de 1 dakika bekletilerek ön-sinterleme yapılmış ve böylece bağlayıcı giderme sonrası numunelerin ham mukavemetinin artması sağlanmıştır.



Şekil 6.6. Fe-katkılı Al₂O₃ şeritlerine uygulanan bağlayıcı çevrimi

Bağlayıcıları uzaklaştırılan numuneler alümina bot içerisinde 1600°C'de 2 saat sinterlenmiştir. Sinterleme sırasında ısıtma ve soğutma hızları 10°C/dk'dır.

Sinterlenmiş Fe-katkılı Al₂O₃ seramikler için kodlama xFeyPLzLP şeklinde yapılmıştır. **x**: kullanılan α -Al_{2(1-x)Fe_{2x}O₃ tozundaki katyonca %Fe miktarını, **y**: toz miktarına göre hacimce % α -Al₂O₃ çekirdek miktarını ve **z**: toz miktarına göre hacimce % sıvı faz yapıcı ilavelerin miktarını belirtmektedir.}

6.5. Fe-katkılı Al₂O₃ Seramikleri Üzerinde CNT Büyütülmesi

Yönlendirilmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi yöntemi ile üretilen Fe-katkılı Al₂O₃ seramikler, CCVD yöntemi ile CNT sentezinde altlık olarak kullanılmıştır. Altlıklar üzerinde CNT sentezi için kullanılan yöntem ve sentez koşulları, Bölüm 6.3'te belirtilen yöntem ve sentez koşulları ile aynıdır.

6.6. Karakterizasyon

6.6.1. $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozlarının karakterizasyonu

$Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozlarının faz analizi x-ışınları difraktometresi¹ (XRD) ile yapılmış ve ortalama tane boyutu, tane boyut dağılımı ve morfolojileri taramalı elektron mikroskobu² (SEM) ile incelenmiştir. Tozların spesifik yüzey alanı (S_p) BET³ metodu ile N_2 adsorpsiyonu kullanılarak ölçülmüştür. Homojen çöktürme yöntemi ile üretilen tozlar için kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin yüzey alanı üzerine olan etkisi, yanma sentezi ile üretilen tozlar için ise öğütmenin yüzey alanı üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

6.6.2. CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozlarının karakterizasyonu

CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozlarının faz analizi x-ışınları difraktometresi⁴ (XRD) ile yapılmıştır. Nanokompozit tozlar ayrıca, taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu^{5,6} (TEM) ve Raman spektrometresi⁷ ile karakterize edilmiştir. Raman analizi 632,82 nm dalga boyuna sahip He/Neon ışını ve 7 mW lazer gücü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Farklı CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozlarını kantitatif olarak karşılaştırabilmek amacıyla karbon miktarı (C_n) analizi yapılmıştır. Karbon miktarı analizi, flaş yanma adı verilen bir yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, numunedeki konsantrasyonla orantılı olarak sinyal veren bir ısıl iletkenlik detektörü tarafından tespit edilen karbonun bir anda ve tamamen CO_2 şeklinde oksitlenmesi esasına dayanır.

¹Rigaku-Rint 2200 XRD, Anadolu Üniversitesi, Türkiye

²FEG-SEM Jeol JSM 6700F, Paul Sabatier Üniversitesi, Fransa

³Micromeritics FlowSorb II 2300, Paul Sabatier Üniversitesi, Fransa

⁴Bruker D4 ENDEAVOR, Paul Sabatier Üniversitesi, Fransa

⁵TEM Jeol JEM 2100F, Anadolu Üniversitesi, Türkiye

⁶TEM Jeol 1011, Paul Sabatier Üniversitesi, Fransa

⁷DILORXY Micro-Raman set-up, Paul Sabatier Üniversitesi, Fransa

Kantitatif veri elde etmek için uygulanan bir diğer yöntem de BET yüzey alanı ölçümüdür. Nanokompozit tozlardaki karbonun uzaklaştırılması amacıyla 900°C’de 2 saat oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Nanokompozit tozların CCVD sonrası (S_n) ve oksidasyon sonrası yüzey alanı (S_o) değerleri ölçülerek CNT miktarı (ΔS) ve CNT kalitesini ($\Delta S/C_n$) gösteren parametreler hesaplanmıştır.

ΔS , bir gram tozun yüzey alanındaki artıştır. Karbonun, özellikle de CNT’lerin yüzey alanını, dolayısıyla da CNT (yığınlarının) miktarını göstermektedir ve Eşitlik 6.2’deki gibi hesaplanır [3].

$$\Delta S = S_n - S_o \quad (6.2)$$

$\Delta S/C_n$, bir gram karbonun yüzey alanında meydana gelen artıştır ve CNT’lerin kalitesini göstermektedir.

6.6.3. Fe-katkılı Al_2O_3 seramik altlıkların karakterizasyonu

Sinterlenmiş Fe-katkılı Al_2O_3 seramiklerin XRD analizleri $Cu K_\alpha$ ışınması kullanılarak 20–100° açıları arasında, 2°/dk tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. Bu numunelerin yönlenme fraksiyonu Eşitlik 6.4’te belirtilen, yarı kantitatif bir yöntem olan Lotgering faktörü hesaplanarak [95] belirlenmiştir.

$$\text{Yönlenme fraksiyonu } (f) = \frac{(p - p_0)}{(1 - p_0)} \quad (6.4)$$

p: yönlendirilmiş numunedeki {001} pikleri şiddetlerinin, tüm piklerin şiddetlerinin toplamına oranı

p₀: yönlendirilmiş numunedeki {001} pikleri şiddetlerinin, tüm piklerin şiddetlerinin toplamına oranı

Sinterlenmiş numunelerde mikroyapı gelişimi taramalı elektron mikroskobu⁸ (SEM) ile incelenmiştir. Kesitten (şerit döküm yönüne dik yönde) inceleme yapılabilmesi için numuneler kalıba alındıktan sonra otomatik parlatma

cihazında parlatılmıştır. Parlatma işleminden sonra kalıptan çıkarılan numuneler sinterleme sıcaklıklarının 50°C altında 30 dk dağlanmıştır. Daha sonra numuneler altın ile kaplanarak SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.6.4. CCVD sonrası altlıkların karakterizasyonu

CCVD sonrası Fe-katkılı Al₂O₃ seramik altlıklar ve bu altlıklar üzerinde büyüyen CNT'ler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve raman spektrometresi ile karakterize edilmiştir. SEM analizi numunelere herhangi bir kaplama işlemi uygulanmadan düşük voltaj değerinde (1 kV) gerçekleştirilmiştir.

⁸SEM Zeiss EVO 50, Anadolu Üniversitesi, Türkiye

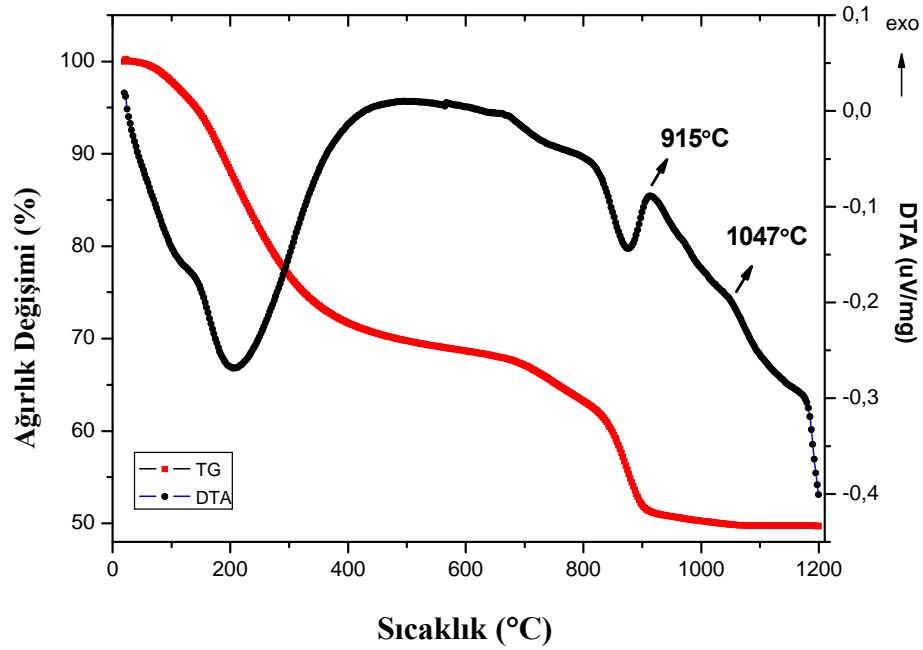
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ Tozlarının Sentezi

7.1.1. Homojen çöktürme ile üretilen $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozları

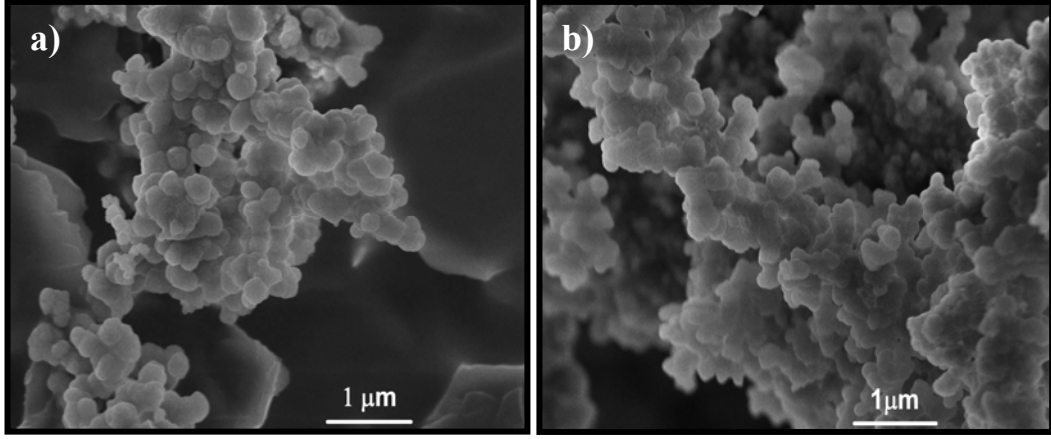
Homojen çöktürme yöntemi ile Fe-katkılı Al_2O_3 toz sentezi literatürde ilk defa bu çalışmada gerçekleştirilmiştir.

Homojen çöktürme yöntemi ile üretilen $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ tozuna ait TG/DTA grafiği Şekil 7.1'de görülmektedir. TG/DTA analizi sonucuna göre tozun $\sim 915^\circ C$ 'de amorf halden kübik (γ ya da θ) hale, $\sim 1047^\circ C$ civarında da kararlı faz olan $\alpha-Al_2O_3$ formuna dönüştüğü görülmektedir. Bu sonuçlara göre kalsinasyon sıcaklığı $1000^\circ C \leq T \leq 1050^\circ C$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.1. Homojen çöktürme yöntemi ile üretilen $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ tozuna ait TG/DTA grafiği

Kalsine edilen $\alpha-Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ tozlarının tane boyutu $\sim 200-250$ nm'dir (Şekil 7.2). Tane boyutu yeterince küçük olduğu için bu tozlara herhangi bir öğütme işlemi uygulanmamıştır.



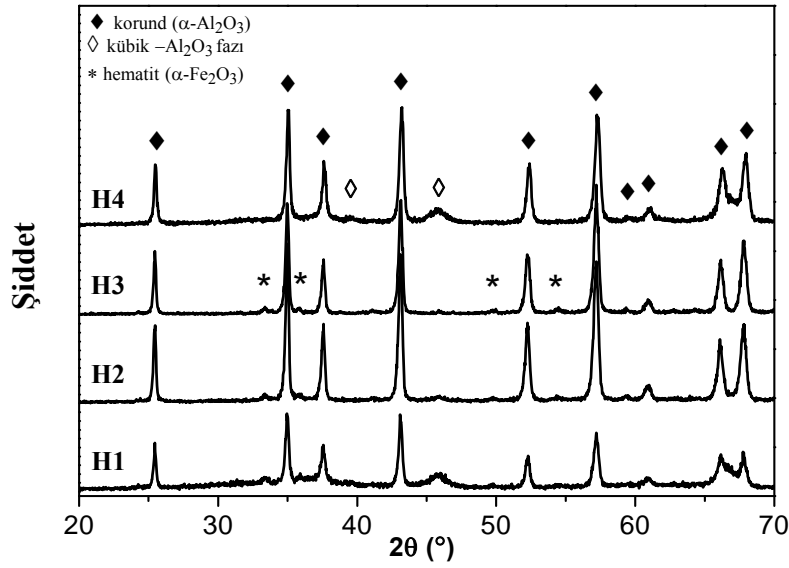
Şekil 7.2. Homojen çöktürme yöntemi ile üretilen ve 1000°C’de (a) 1 dk ve (b) 30 dk kalsine edilen $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ tozlarının SEM görüntüleri

Homojen çöktürme yöntemi ile üretilerek farklı sıcaklık ve sürelerde kalsine edilen $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozlarının XRD grafiklerinin her birinde $\alpha-Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozuna ait pikler görülmektedir (Şekil 7.3). Tozların katı çözelti formunda oluştuğu, piklerin saf $\alpha-Al_2O_3$ ’e göre daha küçük 2θ değerlerine doğru kaymasından anlaşılmaktadır. Bu kaymanın nedeni alüminaca zengin korund ($\alpha-Al_2O_3$) latisinde Al^{3+} iyonları ile yer değiştiren Fe^{3+} iyonlarıdır. Fe^{3+} ’ün iyonik yarıçapı Al^{3+} ’ten daha büyük olduğu için latis parametrelerinde değişiklik meydana gelmektedir.

Kalsine edilmiş $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ tozlarının (H1, H2 ve H3) XRD grafiklerinde az miktarda hematit ($\alpha-Fe_2O_3$) tespit edilmiştir. Daha az miktarda Fe içeren H4 tozunda ise hematit piklerine rastlanmamıştır. Peigney ve ark. [5] yaptıkları çalışmada, CCVD yöntemi ile CNT sentezi esnasında $\alpha-Fe_2O_3$ fazının büyük boyutlu Fe katalizörlerinin oluşmasına ve dolayısıyla da karbon fiber oluşumuna neden olduğunu bildirmişlerdir. Bu nedenle $\alpha-Al_2O_3$ ’ce ve $\alpha-Fe_2O_3$ ’ce zengin iki ayrı faz oluşumu istenmeyen bir durumdur. Muan ve Gee [94] nin çalışması referans alınarak belirlenen, $\alpha-Fe_2O_3$ ayrışması olmaksızın tek fazlı katı çözeltinin elde edilebilmesi için gerekli optimum Fe miktarı (katyonca %10), sentez yöntemine göre farklılık gösterebilmektedir.

H4 tozunda $\alpha-Fe_2O_3$ ayrışması meydana gelmemiştir ancak bu numune, 1050°C’de 1 saat kalsine edilmiş olmasına rağmen Fe miktarının düşük olması

(katyonca %5) sebebiyle α - formuna dönüşümün tamamlanamadığı XRD grafiğinde görülen kübik- Al_2O_3 fazına ait geniş piklerden anlaşılmaktadır. H4 tozunun tamamen α - formunda kristalleşebilmesi için daha yüksek kalsinasyon sıcaklığı ya da daha uzun kalsinasyon süresinin gerekli olduğu görülmektedir. H1 tozunun ($\text{Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$) XRD grafiğinde de kübik- Al_2O_3 fazına ait pikler görülmektedir. Bunun nedeni, 1000°C 'de 1 dakika kalsinasyon süresinin yetersiz olması nedeniyle kararlı α - formuna dönüşümün tamamlanamamış olmasıdır.



Şekil 7.3. Homojen çöktürme yöntemi ile hazırlanan $\text{Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ tozlarının XRD grafikleri

H1, H2 ve H3 tozlarının spesifik yüzey alanı (Tablo 7.1), artan kalsinasyon sıcaklığı ve/veya süresi ile azalmaktadır. Bununla birlikte, H1 ve H2 tozlarının yüzey alanları (sırasıyla, 38.73 ve $19.11 \text{ m}^2/\text{g}$) arasında büyük bir fark bulunmaktadır. Bunun nedeni, 1000°C 'de 1 dk kalsine edilmiş H1 tozunun içerdiği kübik- Al_2O_3 fazı nedeniyle yüzey alanının çok yüksek olmasıdır. H4 tozunun yüksek yüzey alanına sahip olmasının nedeni de, XRD analizi sonucunun da gösterdiği gibi, kararlı α - formuna dönüşümün tamamlanamamış olması sebebiyle mevcut olan kübik- Al_2O_3 fazıdır.

1000°C 'de 30 dakika kalsine edilen $\text{Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ tozunun (H2), gerek α - formuna dönüşüm gerekse kalsinasyon sonrası yüksek yüzey alanı değeri ($19.1 \text{ m}^2/\text{g}$) açısından optimum sonucu verdiği görülmüştür.

Tablo 7.1. Homojen çöktürme ile üretilen Fe-katkılı Al_2O_3 tozlarının ve bu tozlardan üretilen CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozlarının karbon miktarı ve yüzey alanı sonuçları

Toz Kodu	Toz Kompozisyonu	Toz ile ilgili açıklama	S_i (m^2/g)	Kompozit Kodu	C_n (%)	S_n (m^2/g)	S_o (m^2/g)	ΔS (m^2/g)	$\Delta S/C_n$ (%)
H1	$Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$	1000, 1	38.7	R-H1	13.9	53.9	31.1	22.8	164
H2	$Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$	1000, 30	19.1	R-H2	9.4	46.0	15.1	30.9	329
H3	$Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$	1050, 60	12.9	R-H3	12.4	33.9	13,0	20.9	169
H4	$Al_{1.9}Fe_{0.1}O_3$	1050, 60	31.9	R-H4	4.1	43.5	29,2	14.3	349

S_i (m^2/g): başlangıç $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozunun spesifik yüzey alanı

C_n (ağırlıkça %): nanokompozit tozun karbon miktarı

S_n (m^2/g): nanokompozit tozun spesifik yüzey alanı

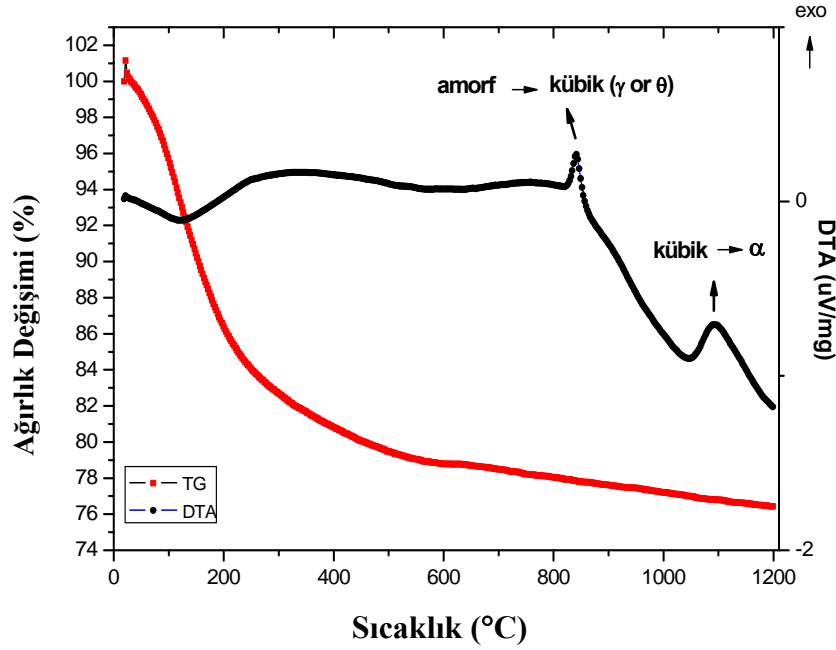
S_o (m^2/g): 900°C'de oksitlenen tozun spesifik yüzey alanı

ΔS : nanokompozit tozdaki karbon nanotüp miktarı ($\Delta S = S_n - S_o$)

$\Delta S/C_n$ (%): karbon nanotüp kalitesi

7.1.2. Yanma sentezi ile üretilen $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozları

Şekil 7.4'te yanma sentezi ile üretilen $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ tozuna ait TG/DTA grafiği görülmektedir. Amorf haldeki bu toz $\sim 840^\circ C$ 'de kübik (γ ya da θ) forma, $\sim 1093^\circ C$ 'de de kübik formdan α - Al_2O_3 formuna dönüşmektedir.



Şekil 7.4. Yanma sentezi yöntemi ile üretilen $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ tozuna ait TG/DTA grafiği

TG/DTA analizi sonuçlarına göre belirlenen sıcaklık ve sürelerde kalsine edilen tozların yüzey alanı ($Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ tozu için $S_i = 3.3 \text{ m}^2/g$, Tablo 7.2) düşük olduğundan kalsinasyon sonrasında öğütme işlemi uygulanmıştır. Öğütülmüş tozların yüzey alanları (S_i) Tablo 7.2'de belirtilmiştir. Bu değerler incelendiğinde bilyalı öğütmenin yüzey alanı üzerinde çok etkili olmadığı ($5.6 \text{ m}^2/g$), buna karşılık atritör değirmende öğütülmüş tozun yüzey alanında ~ 10 kat artış meydana geldiği ($32,9 \text{ m}^2/g$) görülmektedir. Şekil 7.5'te atritör ve bilyalı değirmende öğütülmüş $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ tozlarının SEM görüntüleri görülmektedir.

