

**HEGZAGONAL BOR NİTRÜRÜN KARAKTERİZASYONU
VE SPEKTROFOTOMETRİK ÖZELLİKLERİ**

Aybüke AKSU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2012
ANKARA**

Aybüke AKSU tarafından hazırlanan “HEGZAGONAL BOR NİTRÜRÜN KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROFOTOMETRİK ÖZELLİKLERİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Ayşe MURATHAN

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İbrahim TÜKENMEZ

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Ayşe MURATHAN

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Dr. Nurcan AKDURAN

.....

Fizik Bilimi Anabilim Dalı, SANAEM

Tarih: 13/01/2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Aybüke AKSU

**HEGZAGONAL BOR NİTRÜRÜN KARAKTERİZASYONU
VE SPEKTROFOTOMETRİK ÖZELLİKLERİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Aybüke AKSU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2012**

ÖZET

h- BN fiziksel özellikleri ve kimyasal kararlılığı sebebiyle geniş optik enerji bandı aralığına sahip olan bir III- V bileşenidir. Bu çalışmada ileri bor uç ürünü olan hegzagonal bor nitrürün UV, FT- IR ve floresans özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla bor nitrürün saflığını, bal peteği ve tabakalı yapısını belirlemek amacıyla XRD, FT- IR, SEM analizleri yapılmıştır. Pellet halinde basılan bor nitrürde organik safsızlık ve sudan kaçınmak için 800 K’de 12 saat vakumlamadan sonra oda sıcaklığında optik absorpsiyon ölçümleri ve floresans ölçümlerinde intensity değerleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürle uyumludur. Hegzagonal bor nitrürün yarı iletken özelliğinin tespiti ile elektrik elektronik uygulamalarında yer alabileceği sonucuna varılmıştır.

**Bilim Kodu : 910.1.140
Anahtar Kelimeler : bor, hBN, spektrofotometrik özellik
Sayfa Adedi : 60
Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Ayşe MURATHAN**

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2012

ABSTRACT

h- BN is a wide optical energy band gap III- V compound with remarkable physical properties and chemical stability. In this study; UV, FT- IR and fluorescence properties were investigated of h- BN which is an advanced product. With this aim XRD, FT- IR and SEM analysis were done for evaluate of purity and honeycomb and layered structure of boron nitride. The samples were compacted as pellets, and pellets were heated at 800 K under vacuum for a period of 12 hours to avoid organic impurities and traces of water. Then optical absorption measurements and fluorescence measurements in intensity values were evaluated of pellets at room temperature. Handed results have been accordanced with literature results. It has been concluded that determination of semi- conductor specification of h- BN can be take place in electrical and electronical applications.

Science Code : 910.1.140

Key Words : boron, hBN, spectrophotometric property

Page Number : 60

Adviser : Prof. Dr. Ayşe MURATHAN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Ayşe MURATHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımı sürdürmemde her türlü teknik imkanı sunan kıymetli tez izleme jürimde bulunan hocalarım Prof. Dr. İbrahim TÜKENMEZ ve Dr. Nurcan AKDURAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı birlikte sürdürdüğüm ve tüm zorluklara rağmen yanımda bulduğum değerli arkadaşlarım Elif ÖZTAŞ ve Hakan Kamal SEVAL'e, laboratuvar çalışmalarımda hiç tereddüt etmeden yardım eden kıymetli hocam Doç. Dr. Mehmet SANKIR'a teşekkür ederim.

İş yerimdeki çok değerli amir ve iş arkadaşlarıma eğitimim için göstermiş oldukları anlayış ve yardımları için teşekkür ederim.

Eğitimim yanı sıra tüm yaşamım boyunca yanımda olan ve maddi manevi her türlü desteği sağlayan yaşamımın en kıymetli ve en büyük parçası olan aileme sonsuz teşekkürler ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiii
1.GİRİŞ.....	1
2. BOR NİTRÜRÜN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	2
3. BOR NİTRÜRÜN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	10
3.1. h- BN Toz Üretim Yöntemleri.....	10
3.1.1. Direkt redüksiyon ve azotlama ile BN üretimi.....	10
3.1.2. Karbotermal redüksiyon ile BN üretimi.....	10
3.1.3. Bor bileşiklerinin (B_2O_3 , BCl_3 gibi) amonyak ile reaksiyonu sonucunda BN üretimi.....	11
3.1.4. B_2O_3 'in moleküler azot ve hidrojenle reaksiyonu sonucunda BN üretimi.....	11
3.1.5. Azot içeren bileşiklerin bor oksit veya oksijen içeren borlu bileşiklerle reaksiyona girmesi sonucu BN üretimi.....	14
3.1.6. Alkali element içeren sistemlerden BN üretimi.....	16
3.1.7. Amonyumlu bileşikler ile BN üretimi.....	16
3.2. BN Ürünlerin Endüstriyel Üretimi.....	17
3.2.1. Karbon- bor oksit nitrürleme yöntemi.....	17
3.2.2. Bor oksit- amonyak nitrürleme yöntemi.....	18
3.2.3. Bor oksit- boraks- üre nitrürleme yöntemi.....	18
3.2.4. Bor oksit- kalsiyum hegzaborür nitrürleme yöntemi.....	18

Sayfa

4. BOR NİTRÜRÜN KULLANIM ALANLARI.....	19
5. BOR NİTRÜRÜN TÜKETİM MİKTARLARI.....	22
6. BOR NİTRÜRÜN PAZAR DURUMU VE ÜRETİCİLER.....	23
7. YARI İLETKEN MADDELER.....	24
8. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	31
8.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT IR)	31
8.1.1. Cihazın çalışma ilkesi.....	31
8.2. Ultraviyole ve Görünür Bölge (UV- Vis) Spektrofotometresi.....	32
8.2.1. Cihazın çalışma ilkesi.....	32
8.3. Floresans Spektrofotometresi.....	33
8.3.1. Cihazın çalışma ilkesi.....	33
8.4. X- Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi.....	36
8.4.1. Cihazın çalışma prensibi ve kullanım alanları.....	36
8.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	38
8.5.1. Cihazın çalışma ilkesi.....	38
8.5.2. Demet numune etkileşimi.....	39
9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	42
9.1. Kullanılan Malzemeler.....	42
9.2. Kullanılan Cihazlar.....	42
9.3. Yapılan Deneyler.....	42
9.3.1. h- BN sentezi.....	42
9.3.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR) karakterizasyonu.....	43
9.3.3. Ultraviyole ve görünür bölge (UV- Vis) spektrofotometresi.....	43
9.3.4. Floresans spektrofotometresi karakterizasyonu.....	44
9.3.5. X- Işını kırınımı (XRD) karakterizasyonu.....	44
9.3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) karakterizasyonu.....	44

	Sayfa
10. SONUÇLAR.....	45
10.1. Karakterizasyon Sonuçları.....	45
10.1.1. FTIR spektrofotometresi sonuçları.....	45
10.1.2. SEM karakterizasyon sonuçları.....	46
10.1.3. Floresans spektrofotometresi karakterizasyon sonuçları.....	48
10.1.4. UV- VIS karakterizasyon sonuçları.....	49
10.1.5. XRD karakterizasyon sonuçları.....	50
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	60