Tablo 7.2. Yanma sentezi ile üretilen Fe-katkılı Al_2O_3 tozlarının ve bu tozlardan üretilen CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozlarının karbon miktarı ve yüzey alanı sonuçları

Toz Kodu	Toz Kompozisyonu	Toz ile ilgili açıklama	S_i (m^2/g)	Kompozit Kodu	C_n (%)	S_n (m^2/g)	S_o (m^2/g)	ΔS (m^2/g)	$\Delta S/C_n$ (%)
C1	$Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$	Öğütülmemiş	3.3	R-C1	2.3	14.4	3.8	10.6	461
C2	$Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$	Atritör öğütme	32.9	R-C2	8.2	48.6	11.0	37.6	459
C3	$Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$	Bilyalı öğütme	5.6	R-C3	2.8	17.6	4.0	13.6	486
C4	$Al_{1.9}Fe_{0.1}O_3$	Bilyalı öğütme	5.4	R-C4	0.7	5.9	4.9	1.0	143

S_i (m^2/g): başlangıç $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozunun spesifik yüzey alanı

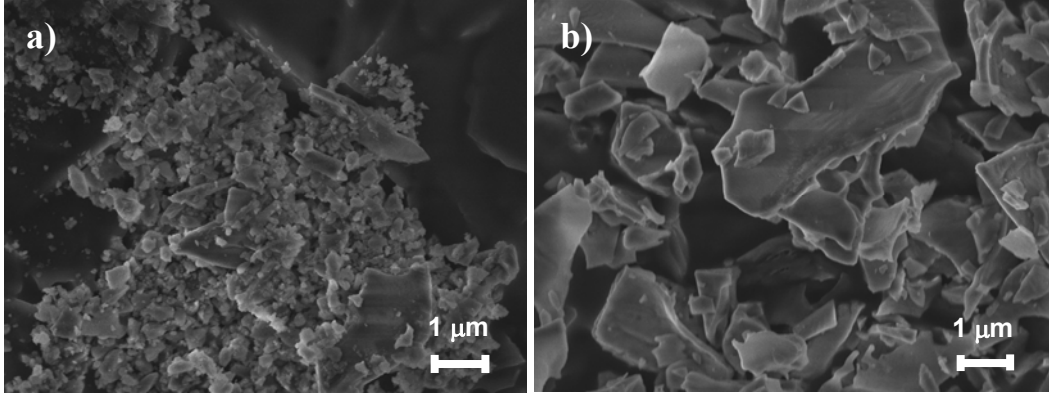
C_n (ağırlıkça %): nanokompozit tozun karbon miktarı

S_n (m^2/g): nanokompozit tozun spesifik yüzey alanı

S_o (m^2/g): 900°C'de oksitlenen tozun spesifik yüzey alanı

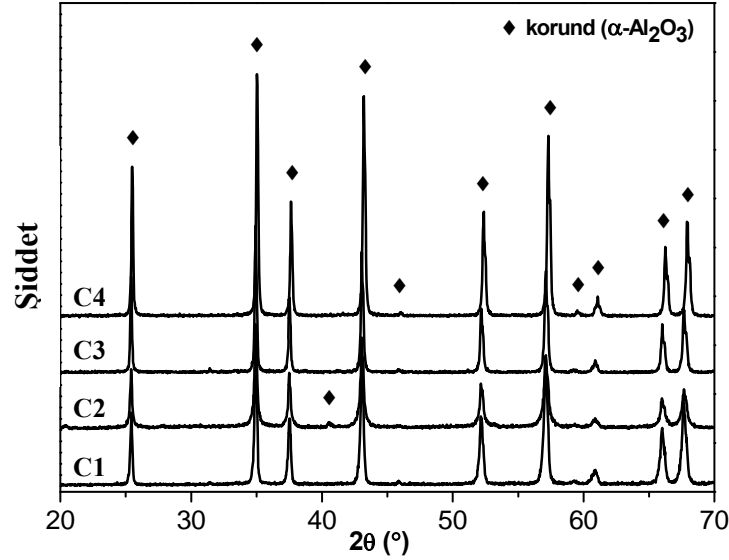
ΔS : nanokompozit tozdaki karbon nanotüp miktarı ($\Delta S = S_n - S_o$)

$\Delta S/C_n$ (%): karbon nanotüp kalitesi



Şekil 7.5. Yanma sentezi yöntemi ile üretilen ve kalsinasyon sonrasında (a) atritör değirmende (b) bilyalı değirmende öğütülen $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ tozlarının SEM görüntüleri

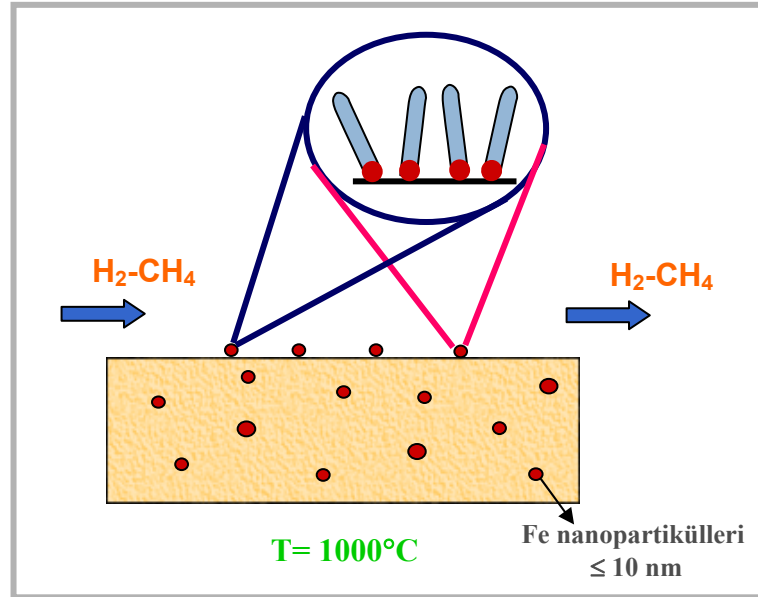
Öğütülen $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ (C1, C2 ve C3) ve $Al_{1.9}Fe_{0.1}O_3$ (C4) tozlarının XRD grafikleri (Şekil 7.6) incelendiğinde, bu tozların tamamen $\alpha-Al_2O_3$ formunda kristalleştikleri ve homojen çöktürme tozlarına göre daha yüksek bir sıcaklıkta ($\geq 1100^\circ C$) kalsine edilmiş olmalarına rağmen herhangi bir hematit ($\alpha-Fe_2O_3$) ayrışmasının gerçekleşmediği görülmektedir. Bunun kinetik bir etki olduğu düşünülmektedir. Çünkü yanma sentezi yöntemi ile toz sentezi homojen çöktürme yöntemine kıyasla çok daha hızlı bir prostestir.



Şekil 7.6. Yanma sentezi yöntemi ile hazırlanan Fe-katkılı Al_2O_3 tozlarının XRD grafikleri

7.1.3. Homojen çöktürme ile üretilen tozlar kullanılarak hazırlanan CNT-Fe-Al₂O₃ nanokompozit tozları

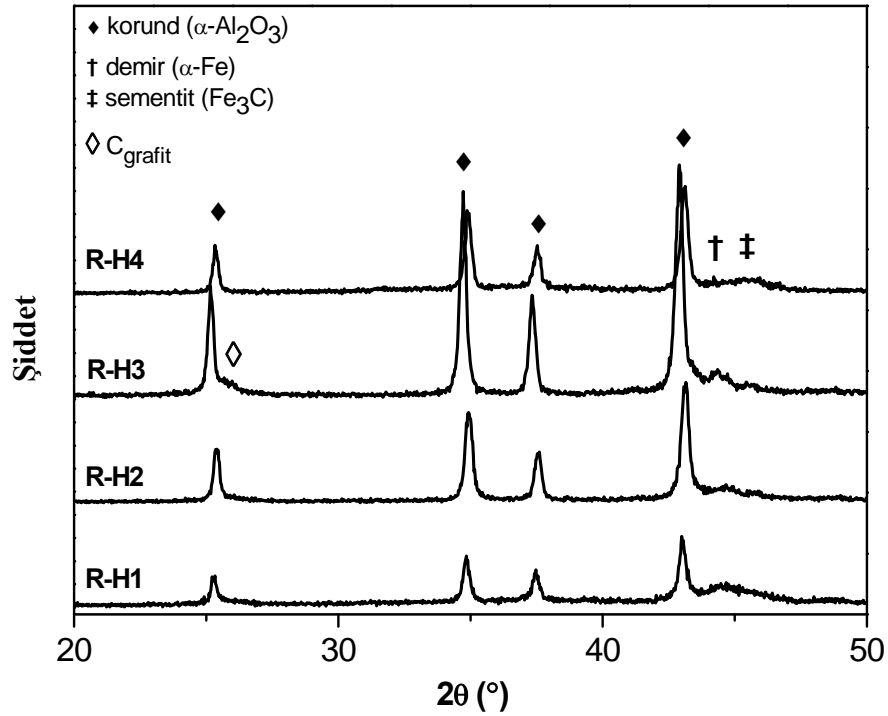
Katalitik kimyasal buharla biriktirme (CCVD) yöntemi ile CNT sentezinde başlangıç hammaddesi olarak kullanılan α -Al_{2(1-x)Fe_{2x}O₃ tozlarının indirgenmesi esnasında Fe⁺³ kanyonları, oksit tanelerinin yüzeyinde ve içinde, çapları nanometre boyutlarında olan Fe nanopartiküllerini oluşturur [3]. Sadece oksit tanelerinin yüzeyindeki ve çapları yaklaşık olarak ≤ 10 nm olan nanopartiküller CH₄'ün ayrışmasını ve ardından CNT oluşumunu katalize eder (Şekil 7.7).}



Şekil 7.7. α -Al_{2(1-x)Fe_{2x}O₃ tozlarını kullanarak CCVD yöntemi ile CNT sentezinin şematik olarak gösterimi}

Homojen çöktürme ile üretilen tozlardan hazırlanan CNT-Fe-Al₂O₃ nanokompozit tozlarının XRD grafikleri Şekil 7.8'de görülmektedir. Korund pikleri, kısmen indirgenmiş α -Al_{2(1-x)Fe_{2x}O₃ ($x \leq 0,1$) tozlarına ya da α -Al₂O₃'e karşılık gelmektedir. CCVD öncesi mevcut olan α -Fe₂O₃ piklerinin CCVD sonrasında kaybolması Fe'ce zengin fazın tamamen indirgenerek büyük (~30 nm) Fe nanopartiküllerini oluşturduğunu göstermektedir. Bu sonuç daha önce yapılan çalışmalarla [63] uyumludur. XRD analizi sonuçları}

nanokompozit tozlarının hepsinde düşük şiddete sahip Fe_3C piklerinin ve ayrıca R-H1, R-H2 ve R-H3 nanokompozit tozlarında da α -Fe piklerinin bulunduğunu göstermektedir. α -Fe pikleri, karbon fiber ve/veya aktif olmayan Fe_3C 'nin oluşmasına neden olan büyük Fe partiküllerinin varlığına işaret etmektedir. Ayrıca, R-H1 ve R-H3 nanokompozit tozlarının XRD grafiklerinde, 26° civarında, grafin tabakaları arasındaki mesafeye karşılık gelen geniş bir pik bulunmaktadır. Ancak, bu pikin grafitte mi yoksa CNT'lere mi ait olduğunu XRD grafiklerinden anlamak mümkün değildir. Bu nedenle XRD sonuçlarında C_{grafit} olarak gösterilmiştir. R-H2 ve R-H4 nanokompozit tozlarında ise bu pik, α - Al_2O_3 'ün (0112) piki tarafından maskelenmektedir.



Şekil 7.8. Homojen çöktürme ile üretilen α - $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozlarından hazırlanan CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozlarının XRD grafikleri

R-H1, R-H2, R-H3 ve R-H4 nanokompozit tozlarının karbon miktarları (C_n , Tablo 7.1) ağırlıkça %4.1–13.9 arasında değişmektedir. En fazla karbon miktarına, en yüksek yüzey alanına sahip olan H1 tozundan hazırlanan R-H1 nanokompozit tozu sahiptir. Ancak, elde edilen sonuçlara göre, karbon

miktarları ile yüzey alanları arasında bir bağlantı kurmak mümkün değildir. R-H2 nanokompozit tozunun yüzey alanı R-H3'ten daha yüksek olmasına rağmen karbon miktarı daha düşüktür. Bunun nedeni, R-H3 nanokompozit tozunda CNT'lerin yanı sıra amorf karbon ve/veya karbon nanofiberlerin de bulunması olabilir. R-H4'ün karbon miktarının diğer nanokompozit tozlara göre çok daha düşük olmasının sebebi de, içerdiği düşük Fe oranı nedeniyle katalizör nanopartiküllerin miktarının daha az olmasıdır.

CCVD esnasında karbon çoğunlukla tüp formunda oluşmaktadır. Bu nedenle, nanokompozit tozların yüzey alanları (S_n), CCVD öncesi tozların yüzey alanlarından (S_i) daha yüksektir. Oluşan karbonun, özellikle CNT'lerin, miktarı arttıkça nanokompozit tozların S_n değerleri artar. Matris tanelerinin yüzeyinde oluşan Fe ve Fe_3C nanopartiküllerinin yüzey alanındaki artışa olan katkıları çok daha azdır [96].

Laurent ve ark. [4], nanokompozit tozlardaki karbonun $900^\circ C$ 'de oksitlenerek elimine edilmesi sonrasında ölçülen yüzey alanı değerlerinin, CCVD öncesi yüzey alanı değerlerine yakın ya da biraz düşük olduğunu bildirmişlerdir. Tablo 7.1'deki yüzey alanı sonuçları incelendiğinde; R-H1, R-H2 ve R-H4 nanokompozit tozlarının oksidasyon sonrası ölçülen S_o değerleri ile CCVD öncesi ölçülen S_i değerleri arasında önemli bir fark olduğu görülmüştür. Bunun nedeni kübik Al_2O_3 fazının, CCVD ve oksidasyon prosesleri esnasında kısmen ya da tamamen α -formuna dönüşmesi olabilir. Ayrıca, ince taneli matrisin bu ısı işlemler esnasında sinterlenmesi de yüzey alanlarındaki bu azalmada etkili olmuş olabilir.

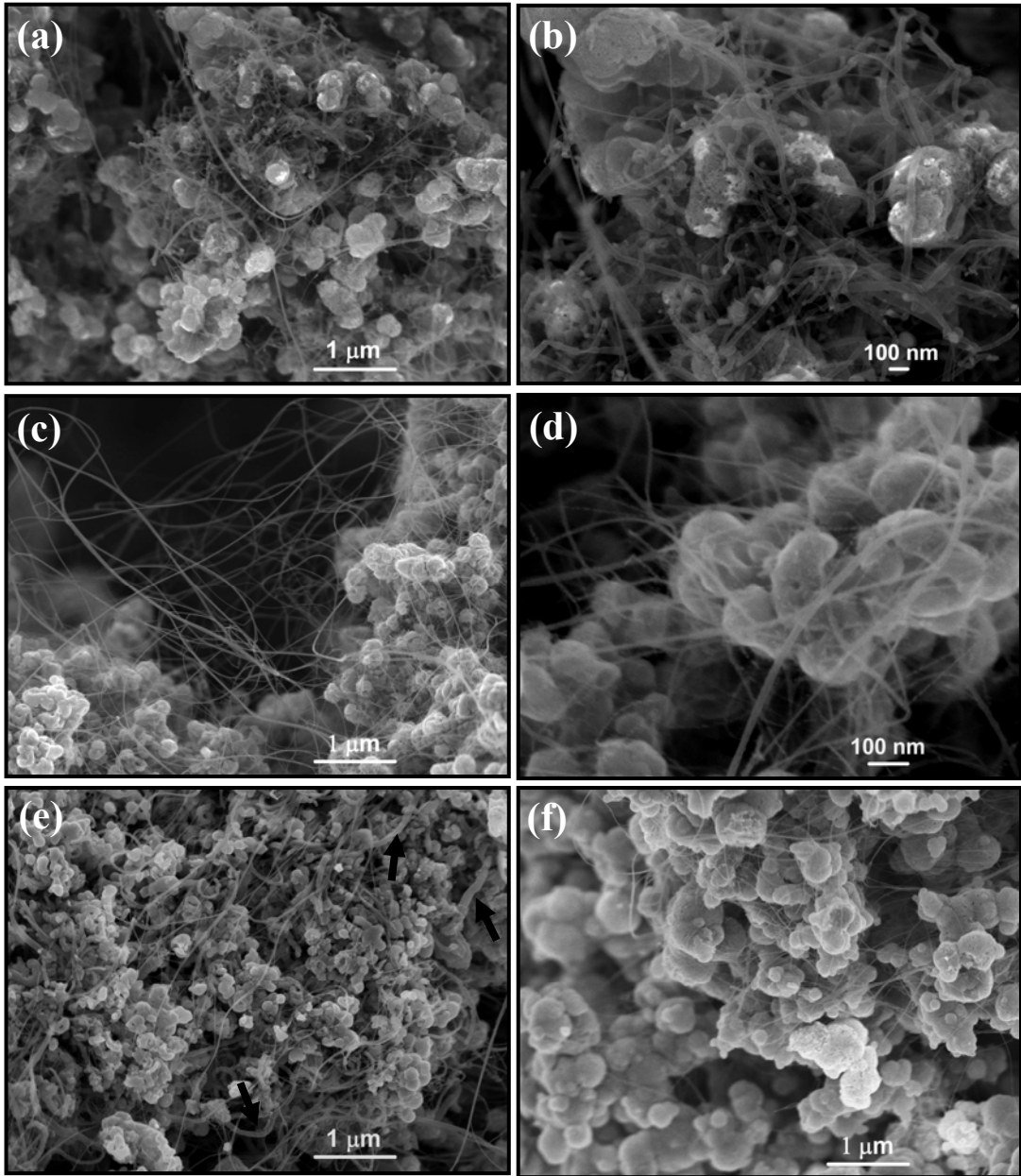
Nanokompozit tozlardaki CNT miktarı (ΔS , Tablo 7.1), katalizör miktarına ve kullanılan matris tozunun yüzey alanına bağlıdır. Matris tozunun yüzey alanı ne kadar yüksek olursa, oksit tanelerinin yüzeyinde oluşan metal nanopartiküllerin miktarı da o kadar fazla olur. R-H1 nanokompozit tozunun yüzey alanı (S_n , $53.9 \text{ m}^2/\text{g}$) diğer nanokompozit tozlardan daha fazla olduğu için en yüksek CNT miktarına sahip olması beklenir. Ancak, daha düşük S_n değerine sahip olan R-H2'nin ΔS miktarı R-H1'den daha fazladır. Bunun nedeni, H2 tozunun kübik- Al_2O_3 gibi geçiş fazlarını içermemesidir.

Laurent ve ark. [6] yaptıkları bir CCVD çalışmasında, amorf ya da geçiş fazlarının yüksek yüzey alanına sahip olmaları sebebiyle, indirgenme esnasında oluşan çok küçük metal nanopartiküllerin birleşerek büyük nanopartiküllerin oluşmasına neden olduklarını göstermişlerdir. Bu durum CNT'lerden ziyade, karbon fiberlerin ya da aktif olmayan katalizör partiküllerinin oluşmasına neden olur. Ayrıca, geçiş fazlarının indirgenme esnasında kristalleşmesi, karbonun oksit taneleri içerisinde hapsolmesine neden olur ve dolayısıyla, elde edilen CNT miktarı azalır. Bu yüzden, CNT-Fe-Al₂O₃ nanokompozit tozlarının üretiminde, tamamen α -Al₂O₃ formunda kristalleşmiş Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O₃ tozlarının kullanılması gerekmektedir [6].

$\Delta S/C_n$ parametresi CNT'lerin kalitesi hakkında fikir vermektedir. Yüksek $\Delta S/C_n$ değeri, daha küçük ortalama tüp çapı ve/veya daha az duvar sayısına sahip nanotüpler ve/veya daha az karbon fiber anlamlarına gelmektedir [3]. $\% \Delta S/C_n \geq 200 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu zaman nanokompozit tozların amorf karbon içermediği bildirilmiştir [97]. R-H1, R-H2, R-H3 ve RH4 nanokompozit tozlarının $\Delta S/C_n$ değerleri sırasıyla 164, 329, 169 ve 349 m^2/g dır. En yüksek $\Delta S/C_n$ değerine (349 m^2/g), bir miktar kübik-Al₂O₃ fazı içermesine rağmen, %5 Fe içeren R-H4 nanokompozit tozunun sahip olduğu görülmektedir. Peigney ve ark. [5] da, indirgenme esnasında daha küçük Fe nanopartiküllerinin oluşmasını sağladığı için en iyi CNT kalitesinin katyonca %5 Fe içeren Al_{1,9}Fe_{0,1}O₃ katı çözeltilerinden elde edildiğini ortaya koymuşlardır.

CNT miktarı (ΔS) ve CNT kalitesi ($\Delta S/C_n$) açılarından optimum sonucu R-H2 nanokompozit tozu vermiştir.

Şekil 7.9'da CNT-Fe-Al₂O₃ nanokompozit tozlarının SEM görüntüleri görülmektedir. R-H1 nanokompozit tozunun SEM görüntüleri (Şekil 7.9 (a) ve (b)), $\Delta S/C_n$ değeri (164 m^2/g) ile uyumlu olarak, matris tanelerinin etrafını saran CNT'lerin yanı sıra, çok sayıda karbon fiberin de mevcut olduğunu göstermektedir. Bunun nedeninin, kübik-Al₂O₃ fazının ve ayrışan α -Fe₂O₃ fazının neden olduğu büyük katalizör partikülleri olduğu düşünülmektedir.



Şekil 7.9. Homojen çöktürme ile üretilen $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozlarından hazırlanan (a,b) R-H1 (c,d) R-H2 (e) R-H3 ve (f) R-H4 CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozlarının FEG-SEM görüntüleri

Yüksek sıcaklıkta ve uzun süre (1050°C, 1 saat) kalsine edilen H3 tozundan hazırlanan R-H3 nanokompozit tozu da çok miktarda karbon fiber içermektedir (Şekil 7.9 (e)). Bu SEM görüntüsü, R-H3 nanokompozit tozunun düşük CNT miktarına (ΔS , 20.9 m²/g) sahip olmasına rağmen, karbon miktarının (C_n , %12.4) yüksek oluşunu açıklamaya yardımcı olmaktadır. Yüksek kalsinasyon

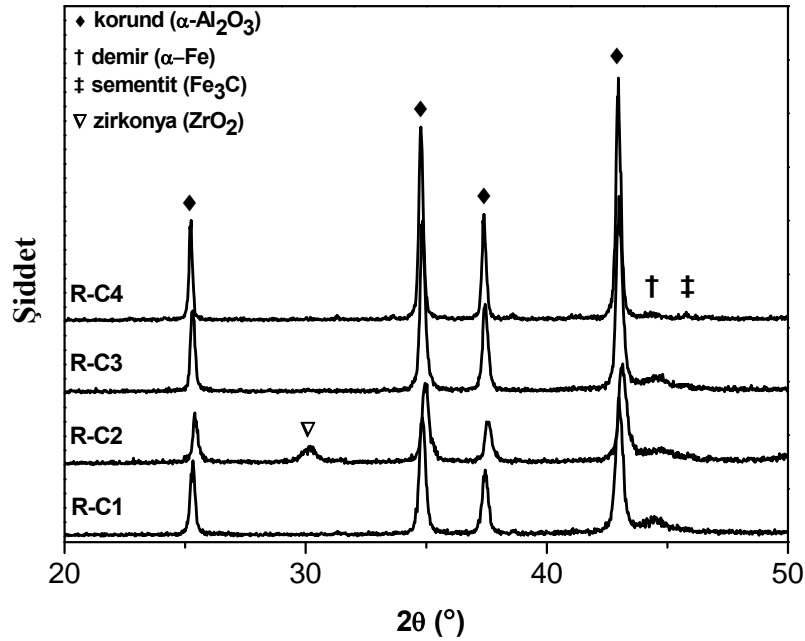
sıcaklığı ve uzun kalsinasyon süresi, sinterleşme etkisi nedeniyle yüzey alanında düşüşe ve ayrıca daha fazla hematit ayrışmasına, dolayısıyla da karbon fiber oluşumuna neden olur.

Diğer nanokompozit tozlarına göre daha az Fe içeren R-H4'ün beklendiği gibi çok az miktarda CNT içerdiği görülmektedir (Şekil 7.9 (f)).

R-H2'nin mikroyapı görüntülerinde (Şekil 7.9 (c) ve (d)) α -Fe₂O₃'ce zengin fazın neden olduğu az miktardaki karbon fiberlerin yanı sıra çok miktarda CNT yığını ve tek tek oluşmuş nanotüpler görülmektedir. Yüzey alanı sonuçları da R-H2'nin yüksek miktarda ve kaliteli nanotüpler içerdiğini desteklemektedir (ΔS : 30.9 m²/g ve $\Delta S/C_n$: 329 m²/g).

7.1.4. Yanma sentezi ile üretilen tozlar kullanılarak hazırlanan CNT-Fe-Al₂O₃ nanokompozit tozları

Yanma sentezi ile üretilen tozlar kullanılarak hazırlanan nanokompozit tozların (R-C1, R-C2, R-C3 ve R-C4) XRD grafiklerinde α -Al₂O₃ ya da kısmen indirgenmiş α -Al_{2(1-x)Fe_{2x}O₃ (x ≤ 0.1) tozlarına karşılık gelen α -Al₂O₃ pikleri görülmektedir (Şekil 7.10).}



Şekil 7.10. Yanma sentezi ile üretilen α -Al_{2(1-x)Fe_{2x}O₃ tozlarından hazırlanan CNT-Fe-Al₂O₃ nanokompozit tozlarının XRD grafikleri}

XRD grafiklerinde Fe₃C pikleri belli belirsizdir ve çok düşük şiddete sahip α-Fe pikleri nanokompozit tozların hepsinde mevcuttur. C_{grafit} piki ise α-Al₂O₃'ün (0112) piki ile çakıştığı için ayırt edilememektedir.

Nanokompozit tozların karbon miktarları (C_n) Tablo 7.2'de belirtilmiştir. R-C2'nin C_n değeri (%8.2), R-C1 ve R-C3 nanokompozit tozlarının yaklaşık olarak 4 katıdır. Atritör değirmende yapılan öğütmenin; yüzey alanını önemli ölçüde artırarak CCVD sonrası elde edilen karbon miktarını artırmada çok etkili olduğu görülmüştür. Bu sonuç, Laurent ve ark. [4] nın, atritör değirmende yapılan öğütmenin karbon miktarı üzerine bir etkisi olmadığını belirttikleri çalışmaları ile uyumlu değildir. R-C4 nanokompozit tozu ise Fe miktarının düşük olması sebebiyle CNT büyümesini aktive edecek olan katalizör partiküllerinin miktarının az olmasından dolayı ve neredeyse hiç karbon içermemektedir (%0.7). Ayrıca, C4 katı çözeltisinin bilyalı değirmende öğütülmüş olması sebebiyle düşük yüzey alanına sahip olması da R-C4'ün çok düşük karbon miktarına sahip olmasında etkilidir.

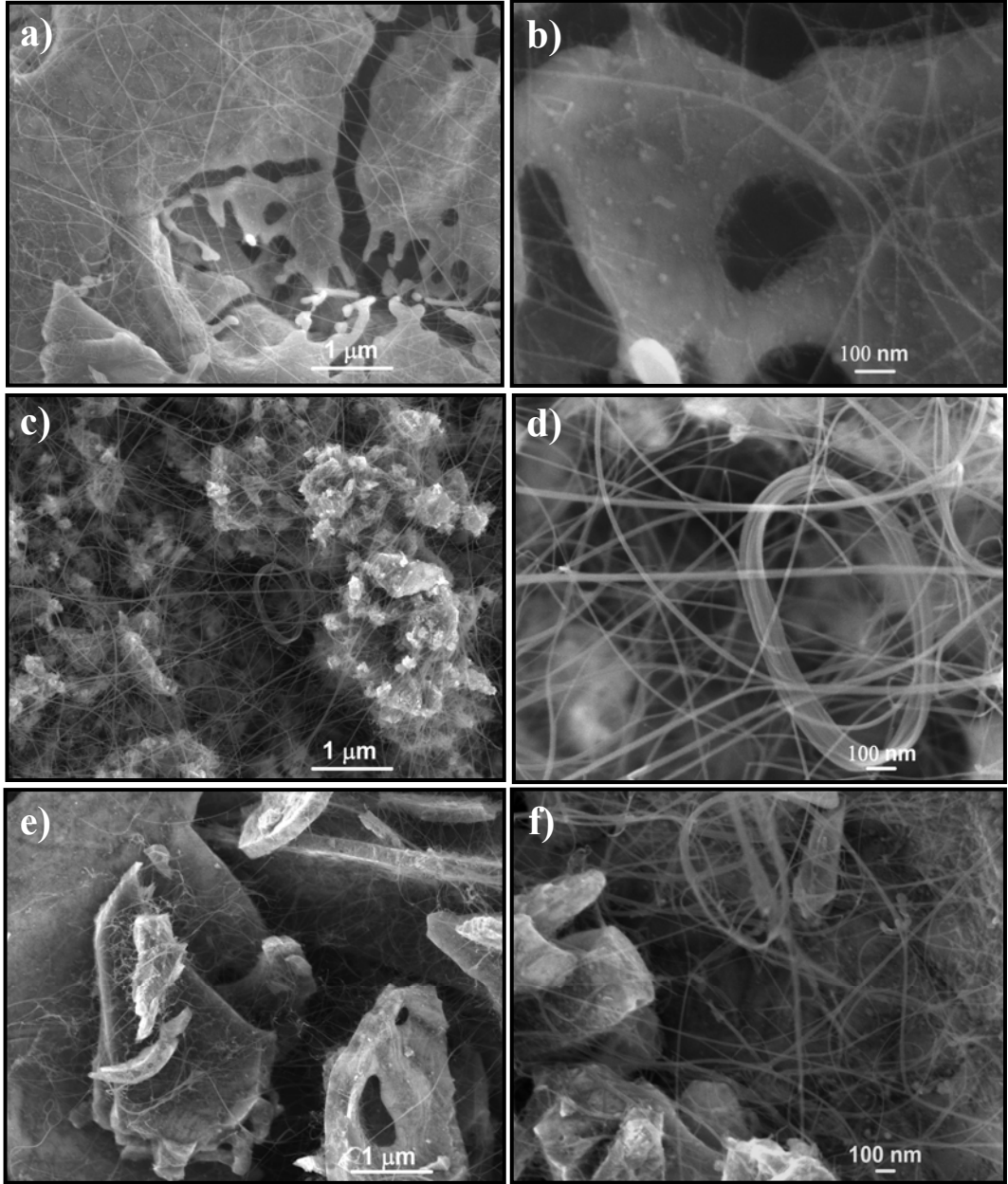
Al_{2(1-x)Fe_{2x}O₃ tozlarının, nanokompozit tozların ve oksitlenmiş tozların yüzey alanları (sırasıyla S_i, S_n ve S_o) Tablo 7.2'de verilmiştir. Nanokompozit tozların S_n değerleri, CNT'lerin etkisi nedeniyle, üretildikleri tozların S_i değerlerinden daha büyüktür.}

Düşük yüzey alanına sahip tozların S_i değerleri (C1: 3.3, C3: 5.6 ve C4: 5.4 m²/g) ve bu tozlardan hazırlanan nanokompozit tozların oksidasyon sonrası ölçülen S_o değerleri (R-C1: 3.8, R-C3: 4.0 ve R-C4: 4.9 m²/g) birbirine yakındır. Ancak, ince tane boyutuna sahip C2 tozundan (S_i, 32.9 m²/g) hazırlanan R-C2 nanokompozit tozunun oksidasyon sonrası yüzey alanında büyük düşüş meydana geldiği görülmektedir (S_o, 11 m²/g). Bu durum, ince taneli matrisin CCVD ve oksidasyon sırasında sinterlenmesinden kaynaklanıyor olabilir.

Atritör değirmende öğütülmüş yüksek yüzey alanına sahip (32.9 m²/g) C2 tozundan hazırlanan R-C2 nanokompozit tozunun CNT miktarının (ΔS, 37.6 m²/g), diğer nanokompozit tozlardan (R-C1, R-C3 ve R-C4) çok daha fazla olduğu görülmektedir (Tablo 7.2). ΔS değerleri, karbon miktarı (C_n) analizi sonuçları ile de uyumludur.

Katyonca %10 Fe içeren $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ tozlarından hazırlanan R-C1, R-C2 ve R-C3 nanokompozit tozlarının $\Delta S/C_n$ (CNT kalitesi) parametreleri birbirine yakındır ve yüksek değerlere sahiptir. Öğütme prosesinin CNT kalitesini etkilemediği görülmektedir. Katyonca %5 Fe içeren $Al_{1.9}Fe_{0.1}O_3$ tozundan hazırlanan R-C4 nanokompozit tozunun $\Delta S/C_n$ değeri çok düşüktür ancak, bu nanokompozit tozunda hemen hemen hiç karbon oluşmadığından R-C4 için CNT kalitesi parametresini karşılaştırmak güvenilir sonuçlar vermemektedir.

Yanma sentezi ile üretilen $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ tozlarından hazırlanan CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozlarının SEM görüntüleri (Şekil 7.11), $\Delta S/C_n$ parametreleri ile uyumlu olarak nanokompozit tozlarda çoğunlukla CNT'lerin oluştuğunu göstermektedir. Öğütme prosesinin verimi (yüzey alanı bakımından) arttıkça elde edilen CNT miktarının da arttığı SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. Fe-katkılı Al_2O_3 tozunun bilyalı değirmende öğütülmüş olması, hiç öğütülmemiş toza kıyasla CCVD sırasında elde edilen CNT miktarında artışa neden olmuştur (Şekil 7.11 (e), (f) ve (a), (b)). Atritör değirmende yapılan öğütme ise CNT miktarını önemli ölçüde artırarak uzun ve esnek CNT'lerin üretilmesini sağlamıştır (Şekil 7.11 (c) ve (d)).



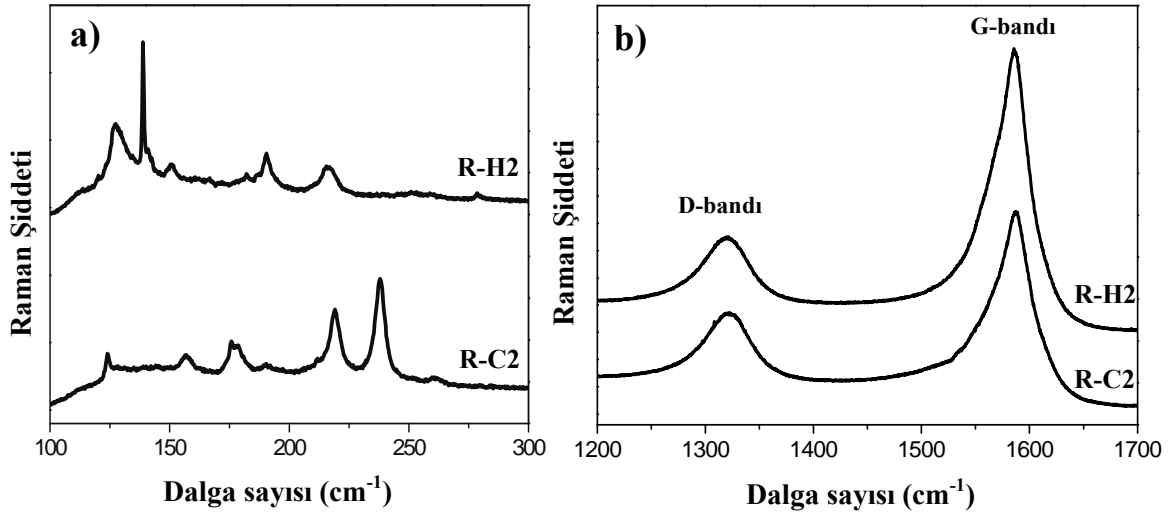
Şekil 7.11. Yanma sentezi ile üretilen $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ tozlarından hazırlanan **(a, b)** R-C1, **(c,d)** R-C2 ve **(e,f)** R-C3 CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozlarının FEG-SEM görüntüleri

7.1.5. Homojen çöktürme ve yanma sentezi ile üretilen tozlardan hazırlanan CNT-Fe-Al₂O₃ nanokompozit tozların karşılaştırılması

Yüzey analizi ölçümleri ve SEM analizi sonuçları; hem homojen çöktürme hem de yanma sentezi ile üretilen tozlar kullanılarak kaliteli karbon nanotüplerin üretilebileceğini göstermiştir.

Nanokompozit tozları ΔS ve $\Delta S/C_n$ parametlerine göre karşılaştırmak sadece tozların aynı yöntemle üretildiği durumlarda mümkündür. Farklı iki yöntemle hazırlanan nanokompozit tozların ΔS ve $\Delta S/C_n$ parametrelerini karşılaştırmak sağlıklı sonuçlar vermez. SEM analizi de nanotüp dışındaki karbon formları (örneğin karbon fiberler) hakkında detaylı bir bilgi sağlayamaz. Bu nedenle, homojen çöktürme ve yanma sentezi yöntemlerinin CNT büyütülmesi üzerine olan etkilerinin karşılaştırılabilmesi amacıyla, CNT miktarı ve kalitesi açısından optimum sonuçları veren R-H2 ve R-C2 nanokompozit tozları geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve Raman spektrometresi ile karakterize edilmiştir.

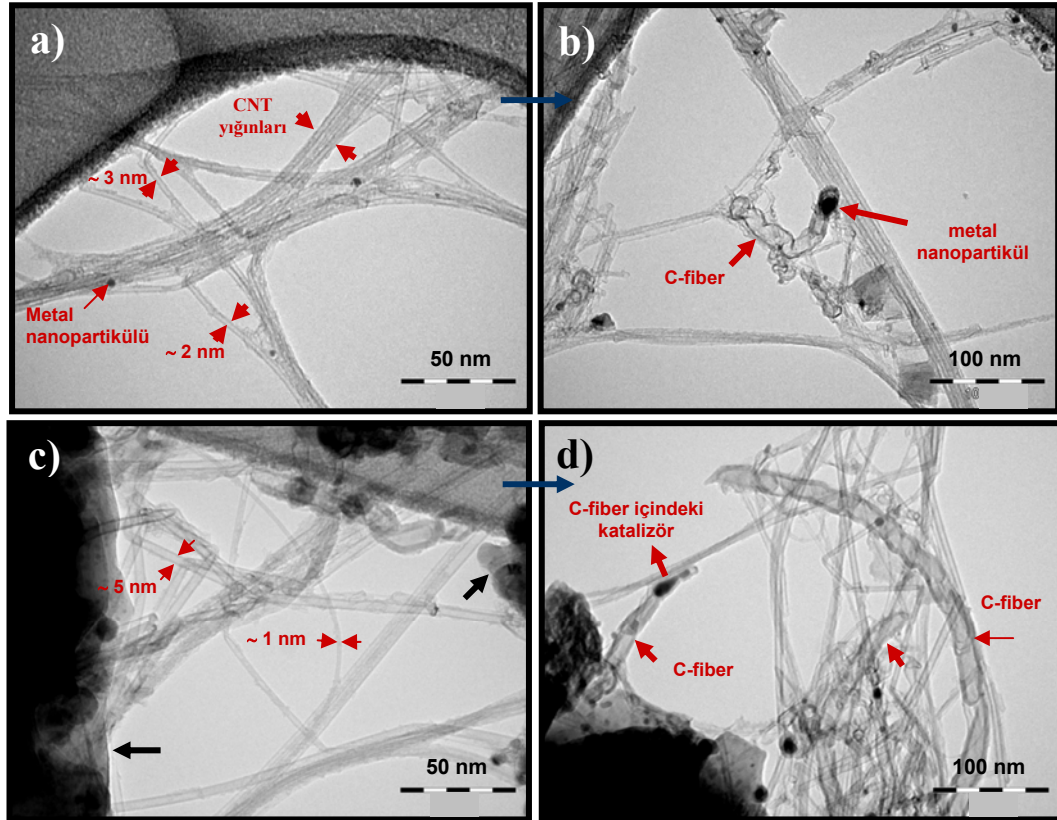
Şekil 7.12'de R-H2 ve R-C2 nanokompozit tozlarının Raman grafikleri görülmektedir.



Şekil 7.12. R-H2 ve R-C2 nanokompozit tozlarının (a) düşük frekans bölgesindeki (b) yüksek frekans bölgesindeki Raman grafikleri

Tek duvarlı nanotüplerin çapları hakkında bilgi veren RBM (radial breathing modes) pikleri Raman spektrumunun düşük frekans (dalga sayısı) bölgesinde yer alır (Şekil 7.12 (a)). RBM piklerinin frekanslarından hesaplanan [98] tüp çapları R-H2 için 1.02–1.76 nm ve R-C2 için 0.83–1.83 nm arasındadır. Ancak, tek bir dalga boyu ile numunedeki bütün CNT'leri taramanın mümkün olmadığı unutulmamalıdır. Raman spektrumunun yüksek frekans bölgesinde D-bandı ve G-bandı şiddet oranları ($I_{D/G}$) karşılaştırılmıştır (Şekil 7.12 (b)). D-bandı numunedeki yapısal hataların ve G-bandı da sp^2 bağlanmasının bir göstergesidir. $I_{D/G}$ oranı R-H2 için %30 ve R-C2 için %41'dir. Artan $I_{D/G}$ değeri çoğunlukla, karbon nanofiberler gibi yapısal hata içeren karbon filamentlerin miktarındaki artışı gösterir.

Şekil 7.13'te R-H2 ve R-C2 nanokompozit tozlarının TEM görüntüleri görülmektedir (Şekil 7.13 (c) ve (d)).

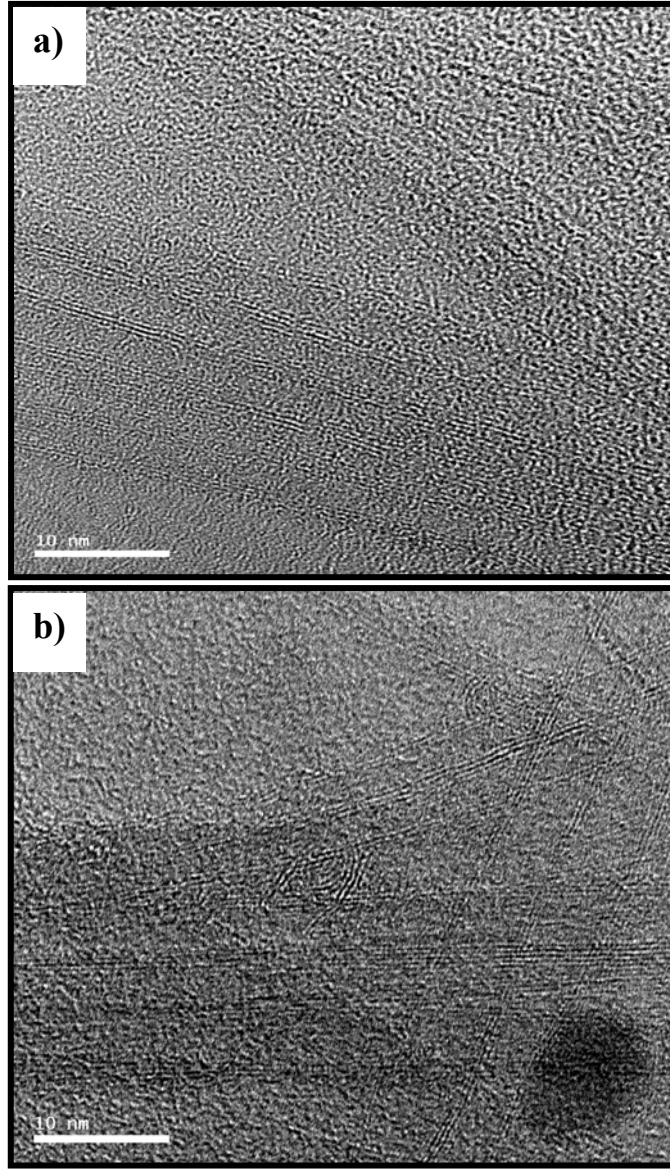


Şekil 7.13. (a,b) R-H2 ve (c,d) R-C2 nanokompozit tozlarının geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri

R-H2 nanokompozit tozuna ait TEM görüntüleri incelendiğinde, CNT'lerin çoğunlukla ~10 nm çapında nanotüp demetleri (yığınları) oluşturdukları, bunun yanı sıra 2–3 nm çapındaki tek tek ayrılmış CNT'lerin de bulunduğu görülmektedir. Ayrıca nanotüplerin etrafını bir safsızlık tabakasının sardığı göze çarpmaktadır (Şekil 7.13 (a) ve (b)). Karbon nanotüplerin çapını katalizör partiküllerinin boyutunun belirlediği ve ~ 3 nm ve altındaki katalizör partiküllerinden SWNT'lerin büyüdüğü bilinmektedir. Bu nedenle, nanokompozit tozlardaki 2–3 nm'lik CNT'lerin tek duvarlı oldukları düşünülmektedir. R-H2 nanokompozit tozunda, az miktarda, fiber şeklinde yapısal hatalar içeren karbon yapılarına rastlanmıştır. Bu yapıların, α -Fe₂O₃'ün indirgenmesi esnasında oluşan büyük boyutlu Fe nanopartiküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

R-C2 nanokompozit tozunun TEM görüntülerinde 1–5 nm çaplarındaki nanotüplerin çoğunlukla tek tek ayrılmış olarak bulunduğu görülmektedir (Şekil 7.13 (c) ve (d)). Ayrıca, ~7 nm çapında nanotüp yığınları da mevcuttur. TEM analizleri, R-C2 nanokompozit tozunda R-H2'ye kıyasla daha fazla C-fiber olduğunu ve R-C2'nin tüp çap dağılımının R-H2'den daha geniş olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, Raman spektrumlarından belirlenen I_{D/G} oranları ve RBM piklerinden hesaplanan tüp çapları ile uyumludur. Bununla birlikte, R-H2'de görülen CNT'lerin etrafını saran safsızlık tabakası R-C2'deki nanotüplerde görülmemektedir.

R-H2 ve R-C2 nanokompozit tozlarına ait yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) görüntüleri CNT'lerin duvarlarını açığa çıkarmaktadır (Şekil 7.14). Şekil 7.14 (b)'deki CNT'lerin çoğunlukla 2–3 duvarlı oldukları, Şekil 7.14 (a)'da ise CNT'lerin daha fazla sayıda duvara ve buna karşın daha dar bir çap dağılımına sahip oldukları görülmektedir. HRTEM sonuçları, her iki nanokompozit tozunun da kaliteli (yapısal hata oranı düşük) CNT'ler içerdiğini göstermiştir.



Şekil 7.14. (a) R-H2 ve (b) R-C2 nanokompozit tozlarındaki karbon nanotüplerin yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) görüntüleri

CNT-Fe-Al₂O₃ nanokompozit tozlarının karakterizasyon sonuçları, hem homojen çöktürme hem de yanma sentezi ile üretilen tozları kullanarak kaliteli (az miktarda karbon fiber içermelerine rağmen) karbon nanotüplerin üretilebileceğini göstermiştir. Ancak, elde edilebilen toz verimi ve dolayısıyla CNT miktarı ve nanokompozit tozundaki CNT'lerin saflığı açısından yanma sentezi ile üretilen tozların homojen çöktürme yöntemine göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.

Bu nedenle, çalışmanın bir sonraki aşaması olan CNT sentezinde altlık olarak kullanılacak Fe-katkılı Al_2O_3 seramiklerin üretiminde yanma sentezi ile üretilen tozların kullanılması tercih edilmiştir.