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bor nitrür ticari kalite sınıflandırması.....	2
Çizelge 2.2. Bor nitrürün diğer yüksek sıcaklık malzemeleri ile kıyaslamalı olarak özellikleri.....	3
Çizelge 2.3. Hekzagonal BN'ün fiziksel özellikleri.....	6
Çizelge 2.4. Kütle hekzagonal BN mekanik özellikleri.....	7
Çizelge 4.1. Hekzagonal bor nitrürün kullanım alanları.....	21
Çizelge 6.1. BN Üretici Firmaları.....	23

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. (a) Hekzagonal bor nitrür yapısı, (b) Grafit yapısı.....	4
Şekil 2.2. Kübik Bor Nitrür yapısı.....	5
Şekil 2.3. Würzitik Bor Nitrür yapısı.....	5
Şekil 3.1. BN oluşum diyagramı.....	12
Şekil 3.2. B ₂ O ₃ yüzeyinde NH ₃ absorpsiyonu.....	13
Şekil 3.3. Monomer birimleri ve trimer BN çekirdek oluşumu.....	14
Şekil 3.4. BN makromolekülleri içinde trimer çekirdeklerin büyümesi.....	14
Şekil 7.1. Silisyum atomunun çekirdek yapısı.....	24
Şekil 7.2. Kristal yapı oluşumu.....	25
Şekil 7.3. Kovalent bağ oluşumu.....	25
Şekil 7.4. İletkenlik ve valans bandı arasındaki geçiş.....	26
Şekil 7.5. III ve V değerlikli atomların katkı maddesi olarak kullanımı.....	27
Şekil 8.1. İnfrared Spektrofotometresi.....	32
Şekil 8.2. Çift Işın Yollu UV- Vis Spektrofotometre.....	33
Şekil 8.3. Floresans emisyonunun şematik diyagramı (Jablonski diyagramı).....	35
Şekil 8.4. Bragg Yansıması.....	37
Şekil 8.5. SEM'in Şematik Yapısı.....	39
Şekil 8.6. Elektron demeti ve numune etkileşimi.....	40
Şekil 10.1. Numuneye ait FTIR spektrumu.....	45
Şekil 10.2 h- BN FTIR spektrumu.....	46
Şekil 10.3. Numunenin floresans spektrofotometrik sonucu.....	48
Şekil 10.4. Su çözeltisindeki numuneye ait UV- Vis görüntüsü.....	49
Şekil 10.5. Etanol çözeltisindeki numuneye ait UV- Vis görüntüsü.....	49
Şekil 10.6. h- BN'ye ait UV- Vis görüntüsü.....	50
Şekil 10.7. Numuneye ait XRD paterni.....	51

Şekil	Sayfa
Şekil 10.8. h- BN XRD Paterni.....	52

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 10.1. Numuneye ait SEM görüntüleri.....	46
Resim 10.2. Numuneye ait SEM görüntüleri.....	47
Resim 10.3. h- BN'ye ait SEM görüntüleri.....	47

I. GİRİŞ

Amerika Birleşik Devletleri ve Rusya dışındaki en büyük bor cevheri rezervleri yurdumuzda bulunmaktadır. Bor cevherlerinden elde edilen metalik bor ve çeşitli bor bileşikleri, çağımızda nükleer enerji, jet ve roket yakıtı, gübre, eczacılık, kimya, yüksek özellikli cam, fiberglas ve daha birçok sanayi dalında emsalsiz birer malzeme olarak kullanılmaktadır. Dünya istatistiklerine ve tahminlerine göre bor ve bor bileşikleri gelecekte daha da çok kullanılacaktır [1].

Ülkemiz bor kaynakları göz önüne alındığında rezerv miktarı olarak 2,5 milyon ton olup dünya rezervlerinin % 72'sine sahiptir. Son yıllarda mühendislik seramiklerinin gelişmesine bağlı olarak sektörde üretim yapan mevcut üreticiler, tamamen dışarıya bağımlı özel bor içeren seramik hammaddeleri ile çalışmaktadırlar. Özellikle bor sektöründe dünya piyasasına hakim olmamıza rağmen, ülkemiz koşullarında işlenmiş bor ürünleri ve türevleri üretilmemektedir. Ülkemiz % 100 B₂O₃ bazında, dünya bor üretiminde ABD'den sonra ikinci sırada yer almaktadır. 2006 yılı verilerine göre öğütülmüş ve kristalin borik asit fiyatı 390 ABD\$/ton + KDV iken işlenerek satılabilir hale getirilen ürünün değeri katlanarak artmaktadır [2,3]. Örneğin yaklaşık 1000 °C de azot ortamında amonyak ile reaksiyonu sonucu elde edilecek hegzagonal yapıda bor nitrür tozunun satış fiyatı kalitesine ve tane büyüklüğüne bağlı olarak 80000- 400000 ABD\$/ton arasında değişmektedir [4].

Global ölçekte büyük rağbet gören ve yüksek fiyattan alıcı bulan teknolojik ürünlerin üretimi ile dünya pazar payındaki hissemizi artırabileceğimiz bir gerçektir. Geliştirilecek yöntemler sayesinde geleneksel ucuz hammaddeler, katma değeri ve stratejik önemi yüksek, geniş pazar payına sahip ileri teknolojik ürünlere dönüştürülebilecektir.

Bu çalışmada hegzagonal BN karakterizasyonu ve spektrofotometrik özellikleri incelenmiştir.

2. BOR NİTRÜR (BN) GENEL ÖZELLİKLERİ

Bor nitrür, taşıdığı yüksek ısıl şok direnci, ısıl iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık ve yağlayıcılık gibi üstün özelliklere sahip sentetik bir malzemedir. Bu özellikleri nedeniyle metalurjik yüksek sıcaklık uygulamalarında, elektrik- elektronik endüstrisinde, seramik kompozit malzemelerin yapımında ve kimya endüstrisinde toz, şekillendirilmiş kütleler, sprey ve macun biçimlerinde kullanılmaktadır ve yeni kullanım alanları bulmaya yönelik bir potansiyeli de sahip olduğu özelliklerde barındırmaktadır.

Bor nitrür doğada tabii halde bulunmadığından 19. yüzyılın başlarında elde edilmiş; ticari anlamda 20.yüzyılın ikinci yarısında üretilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır.

Bor nitrürün üç farklı kristal formu mevcuttur; hegzagonal formu h- BN, kübik formu c- BN, üçüncü ticari bor nitrür tipi ise kimyasal buhar indirgenmesi ile üretilen pirolitik bor nitrür'dür. Bunlar çok farklı fiziksel özelliklere sahiptirler ve çok farklı uygulamalarda kullanılırlar. Hegzagonal BN'ün kalitesine göre ticari sınıflandırılması ve kimyasal kompozisyonu Çizelge 2.1'de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Bor nitrür ticari kalite sınıflandırması [5]

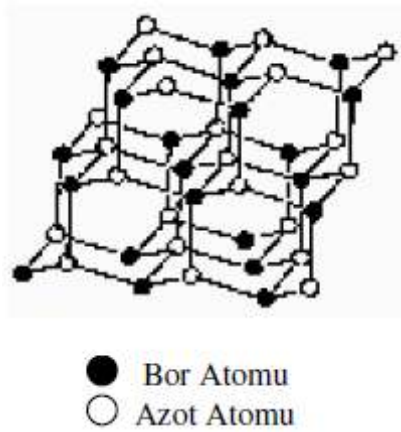
Komponent	Kompozisyon (%)		
	Refrakter kalite	Seramik kalite	Yüksek kalite
BN	92 - 96	> 98,5	> 99,5
B ₂ O ₃	5 -7	0,1	< 0,03
Oksijen	5	0,5 -1,5	0,3
Karbon	0,1	0,1	0,1
Metal safsızlıklar	0,2	0,2	> 0,01

Kristal yapısı, yumuşaklık, tabakalı olması ve kayganlık özellikleri nedeniyle grafit benzediğinden beyaz grafit olarak adlandırılır. Bazı fiziksel, kimyasal ve elektriki özellikleri, grafit ile ve refrakter kullanımda rakip malzeme olan alümina ile kıyaslamalı olarak Çizelge 2.2 de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bor nitrürün diğer yüksek sıcaklık malzemeleri ile kıyaslamalı olarak özellikleri [6]

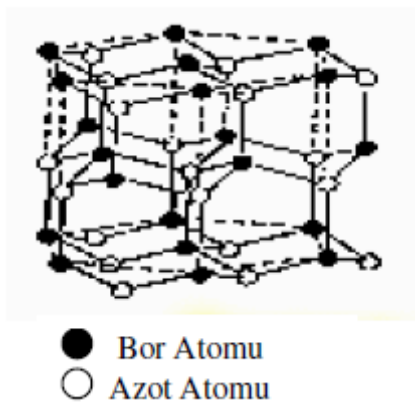
ÖZELLİKLER	BN	ALÜMİNA	TEKNİK GRAFİT
Yoğunluk	2,15- 2,20	3,7- 3,9	1,66 ± %10
Sertlik	Mohs 2	Mohs 9	-
Erime noktası	>3000 °C (azot ortamında) 2730 °C	2015 °C	3700 ± 100 °C
Elektrik direnci Ohm-cm	1,7*10 ¹³ (at 25 °C) 3,1*10 ⁴ (1000 °C'de)	1*10 ¹⁶ (at 14 °C) 3*10 ¹³ (300 °C'de)	109*10 ⁻⁶ (at 25 °C) 8-15*10 ⁴ (1000 °C'de)
Dielekrik katsayısı	4,15	9,0- 10,0	-
Termal genleşme katsayısı (cm/cm °C*10 ⁻⁶)	0,7(⊥) 7,5 (//)	6- 10	32(⊥) 46(//)
Çalışma Sıcaklığı (°C)			
Havada	1000	1600- 1700	330
Azot ortamında	3000	2000	1650
Klor ortamında	700	-	-
Termal iletkenlik Watt/metre °C	36 (//) 34 (⊥)	17- 30	138(//) 95(⊥)

Bor'un (B) molekül ağırlığı 10,811 g/mol olup, 2075 ile 2175 °C arasında ergir. Koyu gri rombohedral kristalleri metalik parlaklığa sahiptir ve yoğunluğu 2,34- 2,55 gr/cm³'tür. Kahve-koyu kahverengi amorf tozların yoğunluğu 2,37- 2,40 gr/cm³'tür. Bor katı yakıt olarak kullanılabilir. Yanma sonucu oluşan enerji karbon için 94 kcal/mol iken bor için 308 kcal/mol'dür. İnce amorf bor tozları oda sıcaklığında okside olur ve ısıya duyarlıdır, özellikle oksitleyici ortamda oksitlenip nem kapmaktadır.



Şekil 2.2. Kübik Bor Nitrür yapısı [15]

3- w-BN (γ -BN): Yüksek yoğunluğa sahip würzitik formdadır. Teorik yoğunluğu $3,48 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Şekil 2.3'te würzitik BN'e ait kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.3. Würzitik Bor Nitrür yapısı [15]

Tam teşekkül etmiş BN ile grafitin latis parametreleri birbirine çok benzerdir. BN ve grafit için sırasıyla $a_{\text{BN}}=2,504 \text{ Å}$, $c_{\text{BN}}=6,661 \text{ Å}$, $a_{\text{G}}=2,456 \text{ Å}$ ve $c_{\text{G}}=6,696 \text{ Å}$ 'dır. B-N için bağ uzunluğu $1,446 \text{ Å}$, C-C bağ uzunluğu ise $1,45 \text{ Å}$ 'dur. Tabakalar arası mesafe h-BN için $3,33 \text{ Å}$, grafit için $3,34 \text{ Å}$ 'dır. h- BN'ün grafitten farkı ise beyaz oluşu ve yüksek elektrik direncidir. Saf ve hatasız h- BN saydamdır, grafit ise siyahtır. BN tozları dokununca ipeksi dokunuş hissettirir. Monolitik BN'ler çok kolay işlenebilir ve toksik değildirler [17- 20].

Birçok özellikleri bir arada bulundurması nedeniyle BN kullanımı her geçen gün artmaktadır. Diğer malzemelere göre yoğunluğu çok düşüktür. Yüksek sıcaklık kararlılığı (ergime sıcaklığı 2600 °C normal ergime davranışı göstermez, 2300 °C'de azot atmosferinde süblime olur), kimyasallara karşı dayanım (asitlere ve ergimiş metallerle karşı korozyon direnci), ısıl şoklara karşı kararlı oluşunun yanı sıra kolay işlenebilirliği, mükemmel elektrik yalıtkanlığı ve yüksek ısıl iletkenlik özelliği bulunmaktadır [11,20].

h- BN'ün atomsal istiflenmesine ait çok sayıda yayın bulunmaktadır [9,15,22-29]. Hekzagonal BN'de halkalar c- eksenini boyunca B ve N atomları birbiri üzerine gelecek şekilde (..AAAA..) dizilmişlerdir, c- BN'de (..ABCABC..), w- BN'de (..ABAB..) şeklinde dizilim vardır. h- BN'de çok güçlü düzlemsel bağlar ve zayıf düzlemlerarası bağların uzaklığından dolayı yüksek anizotropiye sahiptir. Isıl ve elektrik özellikleri a ve c yönlerinde farklıdır (Çizelge 2.3) [19,30- 32].

Çizelge 2.3. Hekzagonal BN'ün fiziksel özellikleri [21]

Fiziksel Özellik	a- yönünde	c- yönünde
Isıl İletkenlik (cal/s.cm ² .°C.cm)	0,15 (25- 800 °C)	0,0035 (25 °C) 0,007 (800 °C)
Isıl Genleşme (mm/mm)	5.10 ⁻⁴ (250 °C) 1,1.10 ⁻³ (1100 °C)	4.10 ⁻² (1100 °C)
Elektrik Direnci (Ω.cm)	3.10 ⁷ (1000 °C) 6.10 ³ (1500 °C)	3.10 ⁹ (1000 °C) 3.10 ⁵ (1500 °C)
Dielektrik Sabiti (25°C) (V/mm)	5,12	3,49

Isıl iletkenliği a- yönünde c- yönünden 100 kat daha fazladır ve a - yönündeki ısı iletkenliği 0,15 cal/s.cm².°C.cm olup metalik demirle aynı değerdedir. Presle şekillendirilmiş BeO'in ısı iletkenliği daha düşük olmasına rağmen toksik özellikleri nedeniyle kullanılmamaktadır. BeO'in yerine yönlendirilmiş BN ısı yalıtkanlık

istenen alanlarında kullanılmaya başlamıştır. Bu özelliği kroze olarak kullanımında önemli rol oynar. Isıl yalıtkanlığı 700 °C'nin üzerinde toksik olan BeO'den daha iyidir [20,21,31,33,34]. Simpson ve arkadaşları [31] yönlendirilmiş pirolitik BN üründe 235 K'de 2,5 W/mK olarak ölçmüşlerdir [31- 34]. Ishida ve arkadaşları [32] polybenzoaxazine katkı malzemeli ürettikleri BN üründe ısı iletkenlik değerini 32,5 W/mK değerinde bulmuşlardır.