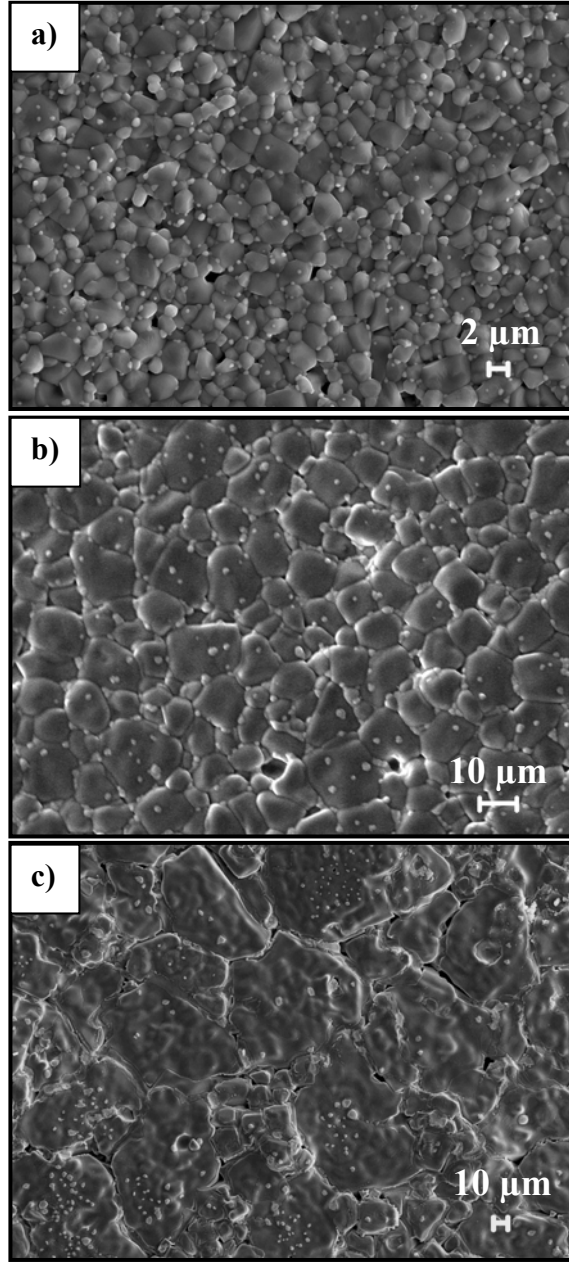
7.2. Çok Kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 Seramiklerin Üretimi

Bu çalışmanın ilk aşamasında, CNT üretiminde kullanılmak üzere yüksek yüzey alanına sahip $\alpha-Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozları başarı ile sentezlenmiştir. Elde edilen toz verimi ve CCVD sonrası CNT miktarının ve kalitesinin daha yüksek olması nedeniyle altlık üretiminde kullanılacak olan tozlar yanma sentezi yöntemi ile üretilmiştir.

Yönlendirilmiş mikroyapıya sahip altlıklar üzerinde CNT büyütme çalışmaları için bir temel oluşturması amacıyla öncelikle mikroyapısı yönlendirilmemiş çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 seramik altlıklar üretilerek çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 seramikler üzerinde CNT sentezinin mümkün olup olmadığı incelenmiştir.

Mikroyapısı yönlendirilmemiş seramiklerin üretimi Bölüm 6.4.'te anlatıldığı şekilde şerit döküm yöntemi ile ancak; sıvı faz yapıcı ilaveler ve $\alpha-Al_2O_3$ çekirdek taneleri kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Üretilen seramikler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilerek başlangıç tozunda bulunan Fe miktarının mikroyapı gelişimine olan etkisi sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak incelenmiştir.

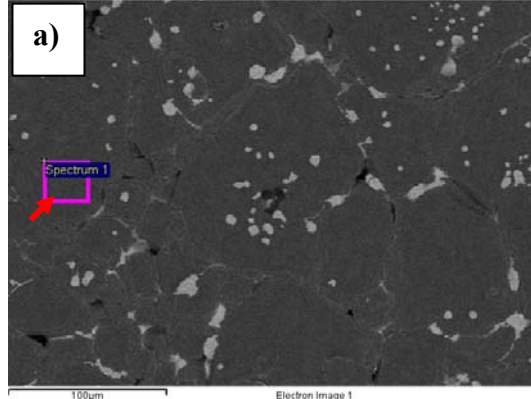
Kasyonca %10 Fe (ağırlıkça %16 Fe_2O_3) içeren tozlardan hazırlanan alümina numuneleri 1400, 1500 ve 1600°C'lerde 2 saat sinterlenerek elde edilen mikroyapılar karşılaştırılmıştır (Şekil 7.15). 1400°C'de 2 saat sinterlenen numunenin ~2 μm boyutunda eşeksenli tanelerden oluştuğu Şekil 7.15 (a)'da görülmektedir. 1500°C'de sinterlenen numunede ise artan sıcaklık ile birlikte tanelerin eşeksenli şeklini koruduğu ancak tane boyutunda önemli bir artış meydana geldiği (ortalama 10 μm 'lik taneler) görülmektedir (Şekil 7.15 (b)). Sinterleme sıcaklığı 1600°C'ye çıkarıldığında ise numunede aşırı tane büyümesi meydana gelmiş ve bazı tanelerin anizotropik olarak büyüdüğü görülmüştür (Şekil 7.15 (c)).



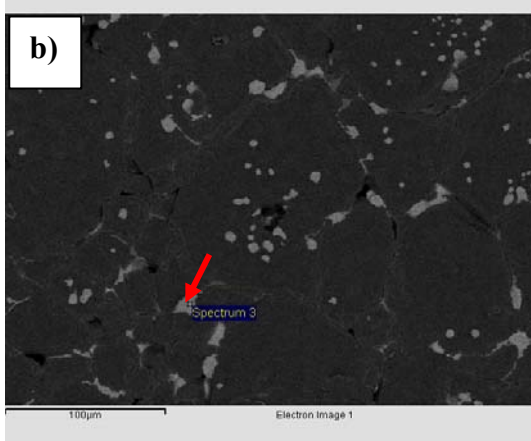
Şekil 7.15. Atritör değirmende öğütülmüş $Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ tozlarından hazırlanan ve (a) $1400^{\circ}C$ 'de 2 saat (b) $1500^{\circ}C$ 'de 2 saat ve (c) $1600^{\circ}C$ 'de 2 saat sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri

$1600^{\circ}C$ 'de 2 saat sinterlenen numunedeki aşırı tane büyümesinin nedenini araştırmak üzere numune enerji saçılımlı x-ışını spektrometresi (EDX) ile analiz edilmiştir. Öncelikle numunenin geri yansıyan elektron görüntüsü alınmış ve numunede 3 farklı faz olduğu görülmüştür. EDX analizi bu üç farklı fazın bulunduğu bölgelere yapılmıştır (Şekil 7.16). Şekil 7.16 (b)'de Al_2O_3 taneleri

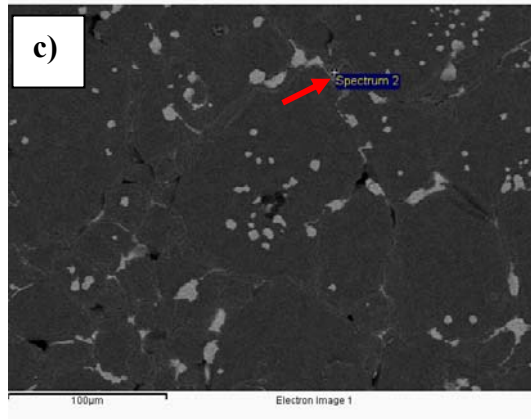
arasında ve bazı tanelerin içerisinde atritör değirmende yapılan öğütme aşamasından gelen ZrO_2 'ce zengin bir fazın, Şekil 7.16 (c)'de ise tane sınırlarında demirce zengin bir fazın bulunduğu görülmektedir.



Element	Ağırlıkça %	Atomik %
O	38,74	53,39
Al	53,12	43,40
Fe	8,14	3,21



Element	Ağırlıkça %	Atomik %
O	28.78	68.89
Al	0.71	1.01
Fe	1.86	1.28
Zr	68.65	28.83

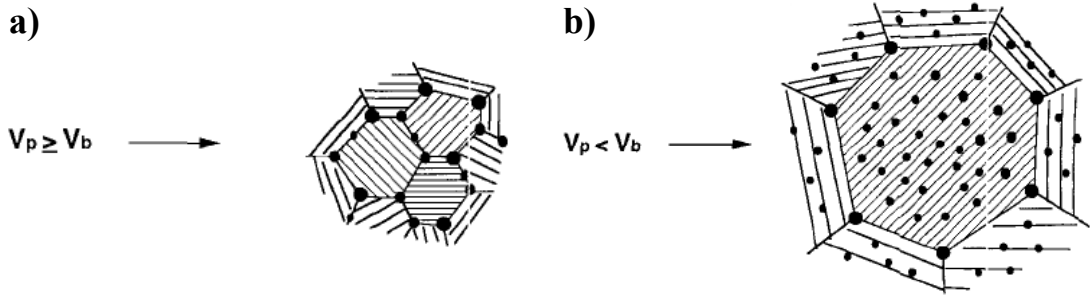


Element	Ağırlıkça %	Atomik %
O	4.27	12.76
Al	5.79	10.25
Fe	89.94	76.99

Şekil 7.16. $Al_{1,8}Fe_{0,2}O_3$ tozundan hazırlanan, $1600^\circ C$ 'de 2 saat sinterlenmiş numunenin EDX analizi sonuçları

Alüminaya ilave edilen ZrO_2 çoğunlukla tane büyümesini sınırlandırırken [99], bazı çalışmalar $Al_2O_3-ZrO_2$ kompozit sistemlerinde (Al_2O_3 matris ve ZrO_2 ilave faz) aşırı tane büyümesi meydana geldiğini göstermiştir [100,101].

Seramiklerde, sisteme ilave edilen ikincil faz taneciklerinin kabul edilebilir maksimum hızı (V_p), tane sınırı hızına (V_b) eşit ya da daha büyük ise, ikincil faz tanecikleri tane sınırında kalır ve iğneleme etkisi yaparak tane büyümesini engeller. Bu durum, ikincil faz taneciklerinin taneler arasında bulunduğu ince taneli bir mikroyapı oluşmasını sağlar (Şekil 7.17 (a)). $V_p < V_b$ olduğunda ise, ikincil faz tanecikleri tane sınırından ayrılır ve iğneleme etkisi kaybolur. Bu durumda, ikincil faz tanecikleri tane içinde kalır ve büyük taneli bir mikroyapı oluşur (Şekil 7.17 (b)) [102]



Şekil 7.17. Tane sınırı-ikincil faz tanecikleri arasındaki etkileşimlerin şematik gösterimi [102]

Lange ve Hirlinger [99], yeterince yüksek sıcaklıklarda, hacimce %5'ten fazla ZrO_2 içeren kompozisyonlarda ZrO_2 'nin Al_2O_3 tanelerinin birleştiği 4'lü noktalara yerleşerek tane büyümesini engellediğini; hacimce %2,5'ten az ZrO_2 içeren kompozisyonlarda ise ZrO_2 mikroyapıda tüm Al_2O_3 tanelerinin büyümesini engelleyecek kadar homojen olarak dağılmadığı için aşırı tane büyümesinin meydana geldiğini bildirmişlerdir. Şekil 7.16 (b)'de ZrO_2 safsızlıklarının taneler arasında homojen olarak dağılmadığı görülmektedir ve bu nedenle de aşırı tane büyümesinde bu fazın bir katkısı olduğu düşünülebilir.

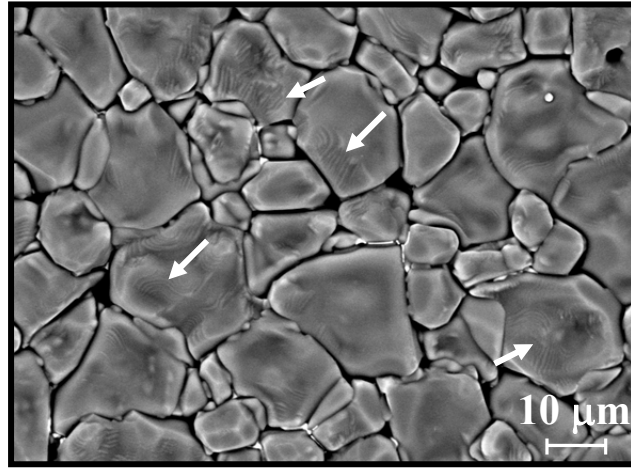
ZrO_2 etkisinin yanısıra, alüminaya yapılan Fe ilavesinin de mikroyapı üzerinde önemli etkilerinin bulunduğu bilinmektedir (Bölüm 2.1). Fe-katkılı Al_2O_3 'te mikroyapı gelişiminin incelenmesi üzerine yapılan çalışmalar, Al_2O_3 'e

belli bir miktarın üzerinde ilave edilen Fe_2O_3 'ün yüksek sıcaklıklarda aşırı ve anizotropik tane büyümesine neden olduğunu göstermiştir [23,24]. Bu durumun; yüksek sıcaklıklarda Fe^{+3} 'ün bir kısmının Fe^{+2} katyonlarına indirgenmesi ile oksijen boşluklarının oluşması sonucu tane sınırı difüzyonunun artması ve Fe^{+2} 'nin tane sınırlarında segregasyon olmasından kaynaklandığı bildirilmiştir. Phillips ve Muan [26], hava ortamında 1388°C 'ye ısıtılan Fe_2O_3 'ün oksijen kaybettiğini bildirmişlerdir. 1450°C 'de, Fe^{+2} 'nin Al_2O_3 içerisindeki çözünürlüğü %0.7–1.9 arasındadır [103]. Belli bir miktarın üzerinde Fe^{+3} 'ün Fe^{+2} katyonlarına indirgenmesi ile oluşan FeAl_2O_4 fazı tane sınırlarına yerleşir ve tane büyümesini hızlandırır. Ikuma ve Gordon [104], alüminaya ilave edilen Fe miktarı arttıkça, indirgenme sonucu oluşan Fe^{+2} katyonlarının yüksek enerjili bazal olmayan tane sınırlarında segregasyon olarak tane sınırı difüzyonunun arttığını ve tane sınırı difüzyonundaki bu artışın oksijenin kısmi basıncı azaldıkça artış gösterdiğini bildirmişlerdir. Tartaj ve Messing [24], ağırlıkça %8 Fe_2O_3 içeren Al_2O_3 numunesinin hava ortamında 1475 ve 1500°C 'lerde sinterlenmesi ile anizotropik tanelerden oluşan 'bimodal' bir mikroyapı elde edildiğini göstermişlerdir. Bu sıcaklıkta toplam Fe^{+3} 'ün %2'si Fe^{+2} 'ye indirgenmektedir [104]. Bu miktardaki Fe^{+2} çözünürlük limitinin altında olduğu için numunelerdeki tane büyümesi, indirgenme ile birlikte oksijen boşluklarının oluşumu sonucu tane sınırı difüzyonunun artması ile açıklanmıştır. Sinterleme sıcaklığı 1650°C 'ye çıkarıldığında ise Fe^{+3} 'ün önemli bir kısmının indirgendiği ve tane sınırlarında ayrılan Fe^{+2} 'nin aşırı tane büyümesine neden olduğu bildirilmiştir [24].

Buna göre; katyonca %10 Fe (ağırlıkça %16 Fe_2O_3) içeren ve 1600°C 'de 2 saat sinterlenmiş olan numunede indirgenme sonucu oluşan Fe^{+2} miktarı korund yapısı içerisindeki çözünürlük limitinin üzerinde olduğundan, yapıdan çıkan Fe^{+2} katyonlarının tane sınırlarına yerleştiği (FeAl_2O_4 olarak) ve tane sınırı difüzyonunu artırarak aşırı tane büyümesine neden olduğu düşünülmüştür (Şekil 7.16 (c)).

Bu sonuçlara göre; katyonca %10 Fe içeren ve 1600°C 'de 2 saat sinterlenmiş alüminada meydana gelen aşırı tane büyümesinde hem öğütme aşamasından gelen ZrO_2 safsızlığının, hem de yapılan Fe ilavesinin etkili olduğu düşünülmektedir. Şekil 7.18'de bilyalı değirmende öğütülen $\alpha\text{-Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

tozundan hazırlanan ve 1600°C’de 2 saat sinterlenen bir Fe-katkılı Al₂O₃ seramiğin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü görülmektedir. Bilyalı öğütme aşamasından gelen ZrO₂ safsızlığı miktarı, atritör değirmende yapılan öğütmeden gelen ZrO₂ miktarına göre çok daha azdır. Bu numune 20–25 µm’lik büyük taneler ve 5–10 µm’lik daha küçük tanelerden oluşan ‘bimodal’ bir mikroyapıya sahiptir. Tanelerin üzerinde, uygulanan ısıl işlemin etkisi ile ‘step’ler (Şekil 7.18’de oklarla belirtilmiştir) oluştuğu görülmektedir.



Şekil 7.18. Bilyalı değirmende öğütülmüş katyonca %10 Fe içeren α -Al_{1.8}Fe_{0.2}O₃ tozu kullanılarak hazırlanan ve 1600°C’de 2 saat sinterlenen bir Fe-katkılı Al₂O₃ seramiğin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü

7.3. Çok Kristalli Fe-katkılı Al₂O₃ Seramiklerin Karbon Nanotüp Sentezinde Kullanılması

CNT’lerin başta elektronik uygulamaları olmak üzere birçok alandaki kullanımını sınırlayan en büyük engel, özellikle SWNT’lerin altlık üzerinde istenilen konumlarda ve belirli bir yönde endüstriyel boyutta üretilmelerinde karşılaşılan zorluktur. Bu engelin aşılabilmesi için öncelikle, CNT oluşumunda anahtar rolü üstlenen katalizörlerin boyutlarının ve altlık üzerindeki dağılımlarının kontrol edilebilmesi gerekir. Litografik yöntemler ile bu kontrolü sağlamak mümkündür ancak, maliyetli olmaları nedeniyle bu yöntemler endüstriyel boyutta üretim için uygun değildir. Bu nedenle, metal katalizörlerin belli konumlarda ve

tek tek oluşturulmalarını sağlayacak basit yöntemlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

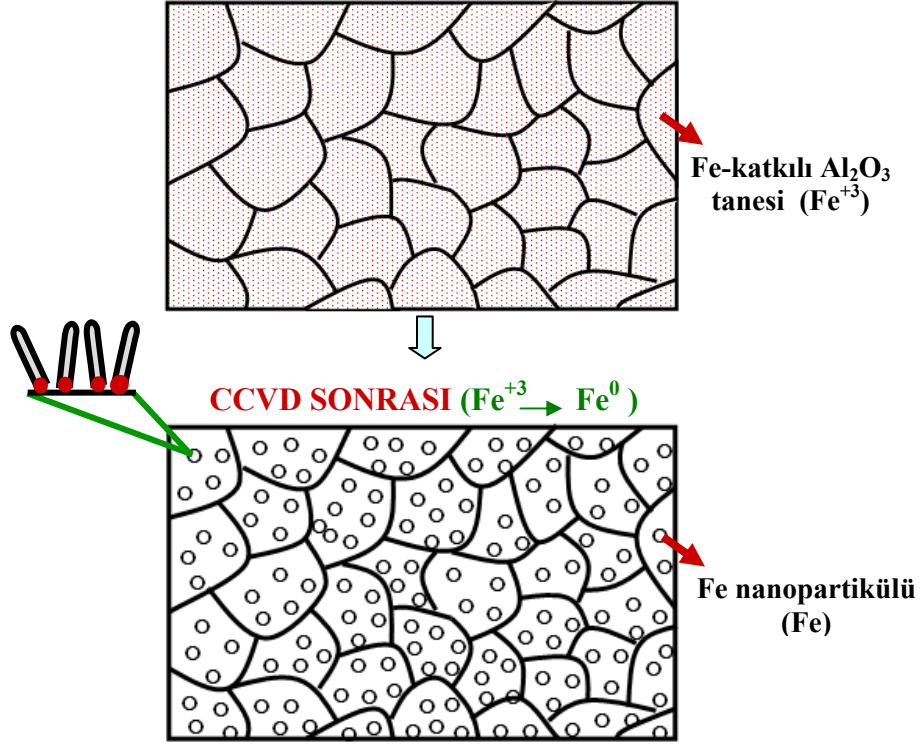
Bu nedenle bu çalışmada, Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri CCVD metodu ile CNT sentezinde altlık olarak kullanarak katalizör görevi gören Fe nanopartiküllerinin Al_2O_3 matrisi içerisinde düzenli bir şekilde yerleştirilmesi ve bu Fe nanopartiküllerinin üzerinde karbon nanotüplerin tek tek, uniform (hepsi benzer şekilde olan) ve düzenli dizilmiş olarak çok miktarda büyütülmelerine imkan sağlayacak düşük maliyetli bir yöntemin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Literatürde, farklı kristallik derecelerinde (amorf, tek kristal, çok kristalli) çeşitli seramik malzemeler CNT sentezinde altlık olarak kullanılmıştır [105-113]. Bu çalışmalarda katalizör kaynağı altlık yüzeyine çoğunlukla ince bir film halinde çöktürülmüş ve daha sonra uygulanan indirgenme prosesi ile birlikte katalizör nanopartikülleri oluşturulmuştur. Ancak ya filmin yüzeyi tamamen kaplaması nedeniyle katalizör yoğunluğunun çok fazla olması, ya da yüzey pürüzlülüğü gibi nedenlerle katalizörlerin altlık yüzeyinde sadece belli bölgelerde oluşması nedeniyle çoğunlukla rastgele yönlerde büyüyen ve yapısal hatalar içeren CNT'ler üretilmiştir [105-107]. Altlık yüzeyine çöktürülen ince filmin kalınlığının da CNT'lerin miktarı, kalitesi ve yönlendiği üzerinde çok etkili olduğu görülmüştür [106,108]. Metal filmin kalınlığının fazla olması altlık ile etkileşimin sağlanamaması nedeniyle katalizör nanopartiküllerinin oluşumunu engelleyebilir [108].

Bu tez çalışmasında CNT sentezinde kullanılmak üzere üretilen seramik altlıkların literatürde kullanılan seramik altlıklardan temel farkı, katalizör kaynağının altlık üretimi sürecinde altlık malzemesinin kristal latisinin içerisine yerleştirilmesidir. Fe-katkılı Al_2O_3 altlıkların üretiminde kullanılan tozlarda Fe^{+3} katyonları bazı Al^{+3} katyonlarının yerini alarak $\alpha-Al_2O_3$ latisinde belli bölgelere yerleştiğinden, bu tozlardan hazırlanan seramiklerde de Fe^{+3} katyonlarının homojen olarak dağılacığı ve uygulanan indirgenme prosesi ile birlikte katalizör (Fe) nanopartiküllerinin tüm altlık yüzeyinde belirli konumlarda oluşacağı öngörülmüştür.