Tabakalar arası bağlar zayıf olduğundan düzensiz tabakalaşma çok kolay olur. Gelişi güzel birbirine paralel veya dik yönde dizilmesi sonucu oluşan boşluklar kullanım sırasında malzemenin ısı 1 şok direncini artırır. Gözenekli yapı, düşük elastik modülü, yüksek ısı iletkenliği ve ısı 1 genleşme özellikleri nedeniyle sıcak preslenmiş BN'ün ısı 1 sok dayanımı çok iyidir [24,35,36].

BN yüksek sıcaklıklarda yarı iletken hale gelir. Ölçülen ve hesaplanan bant aralığı arasında oldukça büyük farklar vardır, ancak 5.2 eV olduğu kabul edilir. Dielektrik sabitesi farklı araştırmacılar tarafından birbirine yakın ama değişik değerlerde verilmiştir [21,18,37].

BN Young modülü basma ile ölçüldüğünde a- yönünde ve c-yönünde yine diğer bütün seramiklerden farklı olarak oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda farklıdır (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. Kütle hegzagonal BN mekanik özellikleri [21, 37]

Özellik	Sıcak Pres (HP) (%1,7 B ₂ O ₃ katkılı) BN [34]	Sıcak İzostatik Pres (HIP) (% 0,1 B ₂ O ₃ katkılı) BN [34]	Pirolitik BN [12]
Yoğunluk (g/cm ³)	2,0	2,2	2,0
Eğme Mukavemeti (MPa)	95 $\pm$ 70// (25°C) 35 $\pm$ 20// (1000°C)	60 (25 °C) 45 (1000 °C)	105 (25 °C)
Young's Modülü (GPa)	72 $\pm$ 35// (25 °C)	32 (25 °C)	21 (25 °C)

BN 1000 °C'ye kadar normal atmosferde, 1400 °C'ye kadar ise vakum ortamında, 2000 °C'ye kadar argon atmosferinde, 2400 °C'ye kadar ise azot atmosferinde kullanılabilen bir malzemedir [11]. Sing ve arkadaşları [38] BN yapısında B-N bozunma ve buharlaşması için termodinamik hesaplamaları yapmışlar ve hakim reaksiyonlar Eşitlik 2.1, 2.2 ve 2.3'de belirtilmiştir.



Lawrenko ve Alexev'in [39] yüksek sıcaklıkta BN oksidasyon davranışını inceledikleri çalışmada, pirolitik BN'nin 600- 800 °C'de herhangi bir ağırlık değişimi olmadığını, 900 °C'de oksidasyonun başladığını ve önemsiz miktarda (0,15 mg/cm²) olduğunu gözlemlemişlerdir. Sıcaklık aralığı 1100- 1200 °C aralığında incelediklerinde ağırlık değişiminin devam ettiği 1200 °C'de az miktarda (4,8 mg/cm²) ölçmüşlerdir. Hegzagonal BN'de 800 °C'ye kadar oksidasyona rastlanmamış, 800- 1200 °C'de aralığında incelendiğinde oksidasyonun 950 °C'de önemsiz miktarda (0,5 mg/cm²) olduğu gözlenmiştir. 1000°C ve üzerinde oksidasyonun başladığı ağırlık artışlarından tespit edilmiştir. Würzitik BN' de 600- 1200 °C'de 740 torr hava basıncında incelendiğinde 800°C'ye kadar herhangi bir oksidasyon gözlenmeyip, 900 °C'de oksidasyonun başladığı görülmüştür. 900 ve 1000 °C'de würzitik BN % ağırlık değişimi kinetik eğrilerin parabolik olarak tanımlandığı ve oksidasyon hızlarının $5,83 \times 10^{-10}$ ve $10,0 \times 10^{-10}$ g²/cm²/s olduğu tespit edilmiştir. Würzitik BN' de 1100 °C'de 30 dakikalık bir oksidasyon sonucu ağırlığının değiştiği sonraki sürelerde ise ağırlığının değişmediği tespit edilmiştir.

Oksidasyon sıcaklığı 1200 °C'ye çıkartıldığında, 40 dakika sonunda lineer ağırlık kayıpları başlamıştır. Mevcut gazların ortamında basınç 1×10^{-2} torr olduğunda BN oksidasyonu yalnızca 1200 °C'de başlar. 900 °C'de oksidasyona uğramış würzitik

BN ün üzerindeki kabuk ayrılarak incelenmiş yeşilimsi kahve ve çift tabakadan oluştuğu gözlenmiştir. Okside olmuş tanelerin (agrega) grafitimsi hegzagonal BN'e sıkıca bağlı ince taneli B_2O_3 'le beraber olduğu ileri sürülmüştür. 1000 °C'de okside olmuş numune tipik B_2O_3 film tabakası ile kaplıdır. B_2O_3 eriyebilirlik, sıvı halde düşük viskozite, buharlaşabilirlik, numuneye kuvvetli yapışması ve diğer özellikleri ile tanımlanabilir.

Relatif düşük vizkozite ve eriyebilirliğe sahip B_2O_3 , pirolitik BN numune üzerinde tekdüze olmayan bir şekilde oluşur. Düşük vizkoziteli oksit tabakası oluşumu oksijen ve gaz reaksiyon üzerinde her ikisi birden difüzyon süreçlerini kolaylaştırması ile gerçekleşir. B_2O_3 buharlaşması 1200 °C civarındadır. Pirolitik BN numunesi yüzeyinden B_2O_3 buharlaşması daha kolaydır. Pirolitik BN' de oksidasyon davranışındaki farklılık (ağırlık kaybı veya artması) B_2O_3 in buharlaşması ve numunenin gözenek yapısına bağlıdır.

Würzitik BN' deki ağırlık artması veya azalması 1200 °C'deki B_2O_3 oluşum oranı ve buharlaşma hızlarına bağlıdır. B_2O_3 buharlaşma hızı 1300°C ve üzerindeki sıcaklıklarda hızla artar, 1450 °C'de ise oksidasyon tamamen gaz fazında ilerler ve 1300 °C'de buharlaşma hızından daha yüksek hızlarda oksidasyona uğrar.

Oksidasyon esnasında sürecin gereği parabolik veya parolineer olarak difüzyona uğrayan pirolitik BN den (NO_2) gazı açığa çıkmaktadır. 1300 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda oksidasyon ortamında BN esaslı malzemenin kullanım sınırları B_2O_3 'in buharlaşmasına ait fizikokimyasal özelliklerden etkilenir [39]. BN kimyasal olarak inert bir malzemedir. Ergimiş metallerin birçoğu BN'ü ıslatmaz ve etkilemez. Asitlerin birçoğuna, ergimiş asidik metal tuzlarına karşı da dayanıklıdır. Ancak uzun süre ergimiş alkalilere, boridlere ve su bazlı alkali çözeltilere maruz bırakılırlarsa yavaşça etkilenirler [33,40].

3. BOR NİTRÜRÜN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

3.1. h-BN Toz Üretim Yöntemleri

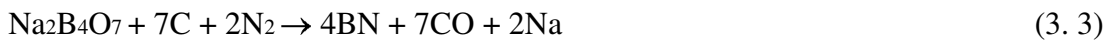
BN ilk kez 19. yüzyılın ortalarında (1842 yılında) Balmain tarafından bor oksitin NaCN ile ısıtılması sonucu Eş. 3.1'deki reaksiyonla elde edilmesine rağmen 20. yüzyılın ortalarında (1950) sıcak preslenmiş h-BN üretilene kadar laboratuvar malzemesi olmaktan ileri gidememiştir.



BN ürünler ticari olarak Amerikalı Carborondum firması tarafından 1950 yılında üretildi [11]. 1950'den sonra çok sayıda araştırmacı BN üretimi konusunda çalışmıştır. BN toz üretim yöntemlerinden bazıları aşağıda kısaca açıklanacaktır.

3.1.1. Direkt redüksiyon ve azotlama ile BN üretimi

Direkt redüksiyon ve azotlama ile BN üretilebilir. Bor, bor oksit, boraks, üleksit başlangıç hammaddesidir. Bor metalinin doğrudan azotla reaksiyonu sonucu BN (Eş. 3. 2) üretilebilir. Bor metalinin pahalı olması ve yüksek sıcaklıklarda dahi homojen nitrürlemenin sağlanamaması nedeniyle uygulamalar sınırlı kalmıştır [20,41]. Boraksın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) direkt redüksiyonu ile de BN üretilebileceği Eş. 3. 3'de belirtilmiştir [42].



3.1.2. Karbotermal redüksiyon ile BN üretimi

Karbotermal redüksiyon ile BN üretimi yapılabilmektedir. Bor oksitin aktive edilmiş karbonla karıştırılmış tozlarının preslenmesi sonucu elde edilen pelletler azot

atmosferi altında tutularak (Eş. 3. 4) BN üretilmektedir. Asitle yıkama işleminden sonra kül ve aktive edilmiş karbon uzaklaştırılır. Karbotermal redüksiyon ile BN üretiminde, BN fazının yanında B₄C, BN-C, BN-O ve kalıntı B₂O₃ gibi safsızlıklarla bulunmaktadır [43- 47]. Üleksit (CaB₄O₇)’inde karbotermal redüksiyon ile BN üretmekte kullanılabileceği belirtilmektedir (Eş. 3. 5) [42].



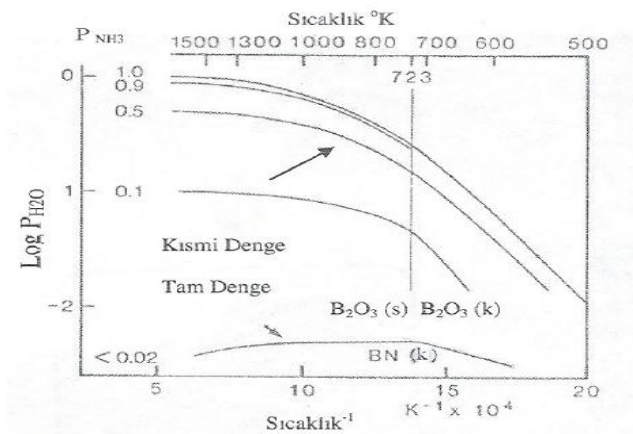
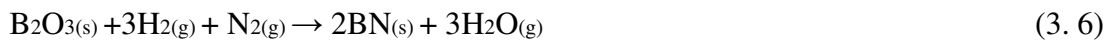
3.1.3. Bor bileşiklerinin amonyak ile reaksiyonu sonucunda BN üretimi

Bor bileşiklerinin (B₂O₃, BCl₃ gibi) amonyak ile reaksiyonu sonucunda BN elde edilmiştir. Üretim sırasında kullanılan dolgu malzemesi asitle yıkama ile giderildikten sonra koruyucu atmosfer altında yapılan ısıtma işlemi ile h- BN üretilmiştir [48- 52].

3.1.4. B₂O₃’ün moleküler azot ve hidrojenle reaksiyonu sonucunda BN üretimi

B₂O₃’ün moleküler azot ve hidrojenle reaksiyonu sonucunda BN elde edilebilir. Bu reaksiyonun standart serbest enerjisi pozitifdir (Eş. 3. 6). Azotlama reaksiyonunun olabilmesi için suyun kısmi basıncının 5x 10⁻³ atmosferden daha düşük olması istenir. Bunun yerine hidrojen ve azotun amonyaktan ayrışarak azotlama sistemini oluşturması tercih edilir (Eş. 3. 7). Bu durumda B₂O₃’in elementlerden değil de NH₃ ile birleştirilmesi görüşü ağırlık kazanmış ve bu reaksiyonun serbest enerjisi 25 °C’de +88,3 KJ/mol, 1000 °C de - 40,2 KJ/mol olduğu bulunmuştur (Eş. 3. 8). Amonyak 181 °C’nin üzerinde pozitif enerjiye sahiptir ve ayrışmaya meyillidir. Kapalı sistemlerde Eş. 3. 7 ve 3. 8. reaksiyonlarının birlikte tamamlandığı farz edilir. 400 °C’nin üzerinde P_{NH3} buhar basıncı 0,002 atmosferden daha küçük olur ve suyun denge basıncı 0,003- 0,005 atmosferden daha küçüktür. Şekil 3. 1’de suyun denge basıncı ve kararlı faz bölgeleri görülmektedir. NH₃ ayrışma hızı B₂O₃’in BN’e dönüşme hızından önemli derecede daha düşüktür. Bu nedenle sadece Eş. 3. 8’deki

nitrürleme reaksiyonu dengeye ulaştığı ve amonyanın başlangıç basıncının gazın bileşimiyle sabitlendiği farz edilir. Hesaplanan nihai kısmi denge basınçları, tam denge için daha önce hesaplanandan daha yüksek su basınç seviyesinin tolere edilebileceğini gösterir. Su basıncı 527 °C’de NH₃ ayrışması olmaksızın 0,0053’den 0,390 atmosfere yükselir. Şekil 3. 1’de görüleceği gibi, 0,1 atmosfer NH₃ basıncında ki bu %82 oranında ayrışmayı temsil eder, mümkün olan en büyük su basıncı değerinin hala üstündedir [53].



Şekil 3.1. BN oluşum diyagramı

Bu yöntemle bor oksitten BN oluşum sürecinin tüm literatürlere göre karmaşık olduğu ve çeşitli adımlar içerdiği belirtilmektedir. Bunlardan en iyi tanımlananı Hubacek ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [52, 54]. Eşitlik 3. 8’deki basit reaksiyonun adımları sıralanırsa;

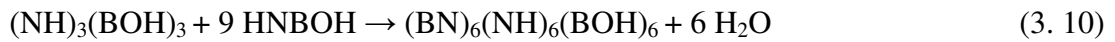
1) Bor oksitin yüzeyi amonyak tarafından 1: 2 molar oranında sarılır (Şekil 3.1).