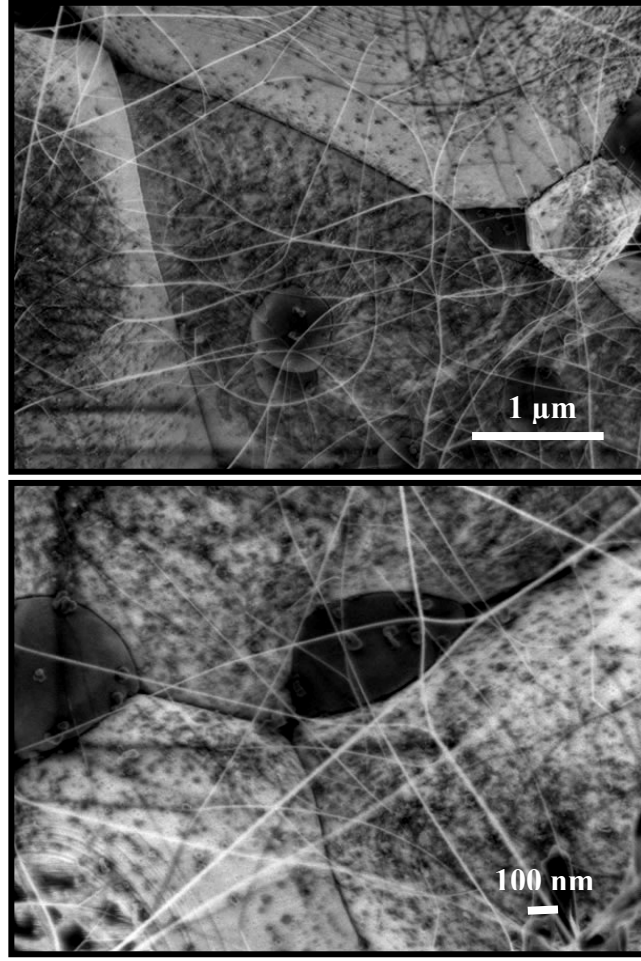
Şekil 7.19'da CCVD prosesi ile birlikte indirgenme sonrasında çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri üzerinde düzenli bir şekilde oluşması

beklenen Fe nanopartiküllerinin ve bu nanopartiküller üzerinde büyüyen CNT'lerin şematik olarak gösterimi görülmektedir.



Şekil 7.19. CCVD prosesi ile birlikte çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri üzerinde oluşması beklenen Fe nanopartiküllerinin ve bu nanopartiküller üzerinde büyüyen karbon nanotüplerin şematik olarak gösterimi

Şekil 7.20'de 1400C'de 2 saat sinterlenen çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 altlıkların CCVD sonrası SEM görüntüleri görülmektedir. Bu görüntüler, CNT'lerin çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri üzerinde başarı ile üretildiğini, ancak bu nanotüplerin altlık üzerinde rastgele yönlere büyüdüğünü göstermiştir.



Şekil 7.20. 1400°C’de 2 saat sinterlenen çok kristalli Fe-katkılı Al₂O₃ altlığın CCVD sonrası SEM görüntüleri

CNT’lerin çok kristalli Fe-katkılı Al₂O₃ seramiklerin üzerinde düzensiz olarak büyümesinde, büyüme şeklinin kristallografik düzlemlere bağlı olarak farklılık göstermesi, kullanılan altlığın kristallik derecesi ve yüzey özellikleri gibi faktörlerin etkili olduğu düşünülmektedir. Altlığın kristallik derecesine ve yüzey özelliklerine bağlı olarak oluşan katalizör miktarının düşük olması ya da oluşan tüm katalizörlerin nanotüp büyümesini aktive edememiş olması nedeniyle sentezlenen CNT miktarının düşük olması ve bunun neticesinde nanotüpler arasındaki Van der Waals etkileşimlerinin çok az olması CNT’lerin çok kristalli Fe-katkılı Al₂O₃ seramikleri üzerinde rastgele yönlerde büyümelerinde etkili olabilir.

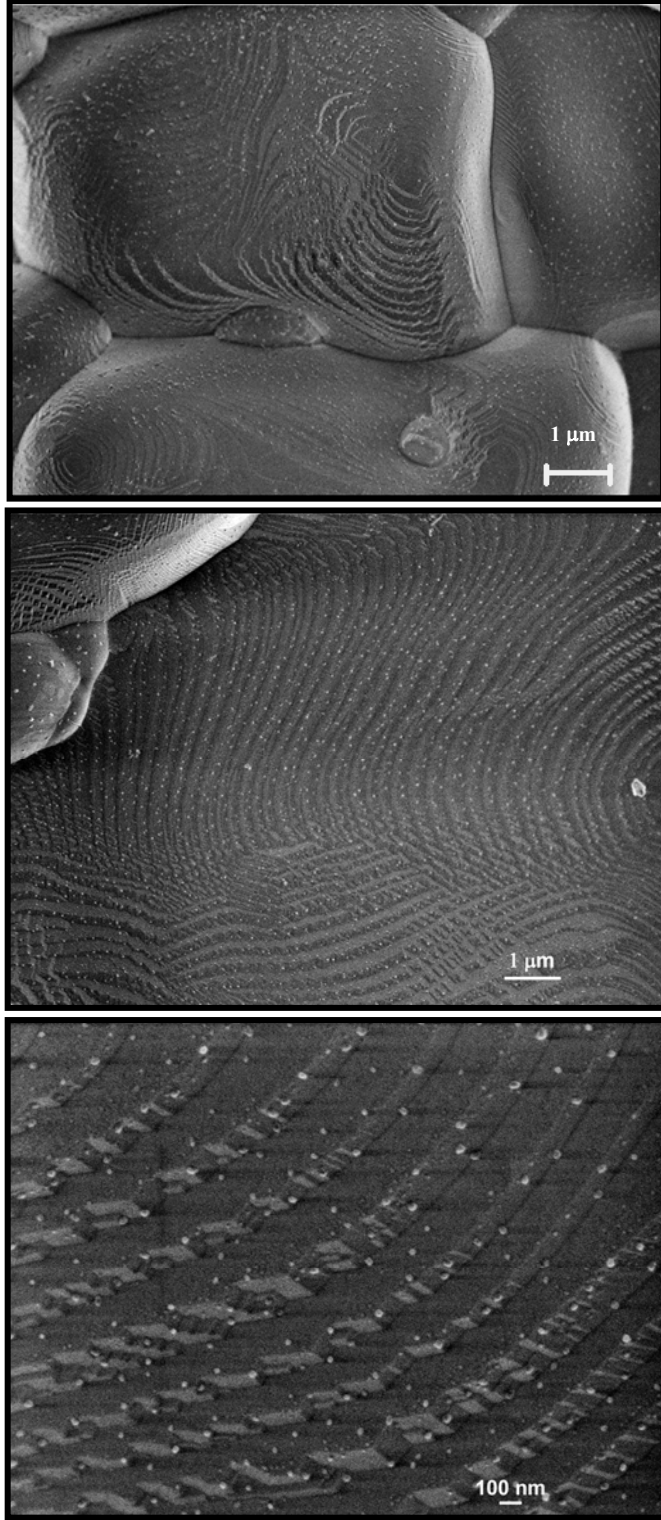
İyi derecede yönlendirilmiş CNT üretimi için altlık üzerinde çok sayıda katalizör nanopartikülünün oluşması gerekmektedir. Terrado ve ark. [97]'nin Fe ince tabakası kaplanmış kuvars ve alümina altlıklar üzerinde aynı koşullarda gerçekleştirdikleri CNT büyütme çalışmaları sonucunda alümina üzerinde farklı yönlerde büyüyen ve çok miktarda yapısal hata içeren MWNT'ler oluşurken, kuvars üzerinde daha fazla katalizör nanopartikülleri oluşması nedeniyle yönlendirilmiş MWNT'lerin elde edilmesi, kullanılan altlığın morfolojisinin ve yüzey kimyasının karbon nanotüplerin yönlendirilmesinde önemli bir rol oynadığını göstermiştir.

Hongo ve ark. [106], Fe ince filmi kaplanmış safir altlıkları kullanarak yaptıkları CNT sentezleme çalışmalarında rastgele yönlerde büyüyen CNT'ler elde etmişler ve katalizörler ile altlık malzemesi arasındaki etkileşimin CVD prosesinde önemli bir rol oynadığını göstermişlerdir. Yazarlar, Fe'in difüzyon katsayısının düzlemlere göre farklılık göstermesi ya da Fe ile safir altlık arasındaki etkileşim nedeniyle farklı kristallografik düzlemlerde farklı boyutlarda ve farklı miktarlarda katalizör adaları oluşması sonucu üretilen SWNT miktarının kullanılan safir düzlemlere göre farklılık gösterdiğini ve SWNT'lerin en fazla A-düzleminde ($11\bar{2}0$), en az da C-düzleminde (0001) üretildiğini bildirmişlerdir [106].

Ward ve ark. [105] metalik Fe-filmi kaplanmış çeşitli altlıkların CNT büyümesi üzerine olan etkilerini inceledikleri çalışmalarında altlığın pürüzlülüğünün ve kristallik derecesinin tek duvarlı ya da çok duvarlı nanotüp oluşumu üzerinde önemli etkileri olduğunu ve kullanılan altlığa bağlı olarak tek duvarlı ya da çok duvarlı nanotüp üretiminin kontrol edilebileceğini (seçici olarak) göstermişlerdir. SWNT üretimi için en uygun altlığın porozite ve iğne deliği gibi pek çok yapısal hatalar içeren amorf alümina altlık olduğu görülmüştür. Bunun nedeni; pürüzlü yüzeylerde bulunan yüksek yüzey enerjisine sahip kenarların ve eğimli yüzeylerin katalizör nanopartiküllerinin altlık yüzeyinde iyi bir şekilde dağıtılmalarını ve daha küçük katalizör nanopartikülleri elde edilmesini sağlamaları olarak açıklanmıştır. Ancak tüplerde yönlendirme kontrolü sağlanamamış ve rastgele yönlerde büyüyen CNT'ler üretilmiştir [105]. CaO ve ark. [107] da, pürüzlü çok kristalli Al_2O_3 seramik altlıklar üzerinde rastgele

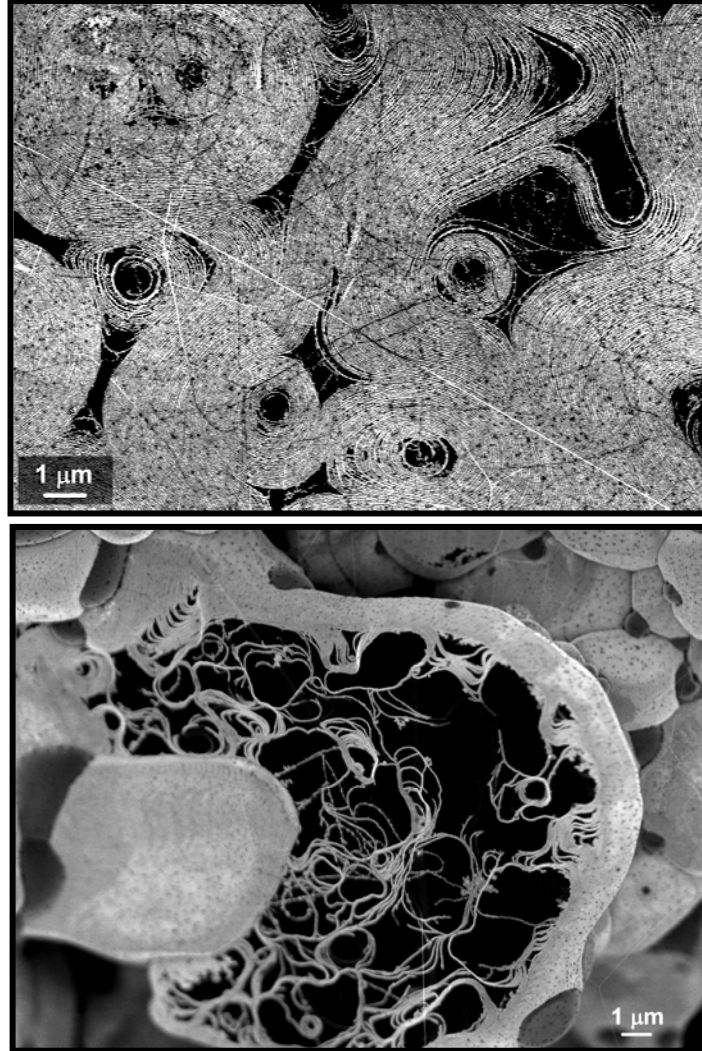
yönlerde büyüyen ve hatalar içeren karbon nanotüp yığınları üretmişlerdir. Yazarlar bu durumun sebebini, pürüzlü bir yüzeye sahip çok kristalli bir altlık üzerinde her bir katalizör nanopartikülünün diğerlerinden farklı bir konumda oluşması ve böylelikle farklı boyut ve şekillerde katalizörler meydana gelmesi olarak açıklamışlardır. Altlık mikro-morfolojilerinin CNT'lerin çapları üzerine önemli etkilerinin olduğu ve dış çapları aynı olan uniform (hepsi benzer şekilde olan) CNT'lerin sentezlenebilmesi için pürüzsüz bir altlık yüzeyinin gerekli olduğu bildirilmiştir [107].

Katalizör nanopartiküllerinin Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri üzerindeki dağılımları hakkında bilgi edinmek amacıyla altlıklar CCVD prosesi sonrasında $900^{\circ}C$ 'de 2 saat bekletilmiş ve CNT'lerin oksitlenerek uzaklaştırılması sağlanmıştır. Oksidasyon sonrasında yapılan SEM analizi sonuçları, katalizörlerin altlık üzerinde homojen ve düzenli olarak oluştuklarını ve özellikle de altlık yüzeyinde sinterleme aşamasında oluşmuş olan atomik stepler üzerinde CCVD esnasında (in-situ olarak) katalizör desenleri oluşturduklarını göstermektedir (Şekil 7.21). Katalizör nanopartiküllerin stepler üzerinde düzenli bir şekilde dizilmelerinin nedeni, atomik steplerin atomik olarak düz bölgelere göre daha reaktif olmalarıdır [114].



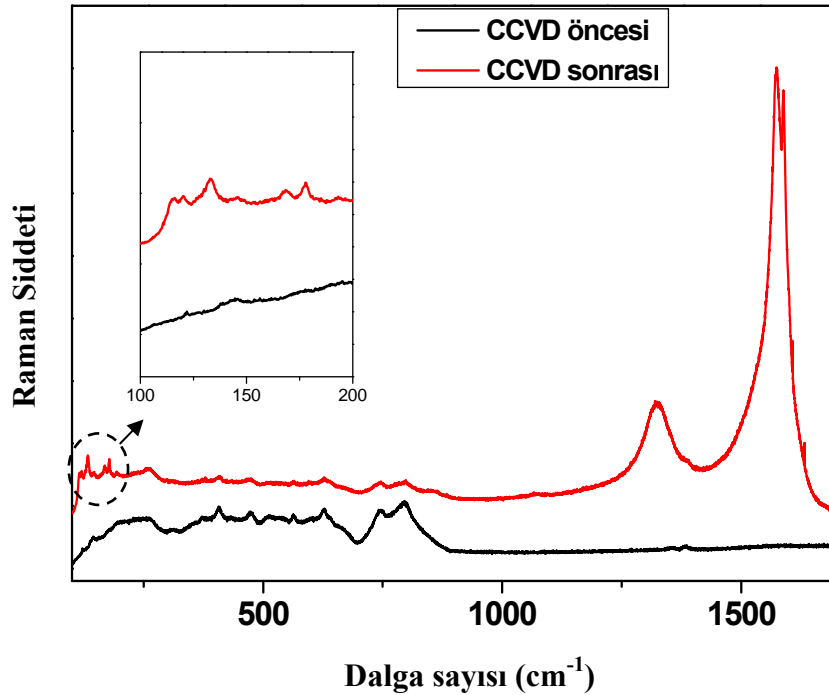
Şekil 7.21. Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri üzerinde oluşturulan katalizör desenlerinin ikincil elektron SEM görüntüleri

Şekil 7.22’de 1500°C’de 2 saat sinterlenen Fe-katkılı Al₂O₃ seramik altlıkları üzerinde CCVD yöntemi ile büyütülen karbon nanotüplerin 1 kV’lık hızlandırma voltajı kullanılarak elde edilen ikincil elektron SEM görüntüleri görülmektedir. Bu düşük voltaj değerinde yalıtkan altlık ile karbon nanotüpler arasında büyük bir kontrast oluşmuştur. Bu kontrast etkisi ile altlık topografisi ön plana çıkmakta ve steplerin bulunduğu bazı bölgelerde karbon nanotüplerin stepleri takip ederek büyümüş olabileceğini göstermektedir. Stepler üzerinde yönlenmiş karbon nanotüplerin olup olmadığının anlaşılabilmesi için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile detaylı bir inceleme yapmak gerekmektedir.



Şekil 7.22. 1500°C’de 2 saat sinterlenen Fe-katkılı Al₂O₃ seramik altlıklarda CVD prosesi ile oluşan step dekorasyonunu gösteren SEM görüntüleri

Şekil 7.23'te çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 seramik altlığı üzerinde büyüyen CNT'lere ait Raman grafiği görülmektedir. CCVD sonrası Raman spektrumunun düşük frekans bölgesinde ($100-200\text{ cm}^{-1}$) yer alan ve SWNT'lerin çapları hakkında bilgi veren RBM pikleri ve düşük D-bandı şiddeti/G-bandı şiddeti oranı ($I_{D/G}$: %18) SWNT'lere ait karakteristik Raman sonuçlarını ortaya koymaktadır. SWNT'lerin çapları hakkında bilgi veren RBM piklerinden hesaplanan tüp çapları [98] 1,26–1,94 nm arasındadır. Numunedeki yapısal hataların bir göstergesi olan D-bandı şiddetinin, sp^2 bağlanmasının göstergesi olan G-bandı şiddetine oranı %18'dir. Bu düşük $I_{D/G}$ oranı, karbon nanotüplerin içerdiği yapısal hata miktarının az olduğunu ve Fe-katkılı Al_2O_3 altlıkları üzerinde yüksek kalitede CNT'lerin üretilmiş olduğunu doğrulamaktadır.

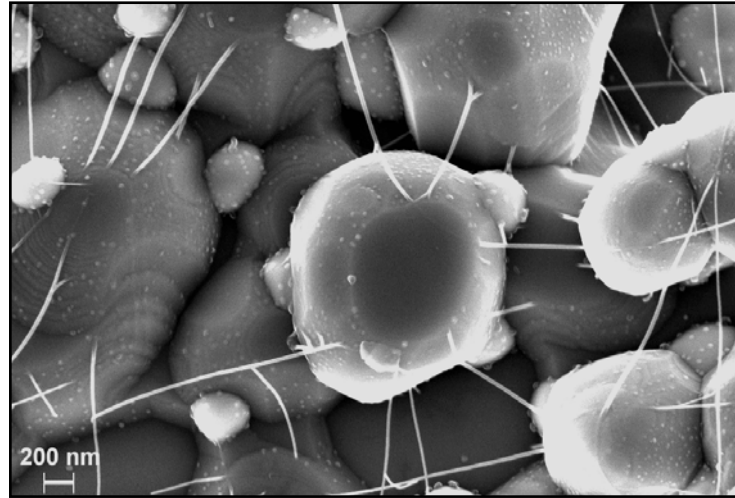


Şekil 7.23. 1500°C'de 2 saat sinterlenen Fe-katkılı Al_2O_3 seramik altlığın katalitik kimyasal buharla biriktirme (CCVD) öncesi ve CCVD sonrası Raman grafikleri

Ismach ve ark. [109] yönlenmiş nanotüplerin miscut C-(0001) safir düzlemi üzerinde stepler boyunca büyütülebildiğini göstermişlerdir. Ancak, miscut açısı kontrol edilemediği için üretilen nanotüpler uniform değildir ve oluşan nanotüp yoğunluğu ve yönlenme bakımından önemli farklar söz konusudur. Yazarlar [109], katalizörleri kontrol ederek birbirine belirli

mesafelerde bulunan stepler üzerinde periyodik CNT dizileri üretilbileceğini öngörmüşlerdir. Han ve ark. [110] ise, A- ve R- safir düzlemleri üzerinde yönelmiş SWNT'leri yüksek verimde sentezlediklerini ve CNT'lerdeki yönelmeye steplerin bir katkısının olmadığını bildirmişlerdir. Ago ve ark [111], altlık ile karbon nanotüpler arasındaki güçlü etkileşimin SWNT'lerin belirli bir kristallografik yönde yönelmesine neden olabileceğini göstermişlerdir. Büyüme yönünün atomik stepler ile ilişkili olmadığı, safir altlıkların belirli kristal düzlemlerinin (R-(1102) ve A-(1120) düzlemleri) nanotüpler ile güçlü bir etkileşim gösterdiği ve bu etkileşimin yatay olarak yönelmiş ve çoğu izole olarak büyümüş SWNT oluşumuna neden olduğu bildirilmiştir [111].

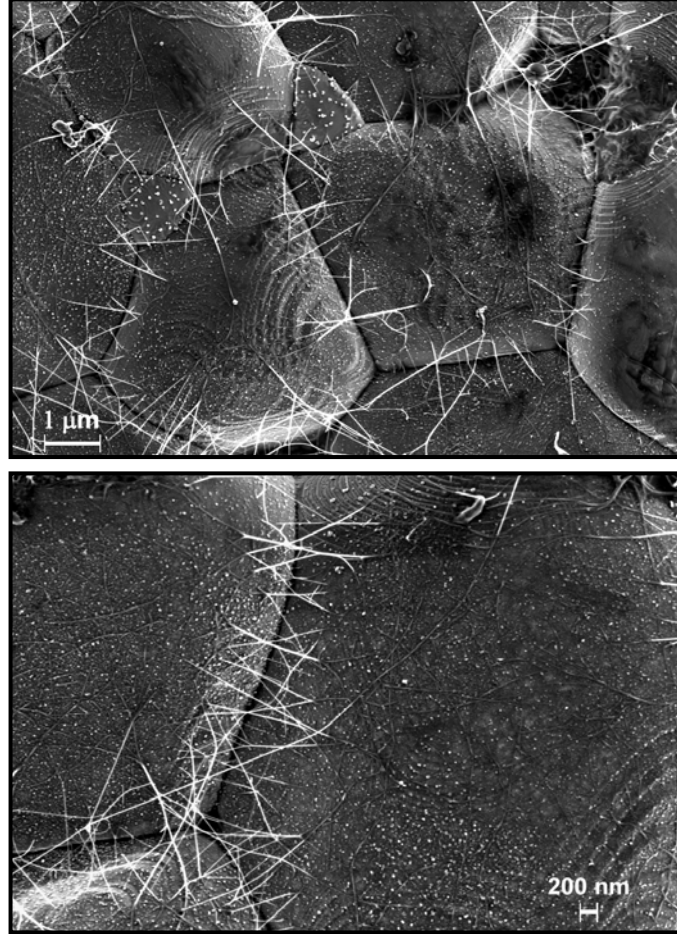
Çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 seramik altlıklar üzerinde gerçekleştirilen CVD çalışmaları da, kristallografik yönler ile CNT büyümesi arasında bir ilişki olduğunu göstermiştir. CNT'lerin belli kristallografik düzlemlerde tercihli olarak büyüdüğü görülmektedir (Şekil 7.24).