2) Daha sonra B₂O₃ + 2NH₃ arasında yeni bağ oluşur ve monomer fazı şekillenmeye başlar. (Eş. 3. 9):

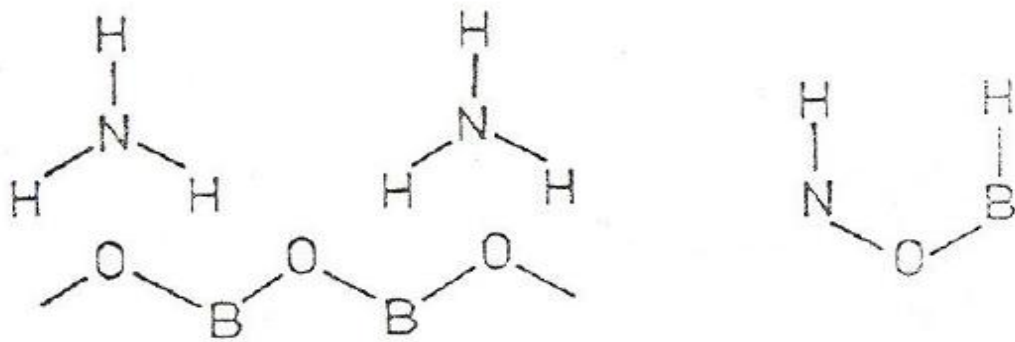


3) Hızlı şekilde HNBOH monomeri trimere dönüşerek stabil hale gelir. Bu azot ve bordan oluşan hekzagonal şekil BN tek tabakasının öncüsüdür. Bor'a OH^{-1} azota da H^{+1} bağlıdır. Bu trimer oksitten BN'e dönüşümü temsil eder. Başka bir deyişle BN'ün kristalinin çekirdeğidir. Bu yapının gelişmesi H köprülerinin stabilizasyonuna bağlıdır ki, böylece $(\text{NH})_3(\text{BOH})_3$ bileşiği reaksiyona girmemiş B_2O_3 ile bağlanır.

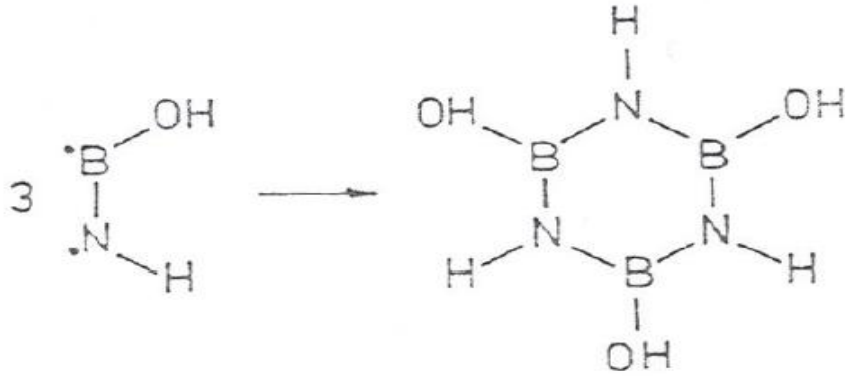
4) H ve OH radikalleri ile sınırlanan düzlemsel BN ağının büyümesi trimerik hekzagonal çekirdeklerin kendini çevreleyen diğer monomerlerle reaksiyona girmesiyle ilerler. Örneğin, hekzagonal simetrisinin ideal durumu için diğer 9 monomer trimere yaklaşır ve Eşitlik 3.10'a göre uçtaki radikallerle reaksiyona girer, su açığa çıkar.



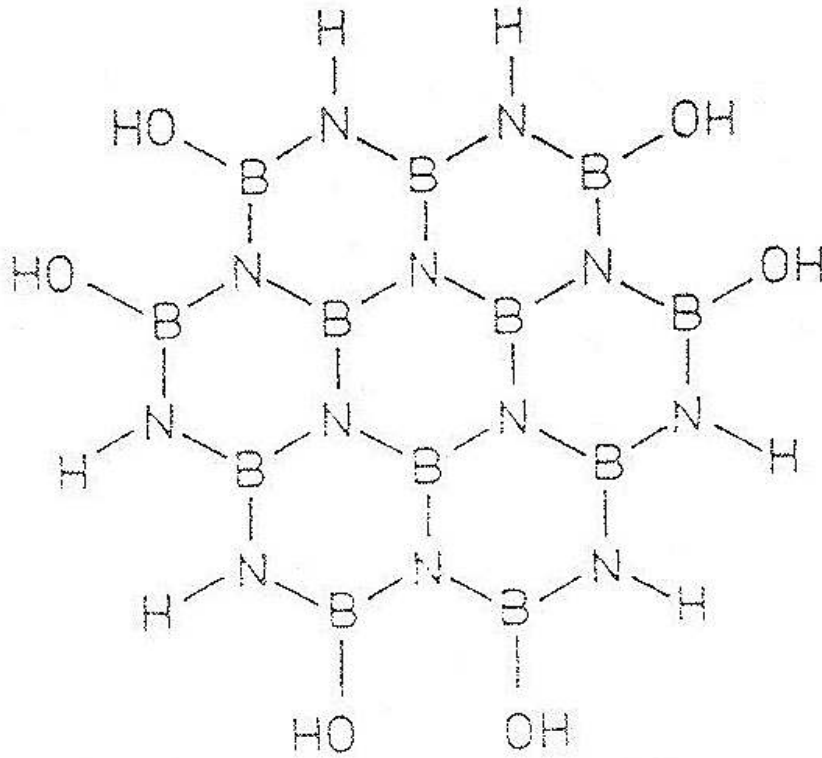
5) Büyük moleküllü ağın gelişimi sürer. Polimerizasyon süreci, amonyak beslemesindeki kesinti, sıcaklık düşüşü veya bor oksit sürecin ilerlemesini engelleyecek şekilde kirlenmesiyle durabilir (Şekil 3.2.- 3.4.).



Şekil 3.2. B_2O_3 yüzeyinde NH_3 absorpsiyonu [54]



Şekil 3.3. Monomer birimleri ve trimer BN çekirdek oluşumu [54]

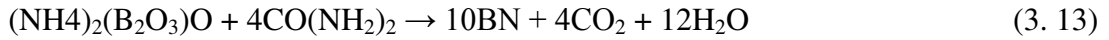


Şekil 3.4. BN makromolekülleri içinde trimer çekirdeklerin büyümesi

3.1.5. Azot içeren bileşiklerin bor oksit veya oksijen içeren borlu bileşiklerle reaksiyona girmesi sonucu BN üretimi

Azot içeren bileşiklerin (dicydiamid, üre, borazilamin ve melamin gibi) bor oksit veya oksijen içeren borlu bileşiklerle reaksiyona girmesi sonucu BN üretilmektedir

(Eş. 3.11- 3.13) [55- 58]. Elde edilen ürünün yüksek oranda oksijen içerdiği ifade edilmektedir.



Gao ve Li [59] analitik saflıkta tri kalsiyum fosfatı $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ etanol ile 8 saat öğütürerek ve amonyum biborat hidratı ($\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) oda sıcaklığında öğütülen tri kalsiyum fosfat ile karıştırarak, amonyak atmosferinde 1000 mL/dak akış hızında 900 °C'de 8 saat süreli ısıtma işlemi ile BN elde etmişlerdir. Elde ettikleri ham BN ürüne asitle yıkama işlemi yapmışlar ve malzemeyi farklı sıcaklıklarda azot atmosferinde ısıtma işlemine tabi tutarak h-BN tozu üretmişler.

Shi ve ark. [60], amorf bor tozunu, NaN_3 ile otoklavda 6,2 MPa basınçta ve 550 °C'de 8 saat süre ile bekletilip oda sıcaklığına soğutulması ile Eş. 3.14'deki reaksiyonun oluştuğunu belirterek 50 x 600 nm boyutunda nanokristalin BN tozu elde etmişler.