Şekil 7.24. Karbon nanotüplerin Fe-katkılı Al_2O_3 altlık üzerinde kristallografik yönlere bağlı olarak büyümesi

CNT'lerin belli kristallografik düzlemlerde tercihli olarak büyümelerinin yanısıra Şekil 7.24'te dikkat çeken bir başka nokta da, CNT'lerin iki Fe-katkılı Al_2O_3 tanesi arasında köprü oluşturmalarıdır. Bu etki Şekil 7.25'te açıkça görülmektedir. CNT'lerin taneler arasında bu şekilde köprüler

oluşturmalarındaki itici güç, tane sınırlarındaki yüksek yüzey enerjisi olabilir. Bu özellikten yararlanarak uygun tasarımlar yapılarak CNT'lerin elektronik devrelerde bağlantı malzemesi olarak kullanımı sağlanabilir.

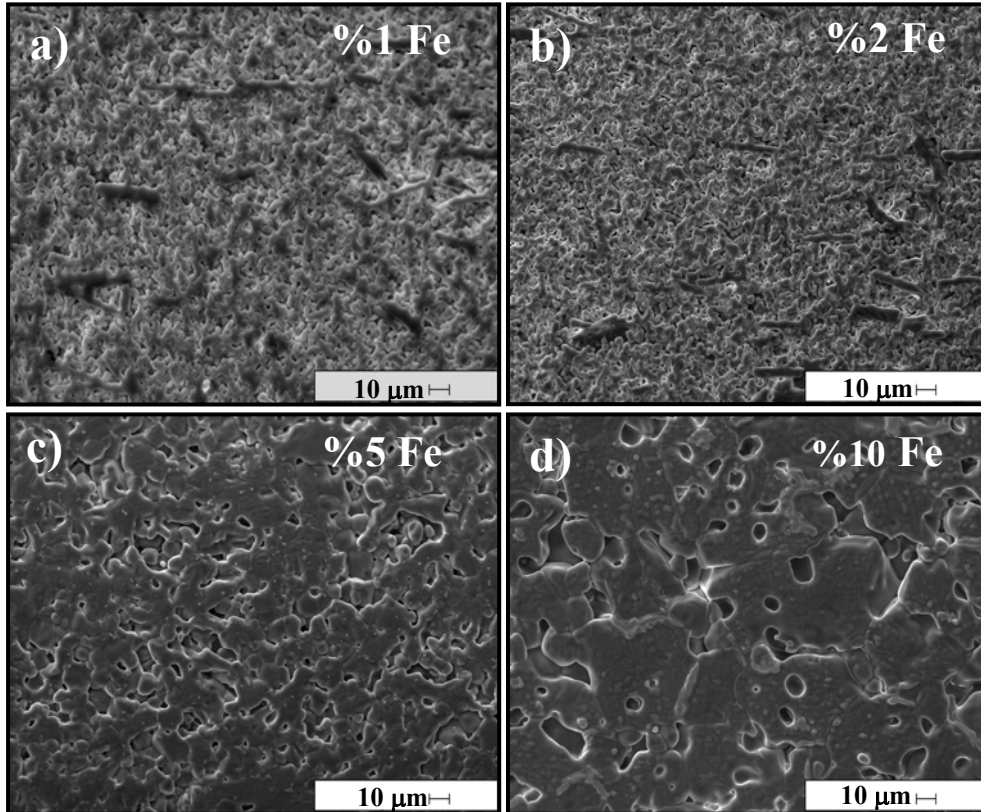


Şekil 7.25. Fe-katkılı Al_2O_3 taneleri arasında köprü oluşturan karbon nanotüplerin ikincil elektron görüntüleri

Çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri üzerinde yapılan CNT büyütme çalışmalarının sonuçları, bu altlıkların yönlendirilmiş bir mikroyapıya sahip olacak şekilde üretilmeleri durumunda CNT'lerin altlık üzerinde aynı yönde düzenli dizilmiş olarak bytlebileceği konusunda ipuçları vermiştir.

7.4. Yönlendirilmiş Mikroyapıya Sahip Fe-katkılı Al_2O_3 Seramiklerin Üretimi

Plaka şekilli $\alpha-Al_2O_3$ çekirdek taneleri, Fe-katkılı Al_2O_3 matris içerisinde Bölüm 6.4'te anlatıldığı gibi şerit döküm yöntemi ile yönlendirilmiş ve elde edilen şeritler $1600^\circ C$ 'de 2 saat sinterlenmiştir. TGG çalışmalarında matris tozu olarak katyonca %1, %2, %5 ve %10 olmak üzere 4 farklı oranda Fe içeren $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ ($x \leq 0,1$) tozları hazırlanmıştır. Kullanılan plaka şekilli $\alpha-Al_2O_3$ çekirdek miktarı (matris tozunun hacimce %5'i kadar) ve sinterleme koşulları bütün kompozisyonlar için sabit tutularak Fe oranının ve sıvı faz yapıcı ilavelerin $\alpha-Al_2O_3$ çekirdek içeren numunelerin mikroyapı gelişimine olan etkileri incelenmiştir. Fe oranları katyonca %1, %2, %5 ve %10 olan çekirdek ilaveli numunelerin katı hal sinterlemesi sonucu oluşan mikroyapılarının kesitten alınan SEM görüntüleri Şekil 7.26'da görülmektedir.



Şekil 7.26. Sıvı faz ilavesi içermeyen ve $1600^\circ C$ 'de 2 saat sinterlenen (a) 1Fe5PL0LP, (b) 2Fe5PL0LP (c) 5Fe5PL0LP ve (d) 10Fe5PL0LP numunelerinin ikincil elektron SEM görüntüleri

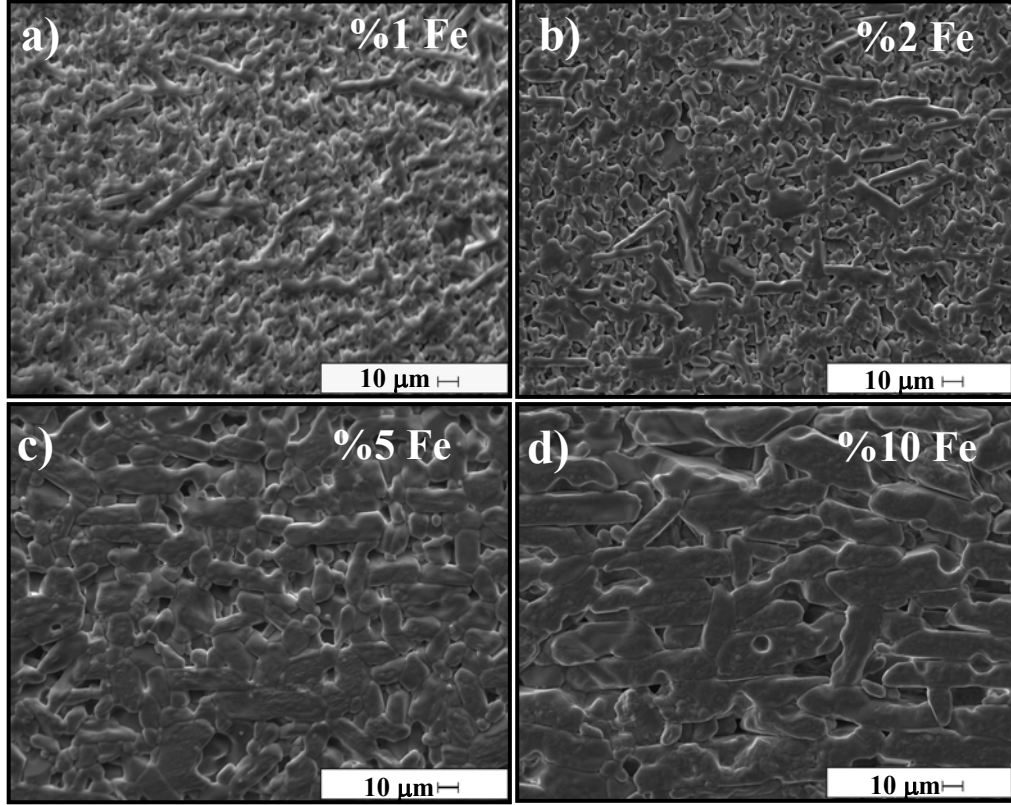
Şekil 7.26 (a)'da, anizometrik çekirdek tanelerinden ve daha küçük eşeksiz matris tanelerinden oluşan 'bimodal' bir mikroyapı görülmektedir. Plaka şekilli çekirdek tanelerinin büyük çoğunluğu yönlendirilmiş olmakla birlikte iyi yönlendirilmemiş taneler de bulunmaktadır. 1600°C'de sinterlenmiş olmasına rağmen numunenin yoğunlaşmadığı ve dolayısıyla da çekirdek büyümesinin gerçekleşmediği görülmektedir. Şekil 7.26 (b)'de Fe miktarının %2'ye çıkarılması ile birlikte çekirdeklerin daha belirgin hale geldiği ve daha keskin kenar ve köşelerin olduğu görülmektedir. Bu numunede de iyi yönlendirilmemiş çekirdek taneleri mevcuttur ve numunenin yoğunlaşmamış olması nedeniyle çekirdek büyümesi gerçekleşmemiş ve yönlendirilmiş bir mikroyapı elde edilememiştir. Belmonte ve ark. [115], plaka şekilli α -Al₂O₃ çekirdeklerini içeren alümina tozlarının sinterleme davranışlarını inceledikleri çalışmalarında, α -Al₂O₃ çekirdeklerin yoğunlaşmayı engellediğini, Carisey ve ark. [116] da Al₂O₃'ün katı hal sinterlemesinde kullanılan plaka şekilli çekirdeklerin yoğunlaşmayı sınırladığını göstermişlerdir.

Şekil 7.26 (c) ve (d)'de Fe miktarının mikroyapı üzerine olan etkisi açıkça görülmektedir. 5Fe5PL0LP numunesinde çekirdek tanelerinin yanısıra matris tanelerinde de büyüme meydana geldiği görülmektedir (Şekil 7.26 (c)). Çekirdek ve matris taneleri arasında boşluklar meydana gelmiş ve poroziteli bir mikroyapı oluşmuştur. Al₂O₃'e yapılan Fe₂O₃ ilavesinin sinterleme hızını artırdığı ve Fe miktarı arttıkça Fe-katkılı Al₂O₃'ün sinterleme hızının arttığı bildirilmiştir [22]. Fe'in bu etkisi, ince taneli matrisin çekirdek tanelerine oranla çok daha hızlı sinterlenmesine ve büyümesine neden olur. Bunun sonucunda matris taneleri çekirdeklerden ayrılarak temas yüzeyini kaybeder ve yoğunlaşma engellenir. Alüminadaki Fe miktarının artması ile birlikte, indirgenme sonucu oluşan Fe⁺² kanyonları (FeAl₂O₄ fazını oluşturarak) yüksek enerjili bazal olmayan tane sınırlarına yerleşerek tane sınırı difüzyonunu artırır [104] ve tane büyümesine neden olur. Sinterleme eşitlikleri kullanılarak yapılan hesaplamalar [22], difüzyon katsayılarının artan Fe miktarı ile arttığını göstermiştir. Fe ilavesinin Al₂O₃'ün mikroyapı gelişimine olan etkisi Bölüm 2.1 ve Bölüm 7.2'de detaylı olarak açıklanmıştır.

10Fe5PL0LP numunesinde de Fe miktarına bağılı olarak aşırı tane büyümesi meydana geldiği görülmektedir (Şekil 7.26 (d)). Büyüyen tanelerin matris taneleri mi, plaka şekilli çekirdek taneleri mi olduğu net olarak anlaşılammakla birlikte çekirdeklerin matris tanelerini içine alarak izotropik olarak büyüdüğü düşünölmektedir. Aşırı büyüyen taneler arasında ve bazı tanelerin içinde büyük poroziteler oluşmuştur.

Suvacı ve Messing [85], TGG yöntemi ile Al_2O_3 üretimi üzerine yaptıkları çalışmada, sıvı faz sinterlemesinin yoğunlaşma esnasında oluşan gerilmeleri gidererek plaka şekilli tanelerin neden olduğu sınırlı yoğunlaşmayı ortadan kaldırdığını ve homojen bir yoğunlaşma sağladığını göstermişlerdir. Sıvı faz miktarı, sıcaklık ve sıvı faz yapıcı ilavelerin miktarı ile kontrol edilebilir. Seabaugh ve ark. [90,117] da, $CaO+SiO_2$ sıvı faz yapıcı ilavelerin sinterleme esnasında anizotropik tane büyümesi için uygun koşulları sağladığını bildirmişlerdir.

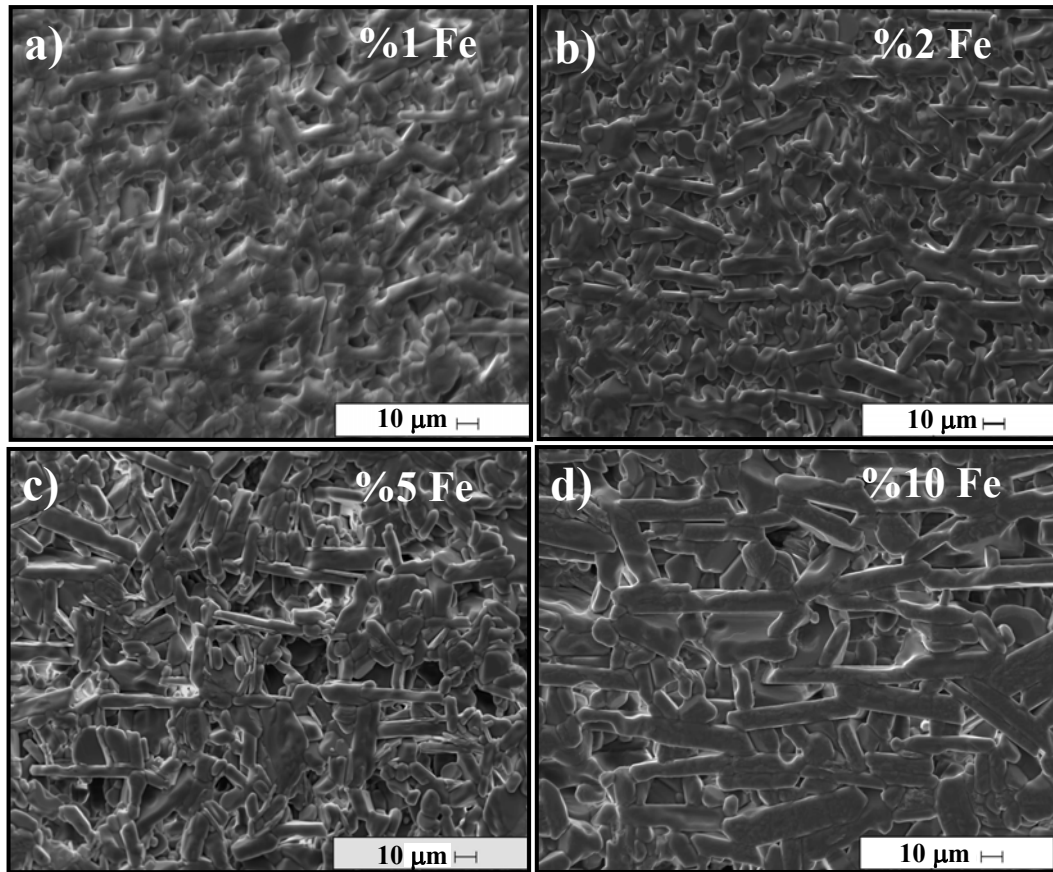
Bu çalışmada da, anizotropik tane büyümesi elde edebilmek için sisteme hacimce %1 oranında $CaO+SiO_2$ ($CaO:SiO_2 = 1,3:1$) ilave edilmiş ve sinterleme sıcaklığı sabit tutularak $CaO+SiO_2$ ilavesinin $\alpha-Al_2O_3$ plaka şekilli çekirdekleri içeren Fe-katkılı Al_2O_3 seramiklerindeki mikroyapı gelişimine olan etkisi incelenmiştir. Şekil 7.27'de, hacimce %1 oranında $CaO+SiO_2$ sıvı faz yapıcı ilaveler içeren ve Fe oranları katyonca %1, %2, %5 ve %10 olan ve çekirdek ilavesi yapılmış numunelerin $1600^\circ C$ 'de 2 saat sinterlenmesi sonucu oluşan mikroyapıların kesitten alınan SEM görüntüleri görölmektedir.



Şekil 7.27. Hacimce %1 CaO+SiO₂ ilavesi içeren ve 1600°C’de 2 saat sinterlenen (a) 1Fe5PL1LP (b) 2Fe5PL1LP, (c) 5Fe5PL1LP ve (d) 10Fe5PL1LP numunelerinin ikincil elektron SEM görüntüleri

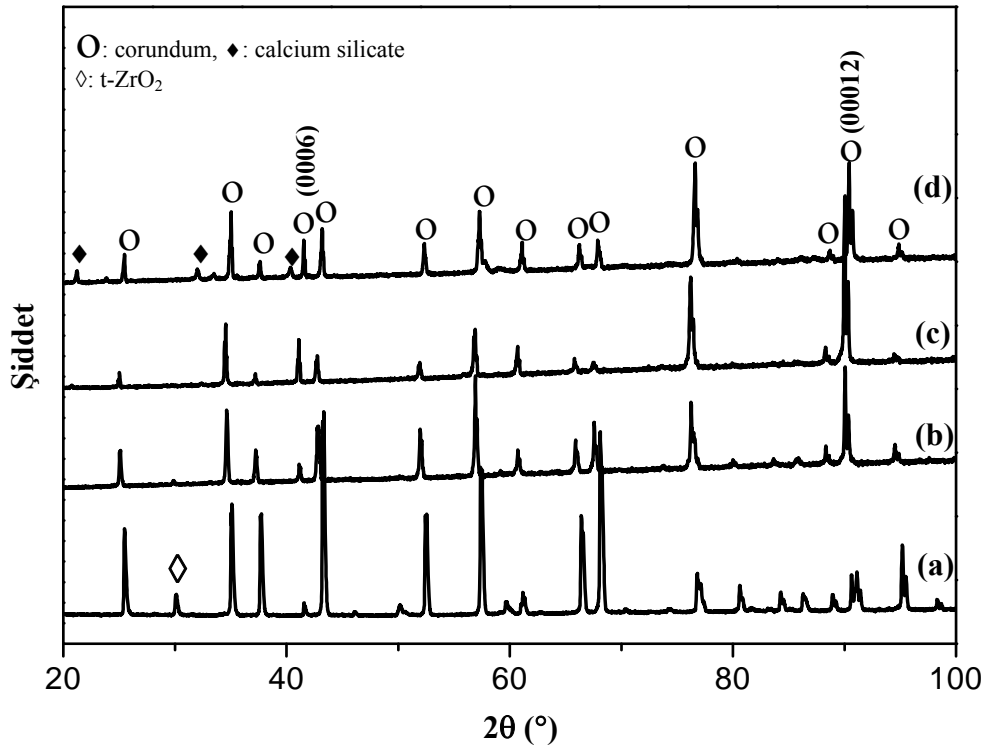
Sıvı faz sinterlemesi yapılan numunelerde, artan Fe oranı ile birlikte yönlenme kalitesinin arttığı görülmüştür. CaO+SiO₂ ilavesi, Fe-katkılı Al₂O₃ seramiklerinde katyonca %5 Fe ilavesinden itibaren anizotropik tane büyümesine yardımcı olarak yönlendirilmiş mikroyapı elde edilmesini sağlamıştır. %10 Fe içeren numunede (Şekil 7.27 (d)) yönlenme kalitesinin diğer numunelere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Lotgering faktörü hesaplamalarına göre maksimum yönlenme fraksiyonu 10Fe5PL1LP numunesine aittir ve Lotgering faktörü 0,33 civarındadır. Plaka şekilli α -Al₂O₃ çekirdek tanelerinin büyük çoğunluğu şerit döküm yönünde yönlendirilmiş olmakla birlikte bazı çekirdeklerin iyi yönlendirilmemiş olduğu görülmektedir. Yönlenme fraksiyonunun düşük olmasının nedeni, farklı yönlerde yönlendirilmiş olan çekirdek tanelerinin birbirlerinin büyümesini engellemesi olabilir. Mikroyapıda boşlukların oluşması da, farklı yönlerde yönlendirilmiş olan çekirdek tanelerinin birbirine çarpmasından kaynaklanmıştır.

Alüminada %5 sıvı faz içeren numunelerin % 1 sıvı faz içeren numunelere göre daha hızlı yoğunlaştığı ve daha fazla çekirdek büyümesi gerçekleştiği bildirilmiştir [90]. Fe-katkılı Al_2O_3 numunelerinde sıvı faz yapıcı ilavelerin miktarı hacimce %5'e çıkarıldığında elde edilen mikroyapıların kesitten alınan SEM görüntüleri Şekil 7.28'de görülmektedir. %5 CaO+SiO₂ içeren numunelerde artan Fe miktarı ile birlikte yönlenme fraksiyonunun arttığı ve %1 sıvı faz ilavesi içeren numunelere kıyasla aspekt oranı daha yüksek olan keskin kenar ve köşeli çekirdek taneleri oluştuğu görülmektedir. Tane büyümesi esnasında $\alpha-Al_2O_3$ çekirdeklerin yanı sıra matris tanelerinin de büyümüş olması ve ayrıca mikroyapıda bazı iyi yönlenmemiş çekirdek tanelerinin bulunması nedeniyle taneler arasında büyük boşluklar oluşması numunelerdeki yönlenme fraksiyonunun artmasına engel olmuştur (Şekil 7.28).



Şekil 7.28. Hacimce %5 CaO+SiO₂ ilavesi içeren ve 1600°C'de 2 saat sinterlenen (a) 1Fe5PL5LP (b) 2Fe5PL5LP, (c) 5Fe5PL5LP ve (d) 10Fe5PL5LP numunelerinin ikincil elektron SEM görüntüleri

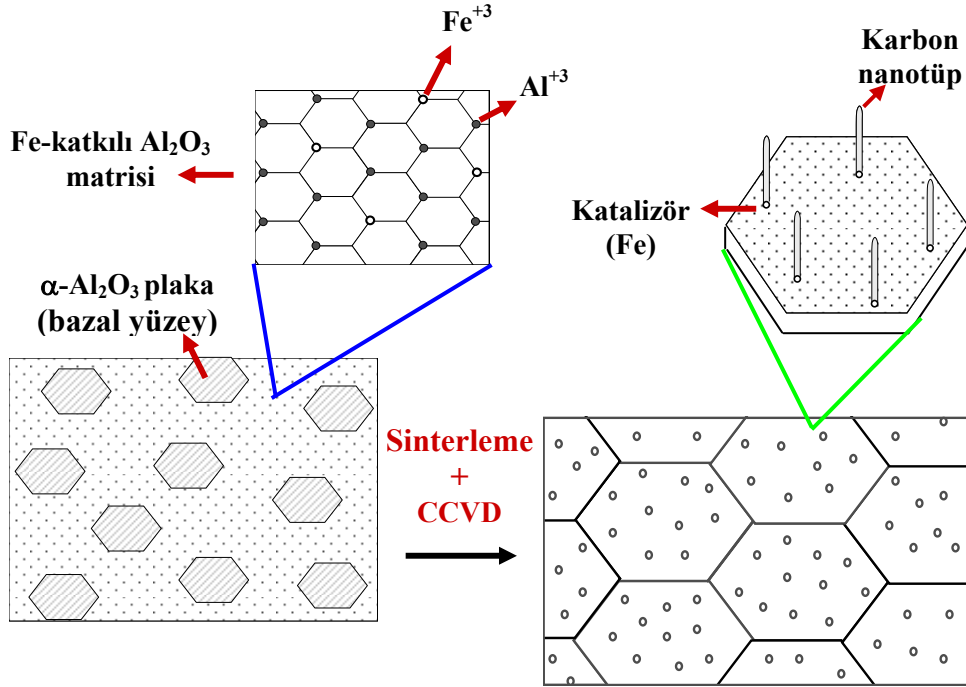
SEM incelemeleri ve Lotgering faktör hesaplamaları sıvı faz sinterlemesi ile sinterlenen, katyonca %10 Fe içeren numunelerdeki morfolojik yönlenmenin ve yönlenme fraksiyonunun diğer numunelere kıyasla daha fazla olduğunu göstermiştir. %10 Fe katkılı Al_2O_3 seramiklerinin yüzeyinden elde edilen XRD grafiklerinde; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ plaka şekilli çekirdek (Şekil 7.29 (a),(b)) ve sıvı faz ilaveleri (Şekil 7.29 (b),(c)) ile birlikte $\sim 41^\circ$ ve 90° 2θ değerlerinde bulunan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ plakaların bazal düzlemlerine ait (0006) ve (00012) piklerinin şiddetlerinde meydana gelen artış, numunelerdeki kristallografik yönlenmeyi göstermektedir. XRD analizi sonuçları en fazla yönlenmenin 10Fe5PL1LP numunesinde görüldüğünü doğrulamaktadır. Sıvı faz yapıcı ilavelerin miktarındaki artış numunelerin yönlenme derecelerinde bir miktar düşüşe neden olmuştur (Şekil 7.29 (d)).



Şekil 7.29. Fe-katkılı Al_2O_3 seramiklerindeki kristallografik yönlenmeyi gösteren (a) 10Fe0PL0LP, (b) 10Fe5PL0LP, (c) 10Fe5PL1LP ve (d) 10Fe5PL5LP numunelerine ait XRD grafikleri

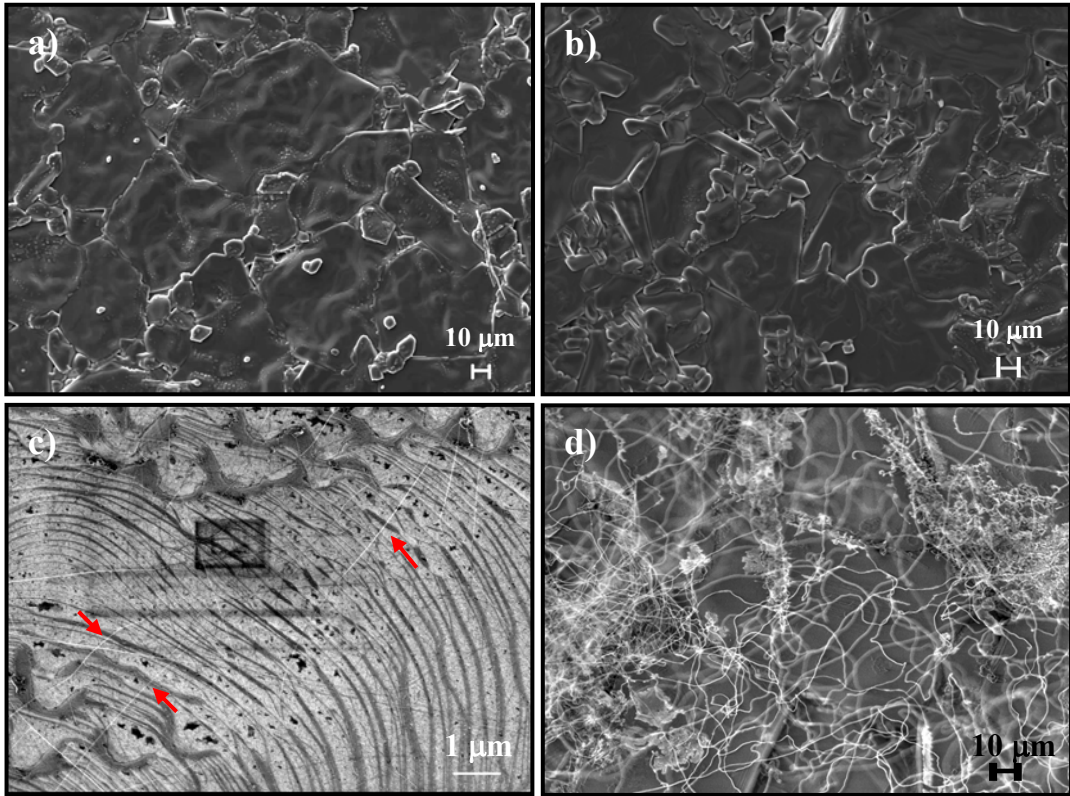
7.5. Yönlendirilmiş Mikroyapıya Sahip Fe-katkılı Al_2O_3 Seramiklerin Karbon Nanotüp Sentezinde Kullanılması

Şekil 7.30'da yönlendirilmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi (TGG) yöntemi ile yönlendirilmiş mikroyapıya sahip Fe-katkılı Al_2O_3 seramiklerinin üretimi ve bu seramikler üzerinde CCVD yöntemi ile CNT büyütülmesi şematik olarak gösterilmiştir. Bu çalışmada geliştirilen hipoteze göre; ince taneli Fe-katkılı Al_2O_3 matrisi içerisinde bazal yüzeyleri altlık yüzeyine paralel olacak şekilde yönlendirilen $\alpha-Al_2O_3$ çekirdek taneleri sinterleme esnasında orijinal yönlenmelerini koruyarak büyür. CCVD yöntemi ile CNT sentezi, büyüyen $\alpha-Al_2O_3$ plakaların bazal düzlemlerinin oluşturduğu altlık yüzeyinde gerçekleştirilir. Böylelikle, yönlendirilmemiş mikroyapıya sahip çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 seramiklerin yüzeyinde çok sayıda farklı kristallografik düzlemin bulunması neticesinde CNT'lerin farklı yönlerde büyümesi sorununun çözülerek tek tek ve belli yönlerde yönlenmiş CNT sentezinin gerçekleştirilebileceği öngörülmüştür (Şekil 7.30).



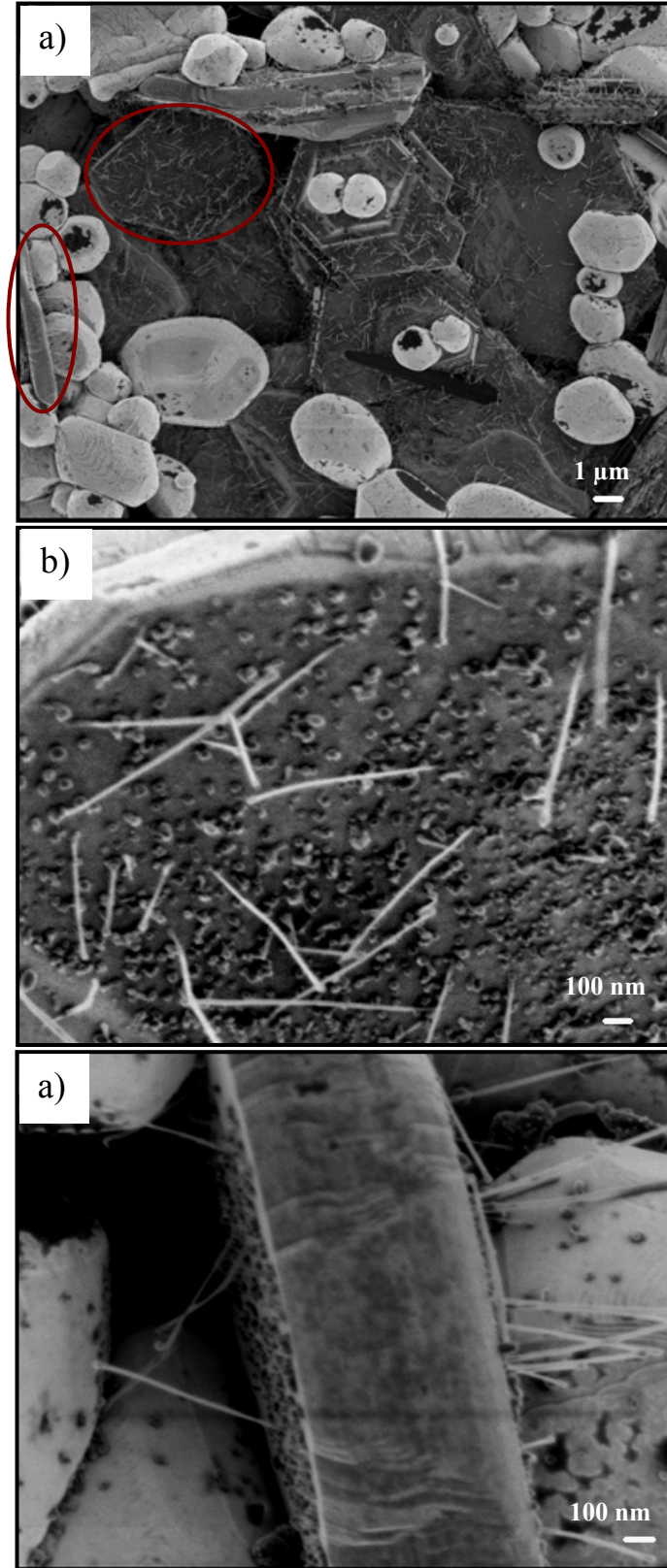
Şekil 7.30. TGG yöntemi ile yönlendirilmiş mikroyapıya sahip Fe-katkılı Al_2O_3 seramiklerin üretimi ve CCVD yöntemi ile karbon nanotüp sentezinde altlık olarak kullanılmasının şematik olarak gösterimi

Yönlendirilmiş mikroyapının CNT sentezine olan etkisini incelemek amacıyla, Bölüm 7.4'te belirtilen sonuçlara göre yönlendirilme derecesi yüksek olan 10Fe5PL1LP ve 10Fe5PL5LP numuneleri CNT sentezinde altlık olarak kullanılmıştır. Şekil 7.31'de 10Fe5PL1LP ve 10Fe5PL5LP numunelerine ait yüzeyler ve bu yüzeylerin CCVD prosesi sonrası SEM görüntüleri görülmektedir. CNT'lerin 10Fe5PL1LP numunesi üzerinde, geliştirilen hipotezde öngörülenin aksine, rastgele yönlerde büyüyen az miktarda CNT'ün oluştuğu görülmüştür (Şekil 7.31 (c)'de oklarla belirtilmiştir). Ayrıca bu numunede CNT'lerin yanı sıra karbon fiberler de mevcuttur. 10Fe5PL5LP numunesinde ise çok miktarda karbon fiber oluşmuştur (Şekil 7.31 (d)). Fe-katkılı Al_2O_3 seramiklerinde CCVD sonrası oluşan karbon fiber miktarındaki artışa numunelerdeki sıvı faz artışının neden olduğu düşünülmüştür.



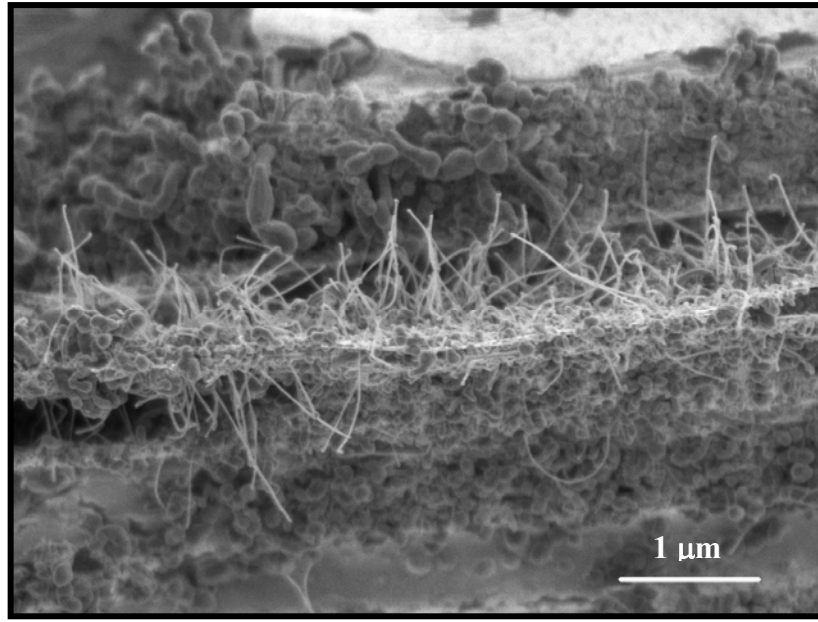
Şekil 7.31. Yönlendirilmiş mikroyapıya sahip 10Fe5PL1LP ve 10Fe5PL5LP numunelerinin sırasıyla (a), (b) yüzey morfolojileri ve (c), (d) CCVD sonrası bu numunelerin ikincil elektron SEM görüntüleri

Yönlendirilmiş mikroyapıya sahip Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri üzerinde düzenli dizilmiş ve belli yönlerde büyüyen CNT sentezi gerçekleştirilememiş olmakla birlikte, bu çalışma esnasında ilginç sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 7.32'de görülen katyonca %10Fe ve %5 sıvı faz ilavesi içeren ve $1400^{\circ}C$ 'de 2 saat sinterlenen numunenin SEM görüntüsünde $\alpha-Al_2O_3$ plaka şekilli tek kristal çekirdeklerin Fe-katkılı Al_2O_3 matrisi içerisinde homojen olarak dağılmamış olduğu ve sinterleme sonrasında bu çekirdeklerin matris içerisinde büyümeden kalmış olduğu görülmektedir. Numunenin CCVD sonrası SEM görüntüleri CNT'lerin plaka şekilli $\alpha-Al_2O_3$ çekirdeklerin bazal yüzeyine dik olarak büyüdüğünü göstermektedir. Şekil 7.32 (b) ve (c)'de $\alpha-Al_2O_3$ plakaları üzerinde bazal yüzeye dik olarak büyüyen CNT'ler daha belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 7.32. 1400°C'de 2 saat sinterlenen numunede Fe-katılı Al_2O_3 matrisi içerisindeki $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ plakaları üzerinde büyüyen karbon nanotüplerin ikincil elektron SEM görüntüleri

Sinterleme sıcaklığının α - Al_2O_3 plaka şekilli taneler üzerinde büyüyen CNT'ler üzerine olan etkisini incelemek amacıyla, Şekil 7.32'deki numune ile aynı kompozisyona sahip ve aynı koşullarda hazırlanmış %5 sıvı faz içeren numune 1600°C 'de 2 saat sinterlenmiştir. Şekil 7.33'te görüldüğü gibi, bu numune üzerinde α - Al_2O_3 plaka şekilli tanenin bazal yüzeyine dik olarak büyüyen çok sayıda CNT oluşmuş ancak, artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak oluşan sıvı faz miktarının artması nedeniyle CNT'lerin yanısıra çok miktarda karbon fiber de oluşmuştur.



Şekil 7.33. 1600°C 'de 2 saat sinterlenen numunede Fe-katkılı Al_2O_3 matrisi içerisindeki α - Al_2O_3 plakaları üzerinde büyüyen karbon nanotüplerin ikincil elektron SEM görüntüleri

8. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, Fe-katkılı Al_2O_3 seramik altlık üretiminde kullanılmak üzere katı çözelti formunda üretilen $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozları homojen çöktürme ve yanma sentezi yöntemleri ile başarıyla sentezlenmiştir. Homojen çöktürme yöntemi ile $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ toz sentezi literatürde ilk defa bu çalışmada gerçekleştirilmiştir.

Üretilen tozlar, katalitik kimyasal buharla çöktürme (CCVD) yöntemi ile karbon nanotüp (CNT) sentezinde başlangıç hammaddesi olarak kullanılarak CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozları üretilmiş ve bu $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozlarının CNT miktarı ve kalitesi üzerine olan etkileri karşılaştırılmıştır. Elde edilen toz verimi ve CCVD sonrası CNT miktarının ve kalitesinin daha yüksek olması nedeniyle Fe-katkılı Al_2O_3 seramik altlık üretiminde yanma sentezi yöntemi ile üretilen $Al_{2(1-x)}Fe_{2x}O_3$ tozlarının kullanılmasına karar verilmiştir.

Yönlendirilmiş mikroyapıya sahip altlıklar üzerinde CNT büyütme çalışmaları için bir temel oluşturması amacıyla öncelikle mikroyapısı yönlendirilmemiş Fe-katkılı Al_2O_3 seramik altlıklar üretilerek bu altlıkların CNT sentezine olan etkileri incelenmiştir. Çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 altlıklar üzerinde CNT sentezi literatürde ilk defa bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Katalizör nanopartikülleri CCVD esnasında çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 yüzeyinde, özellikle atomik stepler üzerinde belli konumlarda düzenli bir şekilde oluşturulmuştur.

CNT'lerin çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri üzerinde düzensiz olarak (gelişigüzel yönlerde) büyüdüğü görülmüştür. CNT'lerin çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri üzerinde düzensiz olarak büyümesinde, büyüme şeklinin kristallografik düzlemlere bağlı olarak farklılık göstermesi, kullanılan altlığın kristallik derecesi ve yüzey özellikleri gibi faktörlerin etkili olduğu düşünülmüştür. CNT'lerin çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri üzerinde belli kristallografik düzlemlerde tercihli olarak büyümesi, yönlendirilmiş mikroyapıya sahip altlıklar üzerinde düzenli dizilmiş CNT sentezinin mümkün olabileceği konusunda ipuçları vermiştir.

Yönlendirilmiş mikroyapıya sahip Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri de literatürde ilk defa bu tez çalışmasında 'Yönlendirilmiş Çekirdekle Kontrollü

Tane Büyümesi (Templated Grain Growth) yöntemi ile üretilmiştir. α - Al_2O_3 çekirdek tanelerinin yoğunlaşmayı sınırlandırması ve ayrıca Fe ilavesinin alüminanın mikroyapı gelişimine olan güçlü etkilerini tolere edebilmek için sıvı faz yapıcı ilaveler kullanılmıştır. Ancak, sıvı faz varlığının CCVD prosesi esnasında karbon fiber oluşumuna neden olduğu görülmüştür. Ayrıca CNT'ler, yönlendirilmiş mikroyapıya sahip Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri üzerinde beklenenin aksine düzensiz olarak rastgele yönlerde büyümüştür. Bununla birlikte, yönlendirilmiş mikroyapıya sahip Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri üzerinde gerçekleştirilen CNT büyütme çalışmaları sırasında ilginç sonuçlar elde edilmiştir.

Yönlendirilmiş mikroyapıya sahip altlık üretimi çalışmaları sırasında, Fe-katkılı Al_2O_3 matrisi içinde iyi yönlendirilememiş ve homojen olarak dağılmamış ve sinterleme sırasında büyümeden kalmış α - Al_2O_3 plaka şekilli tanelerin üzerinde CCVD prosesi sonrasında plakaların bazal yüzeylerine dik olarak büyümüş CNT'ler elde edilmiştir.

9. Fe-KATKILI Al_2O_3 SERAMİK TOZLARI VE ALTLIKLARI ÜZERİNDE ÜRETİLEN KARBON NANOTÜPLERİN POTANSİYEL KULLANIM ALANLARI

Bu çalışmada üretilmiş olan CNT-Fe- Al_2O_3 nanokompozit tozları kullanılarak CNT'lerin homojen olarak dağıtıldığı bulk malzemeler üretilir. Bu tozları kullanarak yoğun seramik-matris kompozitleri hazırlanabilir ve CNT ağlarının sağladığı perkolasyon nedeniyle elektriksel iletkenliği yüksek malzemeler elde edilebilir.

Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri üzerinde büyütülen CNT'ler ise, altlık üzerinden kazınarak, ultrasonik yöntemler ile ya da seramik altlığın asitler ile çözünmesi yolu ile altlıktan ayrılarak çeşitli uygulamalarda kullanılabileceği gibi; dielektrik sabiti çok yüksek olan Al_2O_3 'ün elektriksel özelliklerini değiştirdikleri için direkt olarak altlık ile birlikte çeşitli elektronik uygulamalarda kullanımı da söz konusu olabilir.

Ayrıca, plaka şekilli α - Al_2O_3 taneleri üzerinde dik olarak yönelen CNT'ler, yapılacak optimizasyon çalışmaları ile birlikte, alan yayılım göstergeleri (field emission display, FED), kimyasal ve biyolojik sensörler gibi altlık yüzeyine dik olarak büyüyen karbon nanotüplerin büyük önem taşıdığı uygulamalarda kullanılabilir.

10. KONUYLA İLGİLİ GELECEKTE YAPILACAK ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER

Farklı yönlenme derecelerine sahip çok kristalli Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri literatürde ilk defa bu çalışmada CNT sentezinde altlık olarak kullanılmış ve CNT'ler bu altlıklar üzerinde başarıyla üretilmiştir.

CNT'ler Fe-katkılı Al_2O_3 altlıklar üzerinde çoğunlukla rastgele yönlerde büyümekle beraber, bazı $\alpha-Al_2O_3$ plaka şekilli tek kristal tanelerin bazal yüzeylerine dik olarak ve tek tek büyümeleri; sadece Fe-katkılı $\alpha-Al_2O_3$ plaka şekilli tanelerden üretilecek olan bir altlığın dik olarak yönlenmiş, tek tek ve uniform CNT sentezi için kullanılabileceği konusunda umut vaat ettiğini göstermiştir.

Bu nedenle bu çalışmanın daha sonraki aşamalarında, Fe-katkılı $\alpha-Al_2O_3$ plaka şekilli tanelerin sentezi üzerine yoğunlaşılabilir. Bu tozlar başarı ile sentezlendikten sonra şerit döküm yöntemi ile şekillendirilip düşük sıcaklıklarda sinterlenerek üretilecek olan altlıkların CNT sentezine olan etkileri incelenebilir.

Bu çalışmada, CNT sentezi için uygulanan CCVD koşulları sabit tutulmuş, farklı parametreler denenmemiştir. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında farklı CCVD sıcaklığı, bekleme süresi ve farklı karbon kaynağı-indirgeyici gaz karışımı oranları denenerek Fe-katkılı Al_2O_3 seramikleri üzerinde CNT büyümesine olan etkileri incelenebilir.