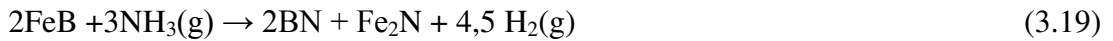


Chen ve ark. [61] oda sıcaklığında küresel BN tozunun tüm işlemleri argon atmosferi altında gerçekleştirilerek, 0,02 mol NaNH_2 ve 0,02 mol BBr_3 ile oda sıcaklığında reaksiyonla ham BN üretilebileceğini (Eş. 3. 15), elde edilen ürünün distile su ve etanolle yıkanarak safsızlıkları giderilerek saf BN üretilebileceğini belirtmektedirler.



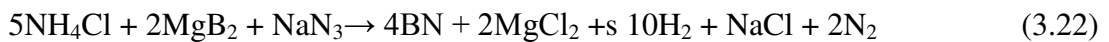
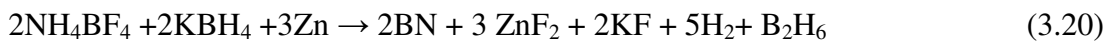
3.1.6. Alkali element içeren sistemlerden BN üretimi

Alkali element içeren sistemlerden BN eldesi, 1500 °C'nin üzerinde, kalsiyum hegzaboridin azotla, bor oksitin kalsiyum ve azotla, bor oksitin kalsiyum hegzaborit ve azotla, FeB'ün amonyakla reaksiyonu sonucu BN üretilmektedir (Eş. 3. 16- 3. 19). Reaksiyon ürünleri yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılır. Başlangıç malzemelerinden gelen kalıntıların çözünebilir trimetal hidroksit ve FeB₄₉ gibi safsızlıklarının uzaklaştırılması zordur [62, 63]. Metal boritlerden BN sentezinde, Warner ve Fray [60], FeB reaksiyona sokularak amorf BN tozu üretmişlerdir (Eş. 3.19). BN'le beraber FeN'lerde oluşabilmektedir. Fe ve FeN fazları asit çözeltileri ile yıkayarak h-BN elde edildiği, içinde çok az miktarda safsızlık olarak mevcut olduğu belirtilmektedir.



3.1.7. Amonyumlu bileşikler ile BN üretimi

Amonyumlu bileşikler kullanılarak Xu ve ark. [64] NH₄BF₄ ve KBH₄'ü çinko tozlarının co- pirolizi sonucu 600 °C'de içi boş küresel BN tozları üretmişlerdir (Eş. 3.20). Shi ve ark. [65] tarafından NH₄Cl, MgB₂ ve NaN₃ ile otoklavda 550 °C'de 8 saat bekletilip oda sıcaklığına soğutulması ile BN üretildiği (Eş. 3.21 ve 3.22), elde edilen ürünün etanol ve saf su ile saflaştırıldığı ifade edilmektedir.



3.2. BN Ürünlerin Endüstriyel Üretimi

Bor nitrür endüstriyel alanda aşağıda açıklanan dört yolla üretilmektedir. Bunlardan birinci metod; karbon, bor oksit ve azot gazının 1450- 1650 °C arasında reaksiyona sokulmasıdır. Bu reaksiyon aşağıda görülmektedir. Literatürden edinilen bilgiye göre bu metod, dünyada bor nitrür üretiminde en yaygın olan prosesdir[6].

3.2.1. Karbon- bor oksit nitrürleme yöntemi

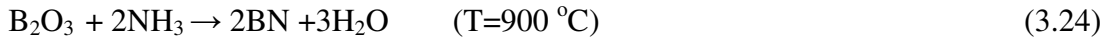
Bor nitrür üretiminde kullanılan birinci metod; karbon, bor oksit ve azot gazının 1450- 1650 °C arasında reaksiyona sokulmasıdır. Bu reaksiyon aşağıda görülmektedir. Literatürden edinilen bilgiye göre bu metod, dünyada bor nitrür üretiminde en yaygın olan prosesdir. Bu prosesde önce B₂O₃ ve kömür tozları karıştırılıp bir peletleme diskinde peletlenmektedir. Bu peletler elektrik ısıtmalı bir fırına yüklendikten sonra azot gazı ortamında yaklaşık 2 saat süreyle 1450- 1650 °C de ısıtılmaktadır. Böylece, aşağıda verilen reaksiyona (Eş. 3. 23) göre bor oksit, karbon tarafından redüklenmekte ve açığa çıkan B ise derhal azot ile reaksiyona girerek bor nitrür oluşturmaktadır.



Üretilen Bor nitrür yaklaşık olarak %92 BN içermektedir, İçinde emprüte olarak B₂O₃ ve kül vardır. Fırından alınan ürün, içindeki emprütelerin uzaklaştırılması için, 1/1 oranında karıştırılmış hidroklorik asit/ su çözeltisinde liç edilmektedir. Liç çözeltisi disk filtreden geçirilmek suretiyle, bor nitrür filtrede tutulmaktadır. Buradan elde edilen bor nitrür refrakter ve seramik kalitelerde olmaktadır.

3.2.2. Bor oksit- amonyak nitrürleme yöntemi

Bor oksit'in amonyak gazı ile inert bir dolgu malzemesinin (genellikle trikalsiyum fosfat) varlığında 900°C'de nitrürlenmesi ve reaksiyon (Eş. 3.24) sonrası saflaştırma ve kristalizasyon amacıyla ısıtılma işlemi uygulanması.



3.2.3. Bor oksit- boraks- üre nitrürleme yöntemi

Bor oksit veya boraksın, üre ve melamin gibi azot içeren organik bileşikler ile 1000 °C'nin üzerinde nitrürlenmesi ile reaksiyon (Eş. 3.25) gerçekleşir.



3.2.4. Bor oksit- kalsiyum hekzaborür nitrürleme yöntemi

Kalsiyum Hekzaborür ve bor oksit'in, azot gazı ile 1500 °C'nin üzerinde nitrürlenmesi ile gerçekleştirilen reaksiyondur (Eş. 3.26).



Yukarıdaki yollarla üretilen bor nitrür grafit gibi tabakalı bir yapıda, beyaz renkte, pudra halindedir[4]. BN seramikleri diğer mühendislik seramikleri gibi yoğunlaştırılmamaktadır. Wentorf [67] 1957 yılında basınç ve sıcaklık değişkenlerini kullanarak teknoloji olanaklarının o yıllarda kısıtlı olması, yüksek sıcaklık ve basınç değerlerine ulaşılamaması nedeni ile kısmi olarak yoğunlaştırıp BN üretimi gerçekleştirebilmiştir. 1960'lı yıllarda ise General Elektrik Firması tarafından c- BN üretilmiştir [34].