Ayrıca, Fe-katkılı Al_2O_3 seramiklerinde yönlenme miktarını geri yansıyan elektron difraksiyonu (EBSD) tekniği ile karakterize etmek amacıyla Anadolu Üniversitesi öğretim üyelerinden Prof. Dr. Servet TURAN yürütücülüğünde bir TÜBİTAK projesine başlanmıştır. Bu proje çalışmasından elde edilecek sonuçlar, CNT sentezinde kullanılan altlıklar için optimizasyon çalışmalarının yapılmasına yardımcı olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. ve Eklund, P.C., *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, San Diego: Academic Press (1996)
- [2] Robertson, J., *Realistic applications of CNTs*, Materials Today, **10**, 46-52 (2004)
- [3] Peigney, A., Laurent, Ch., Dobigeon, F. ve Rousset, A., *Carbon nanotubes grown in-situ by a novel catalytic method*, J. Mater. Res., **12**, 613-615 (1997)
- [4] Laurent, Ch., Peigney, A., Flahaut, E. ve Rousset, A., *Synthesis of carbon nanotubes-Fe-Al₂O₃ powders. Influence of the characteristics of the starting Al_{1.8}Fe_{0.2}O₃ oxide solid solution*, Mater. Res. Bull., **35**, 661-673 (2000)
- [5] Peigney, A., Laurent, Ch., Dumortier, O. ve Rousset, A., *Carbon nanotubes-Fe-Al₂O₃ Nanocomposites. Part I: Influence of the Fe content on the synthesis of powders*, J. Eur. Ceram. Soc., **18**, 1995-2004 (1998)
- [6] Laurent, Ch., Peigney, A. ve Rousset, A., *Synthesis of carbon nanotube-Fe--Al₂O₃ nanocomposite powders by selective reduction of different Al_{1.8}Fe_{0.2}O₃ solid solutions*, J. Mater. Chem., **8**, 1263-1271 (1998)
- [7] McArdle, J. L. ve Messing, G. L., *Transformation and microstructure control in boehmite-derived alümina by ferric oxide seeding*, Adv. Ceram. Mater., **3**, 387-392 (1988)
- [8] McArdle, J.L. ve Messing, G.L., *Transformation, microstructure development, and densification in α -Fe₂O₃-seeded boehmite-derived alümina*, J. Am. Ceram. Soc., **76**, 214-222 (1993)

- [9] Tartaj, J. ve Messing G. L., *Effect of the addition of Fe₂O₃ on the microstructural development of boehmite-derived alumina*, J. Mater. Sci. Lett., **16**, 168-170 (1997)
- [10] Polli, A., Lange, F. F., Levi, C. G. ve Mayer, J., *Crystallisation behavior and microstructure evolution of (Al,Fe)₂O₃ synthesized from liquid precursors*, J. Am. Ceram. Soc., **79**, 1745–1755 (1996)
- [11] Pitsch, I., Gessner, W., Brückner, A., Mehner, H., Möhmel, S., Uecker, D.C. ve Pohl, M.M., *Synthesis and characterization of Fe₂O₃ containing aluminas by thermal decomposition of modified ammonium dawsonite*, J. Mater. Chem., **11**, 2498-2503 (2001)
- [12] Tartaj, P. ve Tartaj, J., *Preparation, characterization and sintering behavior of spherical iron oxide doped alumina particles*, Acta Mater., **50**, 5-12 (2002)
- [13] Cordier, A., Peigney, A., Grave, E.D., Flahaut, E. ve Laurent, Ch., *Synthesis of the metastable α -Al_{1.8}Fe_{0.2}O₃ solid solution from precursors prepared by combustion*, J. Eur. Ceram. Soc., **26**, 3099–3111 (2006)
- [14] Dorre, E. ve Hubner, H. *Alumina: Material Research and Engineering*, Springer-Verlag, New York (1984)
- [15] Dynys, F. W. ve Halloran, J. W., *Alpha Alumina formation in alum-derived gamma alumina*, J. Am. Ceram. Soc., **65**, 442–448 (1982)
- [16] Tartaj, J., Fernandez, J.F., Moure, C. ve Duran, P., *Effects of seeding on the crystallization kinetics of air-calcined yttria-doped hydrous zirconia*, J Eur. Ceram. Soc., **18**, 229-235 (1998)

- [17] Kao, H.C. ve Wei, W.C., *Kinetics and Microstructural Evolution of Heterogeneous Transformation of θ -Alumina to α -Alumina*, J. Am. Ceram. Soc., **83**, 362-368 (2000)
- [18] Tartaj, P. ve Tartaj, J., *Microstructural evolution of iron-oxide-doped alumina nanoparticles synthesized from microemulsions*, Chem. Mater., **14**, 536-541 (2002)
- [19] Bye, G. C. ve Simpkin, G. T., *Influence of Cr and Fe on formation of α - Al_2O_3 from γ - Al_2O_3* , J. Am. Ceram. Soc., **57**, 367-371 (1974)
- [20] Dufek, G., Vendl, A., Wrub, W. ve Kieffer, R., *Bestimmungen der Verteilung von Sinterzusätzen in gesinterter Tonerde durch Mikrosondenanalyse*, Ber. Dt. Keram. Ges., **53** 336 (1976)
- [21] Sabol, S.M., *Development of a textured and tabular grain microstructure in alumina fibers via seeded sol-gel processing*, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, United States, PhD Thesis (1994)
- [22] Rao, W.R. ve Cutler, I.B., *Effect of iron oxide on the sintering kinetics of Al_2O_3* , J. Am. Ceram. Soc., **56**, 588-593 (1973)
- [23] W. H. Tzing ve W. H. Tuan, *Exaggerated grain growth in Fe-doped Al_2O_3* , J. Mater. Sci. Lett., **18**, 1115 – 1117 (1999)
- [24] Tartaj, J. ve Messing, G.L., *Anisotropic grain growth in α - Fe_2O_3 -doped alumina*, J. Eur. Ceram. Soc., **17**, 719-725 (1997)
- [25] Meyers, C.E., Mason, T.O., Petuskey, W.T., Halloran, J.W. ve Bowen, H.K., *Phase Equilibria in the System Fe-Al-O*, J. Am. Ceram. Soc., **63**, 659-663 (1980)

- [26] Phillips, B. ve Muan, A., *Stability relations of iron oxides: phase equilibria in the system Fe, O, Fe₂O₃ at oxygen pressures up to 45 atmospheres*, J. Phys. Chem., **64**, 1451-1453 (1960)
- [27] Smyth, D.M., *The defect chemistry of metal oxides*, Oxford Univ. Press. (2000)
- [28] Gordon, R.S., *Understanding defect structure and mass transport in polycrystalline Al₂O₃ and MgO via the study of diffusional creep*, Advances in Ceramics, (Kingery W.D.) American Ceramic Society, Columbus, **10**, 418-437 (1984)
- [29] Hamada, H., Kintaichi, Y., Inaba, M., Tabata, M., Yoshinari, T. ve Tsuchida, H., *Role of supported metals in the selective reduction of nitrogen monoxide with hydrocarbons over metal/alumina catalysts*, Catal. Today, **29**, 53-57 (1996)
- [30] Paik, S. C. ve Chung, J. S., *Selective hydrogenation of SO₂ to elemental sulfur over transition metal sulfides supported on Al₂O₃*, Appl. Catal. B, **8**, 267-279 (1996)
- [31] Sidgwick, N. V., *The chemical elements and their compounds*, **1**, Oxford University Press, Oxford, 490 (1950)
- [32] http://www.ifres.ch/Homepage/DB/Diss_Mauron.pdf
- [33] http://en.wikipedia.org/wiki/Material_properties_of_diamond
- [34] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. ve Smalley, R.E., *C-60 - Buckminsterfullerene.*, Nature, **318**, 162-163 (1985)
- [35] Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, **354**, 56-58 (1991)

- [36] Iijima, S. ve Ichihashi, T., *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, Nature, **363**, 603-605 (1993)
- [37] Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G. ve Dresselhaus, M. S., *Electronic structure of chiral graphene tubules*, Appl. Phys. Lett., **60**, 2204–2206 (1992)
- [38] Thostenson, E.T., Ren, Z. ve Chou, T.W., *Advances in the science and technology of carbons and their composites: a review*, Composites Science and Technology, **61**, 1899–1912 (2001)
- [39] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. ve Saito, R., *Physics of carbon nanotubes*, Carbon, **33**, 883-891(1995)
- [40] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. ve Saito, R., *Carbon fibers based on C60 and their symmetry*, Phys.Rev. B, **45**, 6234-6242 (1992)
- [41] Redney, R. ve Lorents, D.C., *Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes*, Carbon, **33**, 925-930 (1995)
- [42] Yakobson, B.I., Brabec, C.J. ve Bernholc, J., *Nanomechanics of carbon nanotubes: instabilities beyond linear response*, J., Physical Review Letters, **76**, 2511-2514 (1996)
- [43] Chesnokov, S.A., Nalimova, V.A., Rinzler, A.G., Smalley, R.E. ve Fischer, J.E., *Mechanical energy storage in carbon nanotube springs*, Physical Review Letters, **82**, 343-346 (1999)
- [44] Yu, M.F., Lourie, O., Dyer, M.J., Moloni, K., Kelley, T.F. ve Ruoff, R., *Strength and breaking mechanisms of multi-walled carbon nanotubes under tensile load*, Science, **287**, 637-640 (2000)

- [45] Ajayan, P., *Nanotubes from carbon*, Chemical Reviews, **99**, 1787-1799 (1999)
- [46] Raravikar, N.,R., *Novel approaches towards developing composite architectures based on carbon nanotubes and polymers*, Rensselaer Polytechnic Institute, Faculty of Rensselaer Polytechnic Institute in Partial Fulfillment of the Requirements, Troy, New York, Ph.D thesis (2004)
- [47] Cho, W.S., Hamada, E., Kondo, Y. ve Takayanagi, K., *Synthesis of carbon nanotubes from bulk polymer*, Appl. Phys. Lett., **69**, 278–279 (1996)
- [48] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T. ve Smalley, R. E., *Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization*, Chem. Phys.Lett., **243**, 49-54 (1995)
- [49] Dai, H., Rinzler, A.G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T. ve Smalley, R.E., *Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide*, Chem. Phys. Lett., **260**, 471–475 (1996)
- [50] http://students.chem.tue.nl/ifp03/Wondrous%20World%20of%20Carbon%20Nanotubes_Final.pdf
- [51] Ebbesen, T.W., Ajayan, P.M., Hiura, H. ve Tanigaki, K., *Purification of nanotubes*, Nature, **367**, 519 (1994)
- [52] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tomanek, D., Fischer, J.E. ve Smalley, R.E., *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*, Science, **273**, 483-487 (1996)

- [53] Kong, J., Cassell, A.M. ve Dai, H., *Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes*, Chemical Physics Letters, **292** [4-6], 567-574 (1998)
- [54] Dupuis, A.C., *The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review*, Progress in Materials Science, **50**, 929–961 (2005)
- [55] Baker, R.T.K., Barber, M.A., Harris, P.S., Feates, F.S. ve Waite, R.J., *Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene*, J.Catal, **26**, 51-62 (1972)
- [56] Saito, Y., *Nanoparticles and filled nanocapsules*, Carbon, **33**, 979-988 (1995)
- [57] Wagner, R.S. ve Ellis, W.C., *The vapor–liquid–solid mechanism of crystal growth and its application to silicon*, Trans. Met. Soc. AIME, **233**, 1053–1064 (1965)
- [58] Tibbetts, G. G., *Why are carbon filaments tubular*, J. Cryst. Growth, **66**, 632-638 (1984)
- [59] Baker RTK, *Catalytic growth of carbon filaments*, Carbon, **27**, 315–323 (1989)
- [60] Kanzow, H. ve Ding, A. *Formation mechanism of single-wall carbon nanotubes on liquid–metal particles*, Phys Rev B, **60**, 11180-11186 (1999)
- [61] Rostrup-Nielsen, J.R. ve Trimm, D.L., *Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts*, J. Catal., **48**,155-165 (1977)
- [62] Ando, Y., Zhao, X., Sugai, T. ve Kumar, M., *Growing carbon nanotubes*, Materials Today, **10**, 22-29 (2004)

- [63] Flahaut, E., Peigney, A. ve Laurent, Ch., *Double-walled carbon nanotubes in composite powders*, J. Nanosci. Nanotech..., **3**, 151-158 (2003)
- [64] Tibbets, G.G., *Vapor-grown carbon fibers: status and prospects*, Carbon, **27**, 745–747 (1989)
- [65] Ding, F., Rosen, A. ve Bolton, K., *Molecular dynamics study of the catalyst particle size dependence on carbon nanotube growth*, J. Chem. Phys., **121**, 2775-2779 (2004)
- [66] Chen, S.Y., Miao, H.Y., Lue, J.T. ve Ouyang, M.S., *Fabrication and field emission property studies of multiwall carbon nanotubes*, J. Phys. D, **37**, 273-279 (2004)
- [67] Cassell, A.M., Raymakers, J.A., Kong, J. ve Dai, H.J., *Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes*, Phys. Chem. B, **103**, 6484-6492 (1999)
- [68] Jeong, H.J., An, K.H. ve Lim, S.C., *Narrow diameter distribution of singlewalled carbon nanotubes grown on Ni–MgO by thermal chemical vapor deposition*, Chem. Phys. Lett., **380**, 263-268 (2003)
- [69] Wang, N., Tang, Z.K., Li, G.D. ve Chen, J.S., *Single walled 0.4 nm carbon nanotube bundles prepared by pyrolysis of n-hexane catalyzed by ferrocene*, Nature, **408**, 50-51 (2000)
- [70] Fonseca A, Hernadi, K, Nagy, J.B., Bernaerts, D. ve Lucas, A.A., *Optimization of catalytic production and purification of buckytubes*, J. Mol. Catal. A: Chem, **107**, 159–168 (1996)

- [71] Winey, I. K., Kashiwagi, T. ve Mu, M., *Improving electrical conductivity and thermal properties of polymers by the addition of carbon nanotubes as fillers*, MRS Bulletin, **32**, 348-353 (2007)
- [72] Milne, W.I., Teo, K.B.K., Amaratunga, G.A.J., Legagneux, P., Gangloff, L., Schnell, J.P., Semet, V., Thien Binh, V. ve Groening, O., *Carbon nanotubes as field emission sources*, J. Mater. Chem., **14**, 933-943 (2004)
- [73] Graham, A. P., Duesberg, G.S., Seidel, R., Liebau, M., Unger, E., Kreupl, F. ve Hönlein, W., *Towards the integration of carbon nanotubes in microelectronics*, Diamond Relat. Mater., **13**, 1296-1300 (2004)
- [74] Postma, H.W.C., Teepen, T., Yao, Z., Grifoni, M. ve Dekker, C., *Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature*, Science, **293**, 76-79 (2001)
- [75] http://www.nasa.gov/centers/ames/research/technologyonepapers/gas_detection.html
- [76] Hirscher, M., Becher, M., Haluska, M., Zeppelin, F.V., Chen, X., Dettlaff-Weglikowska, U. ve Roth, S., *Are carbon nanostructures an efficient hydrogen storage medium*, J. Alloys Compd., **356-357**, 433-437 (2003)
- [77] Kajiuura, H., Tsutsui, S., Kadono, K., Kakuta, M., Ata, M. ve Murakami, Y., *Hydrogen storage capacity of commercially available carbon materials at room temperature*, Appl. Phys. Lett., **82**, 1105-1110 (2003)
- [78] Williams, P. A., Papadakis, S.J., Falvo, M.R., Patel, A.M., Sinclair, M., Seeger, A., Helser, A., Taylor, R.M., Washburn, S. ve Superfine, R., *Controlled placement of an individual carbon nanotube onto a*

- microelectromechanical structure*, Appl. Phys. Lett., **80**, 2574-2576 (2002)
- [79] Lee, O.J., Hwang, S.K., Jeong S.H., Lee, P.S. ve Lee, K.H., *Synthesis of carbon nanotubes with identical dimensions using an anodic aluminum oxide template on a silicon wafer*, Synthetic Metals, **148**, 263 – 266, (2005)
- [80] Hata K., Futaba, D.N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M. ve Iijima, S., *Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes*, Science, **306**, 1362-1364, (2004)
- [81] Huang, P. Z., Xu, J. W., Ren, Z. F. ve Wang, J. H., *Growth of highly oriented carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett., **73** (26), 3845-3847 (1998)
- [82] Huang, S. ve Mau, A.H.W., *Aligned carbon nanotubes patterned photolithographically by silver*, Appl. Phys. Lett., **82**, 796-798 (2003)
- [83] Teo, K.B.K., Chhowalla, M., Amaratunga, G.A.J. ve Milne, W.I., *Uniform patterned growth of carbon nanotubes without surface carbon*, Appl. Phys. Lett., **79**, 1534-1536 (2001)
- [84] Devaux, X., Laurent, C. ve Rousset, A., *Chemical synthesis of metal nanoparticles dispersed in alumina*, Nanostruct. Mater., **2**, 339-346 (1993)
- [85] Suvacı E. ve Messing, G.L., *Critical factors in the templated grain growth of textured reaction-bonded alumina*, J. Am. Ceram. Soc., **83**, 2041–2048 (2000)
- [86] Padture, N. P., *In Situ-Toughened Silicon Carbide*, J. Am. Ceram. Soc., **77**, 519-523 (1994)

- [87] Hirao, K., Nagaoka, T. ve Brito, M.E., *Microstructure Control of Silicon Nitride by Seeding with Rodlike β -Silicon Nitride Particles*, J. Am. Ceram. Soc., **77**, 1857-1862 (1994)
- [88] Hong, S., Cermignani, W. ve Messing G. L., *Anisotropic grain growth in seeded and B_2O_3 -doped diphasic mullite gels*, Journal of the European Ceramic Society, **16**, 133-141 (1996)
- [89] Suvacı, E. ve Ozer, O., *Processing of Textured Zinc Oxide Varistors via Templated Grain Growth*, J. Eur. Ceram. Soc., **25** (9), 1663-1673. (2005)
- [90] Seabaugh, M., Kerscht, I. ve Messing G., *Texture Development by Templated Grain Growth in Liquid-Phase-Sintered α -Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, **80** [5], 1181–1188 (1997)
- [91] Messing G.L. ve Suvacı, E., *A method for fabricating textured ceramics*, U.S. Patent **625,1335** (2000)
- [92] Messing, G.L., *Textured Ceramics*, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 9129 – 9131 (2005)
- [93] Suvacı, E., Oh, K.S. ve Messing, G.L., *Kinetics of template growth in alumina during the process of templated grain growth (TGG)*, Acta Materialia, **49**, 2075 – 2081 (2001)
- [94] Muan, A. ve Gee, C.L., *Phase equilibrium studies in the system iron oxide - Al_2O_3 in air and at 1 Atm. O_2 pressure*, J. Am. Ceram. Soc., **39**, 207-214 (1956)
- [95] Lotgering, F.K., *Topotactical reactions with ferromagnetic oxides having hexagonal crystal structures-I*, J. Inorg. Nucl. Chem., **9**, 113-123 (1959)

- [96] Peigney, A., Laurent, Ch. ve Rousset, A., *Influence of the composition of a H_2 - CH_4 gas mixture on the catalytic synthesis of carbon nanotubes- Fe/Fe_3C - Al_2O_3 nanocomposite powders*, J. Mater. Chem., **9**, 1167-1177 (1999)
- [97] Peigney, A., Laurent, Ch., Flahaut, E. ve Rousset, A., Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites. Ceram. Int., **26**, 667-683 (2000)
- [98] Bandow, S., Asaka, S., Saito, Y., Rao, A.M., Grigorian, L., Richter, E. ve Eklund, P.C., Effect of the growth temperature on the diameter distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3779-3782 (1998)
- [99] Lange, F.F. ve Hirlinger, M.M., *Hindrance of grain growth in Al_2O_3 by ZrO_2 inclusions*, J. Am. Ceram. Soc., **3**, 164-168 (1984)
- [100] Kibbel, B.W. ve Heuer, A.H., *Exaggerated Grain Growth in ZrO_2 -Toughened Al_2O_3* , J. Am. Ceram. Soc., **69**, 231-236 (1986)
- [101] Green, D.J., *Critical Microstructures for Microcracking in Al_2O_3 - ZrO_2 Composites*, J. Am. Ceram. Soc., **65**, 610-14 (1982)
- [102] Brook, R. J., *Controlled grain growth*, Treatise on Materials Science and Technology, Vol.9, Edited by F. F. Wang, Academic Press, New York, 331-364 (1976)
- [103] Muan, A., *On the stability of the phase Fe_2O_3 - Al_2O_3* , Am. J. Sci., **256**, 413-422 (1958)
- [104] Ikuma, Y. ve Gordon, R. S., *Effect of doping simultaneously with iron and titanium on the diffusional creep of polycrystalline alumina*, J. Am. Ceram. Soc., **66**, 139-147 (1983)

- [105] Ward, J.W., Wei, B.Q. ve Ajayan, P.M., *Substrate effects on the growth of carbon nanotubes by thermal decomposition of methane*, Chemical Physics Letters, **376**, 717–725 (2003)
- [106] Hongo, H., Yudasaka, M., Ichihashi, T., Nihey F. ve Iijima, S., *Chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes on iron-film-coated sapphire substrates*, Chemical Physics Letters, **361**, 349–354 (2002)
- [107] Cao, P.J., Zhu, D.L., Liu, W.J. ve Ma, X.C., *The effect of substrate morphology on the diameter distribution of carbon nanotubes grown on silica and ceramic substrates*, Materials Letters, **61**, 1899–1903 (2007)
- [108] Terrado, E., Redrado M., Muñoz, E., Maser, W.K., Benito, A.M. ve Martínez M.T., *Aligned carbon nanotubes grown on alumina and quartz substrates by a simple thermal CVD process*, Diamond & Related Materials, **15**, 1059–1063 (2006)
- [109] Ismach, A., Segev, L., Wachtel, E. ve Joselevich, E., *Atomic-Step-Templated Formation of Single Wall Carbon Nanotube Patterns*, Angew. Chem. Int. Ed., **43**, 6140–6143 (2004)
- [110] Han, S., Liu, X. ve Zhou, C., *Template-Free Directional Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on a- and r-Plane Sapphire*, J. Am. Chem. Soc., **127**, 5294–5295 (2005)
- [111] Ago, H., Nakamura, K., Ikeda, K., Uehara, N., Ishigami, N. ve Tsuji, M., *Aligned growth of isolated single-walled carbon nanotubes programmed by atomic arrangement of substrate surface*, Chemical Physics Letters, **408**, 433–438 (2005)

- [112] Su, M., Li, Y., Maynor, B., Buldum, A., Lu, J.P. ve Liu, J., *Lattice-Oriented Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes*, The Journal of Physical Chemistry, **104**, 6505-6508 (2000)
- [113] Maret, M., Hostache, K., Schouler, M., Marcus, B., Dherbey, F., Albrecht, M. ve Gadelle, P., *Oriented growth of single-walled carbon nanotubes on a MgO(001) surface*, Carbon, **45**, 180–187 (2007)
- [114] G.A. Somorjai, *Modern Surface Science and Surface Technologies: An Introduction*, Chem. Rev., **96**, 1223-1235 (1996)
- [115] Belmonte, M., Moreno, R., Moya, J.S. ve Miranzo, P., *Obtention of highly dispersed platelet-reinforced Al₂O₃ composites*, J. Mater. Sci., **29**, 179–183 (1994)
- [116] Carisey, T., Laugier–Werth, A. ve Brandon, D.G., *Control of texture in Al₂O₃ by gel-casting*, J. Eur. Ceram. Soc., **15**, 1–8 (1995)
- [117] Seabaugh, M., Messing, G. L. ve Brahmaroutu, B., *Anisotropic template growth in textured alumina*, Interfaces'98., Institute of Materials, London, U.K., (2000)