4. BOR NİTRÜRÜN KULLANIM ALANLARI

- Sıcak ve ergimiş metallerle temas eden yüzeylerde kaplama olarak kullanılır. Bor nitrür kaplama, korozyonu ve kimyasal olarak malzemenin reaksiyona girmesini önler. Bu nedenle de, kalıpların yüzeyinin kaplanmasında kullanılır.
- Aynı amaçlarla cam ve plastik endüstrisinde de kullanılır.
- Kompozit üretiminde bor nitrür kaplamalar kalıbın oksitlenmesini önler.
- Yüksek sıcaklıklarda yağlayıcı olarak kullanılır.
- Yüksek ısıl şok direncinin ve yüksek tokluğun istendiği uygulamalarda kullanılır (potalar ve refrakter astar uygulamaları dahil).
- Yüksek dielektrik dayanımı, düşük dielektrik sabiti ve yüksek ısıl iletkenliğine haiz olması sebebiyle, dielektrik malzeme olarak elektronik ve elektroteknik endüstrisinde kullanım alanına sahiptir.
- Bor nitrür, belli oranlarda silisyum nitrür ile karıştırılarak (60:40, 50:50 veya 40:60) nozül pota, termokupul kılıfı ve cam kalıplarla ilgili refrakter malzeme olarak kullanılır.
- Diğer seramik malzemelerle birlikte kompozit yapımında kullanılır (Örneğin; Al_2O_3/BN , AlN/BN , $3Al_2O_3.2SiO_2.xZrO_2/BN$).
- Kozmetik endüstrisinde kullanılır.
- Seramik ve cam endüstrisinde kullanılır (pota, destekleyici vb. malzeme olarak)[6].
- Refrakter endüstrisinde antioksidan olarak kullanılır.
- Nükleer reaktörlerde kontrol çubuklarında, radyasyondan koruyucu duvarlarında kullanılır.
- Lepleme sanayiinde aşındırıcı olarak kullanılır.
- Tel haddelerinde kılavuz olarak kullanılır.
- Ekstrüzyon kalıplarında kullanılır.
- Metal matrisli kompozitlerde, düşük yoğunluklu sermetlerde, alüminyum matristi kompozitlerde kullanılır.
- Katı füze yakıtlarında kullanılır.

- Yüzey borlama reaktiflerinde kullanılır.
- Diğer borürlerin (TiB_2 , SiB_2 , MoB_2 v.b.) üretiminde kullanılmaktadır.
- h- BN, sıcak ve ergimiş metallerle temas eden yüzeylerde kaplama olarak kullanılır.
- BN kaplama, aynı amaçla cam ve plastik endüstrisinde de kullanılır.
- Kompozit üretiminde BN kaplamalar kalıbın oksitlenmesini önler.
- Yüksek sıcaklıklarda yağlayıcı olarak kullanılır.
- Yüksek ısıl şok direncinin ve yüksek tokluğun istendiği (pota, refrakter) uygulamalarda kullanılır.
- Dielektrik malzeme olarak, elektronik sanayinde kullanılır.
- c- BN ise, çok yüksek ısıl iletkenliği sebebiyle kesme aletlerinde (cutting tools) kullanılır.
- Elmasla karşılaştırıldığında c-BN 'ün en önemli avantajı, demir veya diğer metallerle temasında veya havada yüksek sıcaklıkta sahip olduğu çok yüksek kararlılığıdır.
- Sertleştirilmiş çeliklerin işlenmesinde kullanılır. BN kesici aletler, işlenme esnasında sıvı kullanılmadan hızlı işleme için uygundur.
- Yüksek sıcaklıklarda kesici alet ve aşındırıcı olarak kullanılır.
- Mekanik şoklara karşı yüksek dayanımı sebebiyle dökümle ve dövmeyle üretilen parçaların işlenmesinde kullanılır[69].

Özelliklerine göre hegzagonal bor nitrürün kullanım yerleri özet olarak Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Hagzagonal bor nitrürün kullanım alanları [67]

KULLANIM ALANI	İstenilen Özellik					
	R	T	E	İ	L	M
- Hagzagonal Toz Bor Nitrür						
Yüksek sıcaklık yataklarında katı yağlayıcı.....	+				+	
Cam ve metallerin kalıp dökümünde kalıp ayırıcı.....	+			+		
Lastik reçine ve plastikler için aktif dolgu.....	+	+	+	+	+	
Yağ ve yüksek sıcaklık greşleri için katkı.....				+	+	
Çok yüksek basınç iletme alanı.....	+			+	+	
Buharlaştırıcı kaplamalarında kaplanan metali ayırıcı olarak.....	+			+		
Sıcak baskı grafit kalıplarının kaplamasında.....	+			+	+	
Isıtıcı tellerin yuvalarında.....	+		+	+		
Diğer borlu bileşiklerin üretiminde.....	+					
-Sıcak-Baskıda Hazırlanan BN Parçalar						
Cam ve metallerin ergilme krozelerinde.....	+	+		+		+
Yatay sürekli döküm için fren balatalarında.....	+			+	+	+
Yüksek sıcaklık elektrik iletken parçaları.....	+	+	+	+		+
Manyetik-hidro dinamik cihaz parçaları.....	+		+	+		+
Radar anten ve pencereleri için dielektrik.....			+			
Düşük ve yüksek frekans aletleri için izolatör.....	+		+			+
Plazma-jet fırınlar, puls jeneratörleri, iyon makineleri için izolatör.....	+		+			+
Valf ve transistör devrelerinde tutucu, montaj plakası, taşıyıcı						
Ve soğutucu blok olarak.....		+	+			+
Ergimiş metaller için pompa parçaları, borular, memeler.....	+			+		+
Termokupullar için koruyucu tüp ve izoplasyon gömlekleri.....	+	+	+	+		+
Otomatik kaynak elektrotları için koruyucu gömlek.....	+		+	+		+
Yarı iletkenlerde.....	+					+
BeO, Y ₂ O ₃ , Be ₂ C gibi seramiklerin sıcak baskı kalıplarında.....	+	+		+	+	+
Nükleer reaktörlerde nötron absorberi ve kalkanı.....	+	+		+		+

R : Yüksek sıcaklık refrakter özelliği

T : Isıl iletkenlik özelliği

E : Elektriksel izolasyon özelliği

İ : Kimyasal inertlik özelliği

L : Yağlama özelliği

M : Kolay işlenebilirlik özelliği

5. BOR NİTRÜRÜN TÜKETİM MİKTARLARI

- 1992 yılında ABD ve Batı Avrupa'da 170 ton bor nitrür tüketilmiştir.
- 1994 yılında ABD, Batı Avrupa ve Japonya'da 220- 250 ton civarında tüketilmiştir.
- 1998 yılında ABD ve Batı Avrupa'da 650- 700 ton bor nitrür tüketilmiştir.
- 1998 yılında ABD'de 500 tondan fazla bor nitrür tüketilmiştir. Bunun çok büyük bir kısmı hegzagonal bor nitrürdür.
- 1998 yılında Batı Avrupada 150- 200 ton bor nitrür tüketilmiştir.
- 1998 yılında Japonya'da 120- 150 ton hegzagonal, 6 ton kübik bor nitrür tüketilmiştir.
- 1998 yılında ABD, Batı Avrupa ve Japonya'da 770- 900 ton bor nitrür tüketilmiştir.
- Etimine firmasının 2003 yılında hazırladığı bir rapora göre, dünya toplam bor nitrür üretimi 1000 ton dolaylarında tahmin edilmektedir.
- Bor bileşikleri günümüzde yaygın olarak yeni kullanım alanları bulmaktadır. Bu bileşikler yüzyıla damgasını vuracak değerdedir ve en büyük hammadde kaynağına sahip olan Türkiye için çok büyük önem arz etmektedir. Türkiye'nin refahı için bu kaynakların rasyonel olarak değerlendirilmesi geleceğimiz için çok önemlidir[6].

6. BOR NİTRÜRÜN PAZAR DURUMU VE ÜRETİCİLER

- Dünya bor nitrür tüketimi yaklaşık 900 ton/yıldır. Bunun yarısının refrakter kalite ve yarısının da seramik kalite olduğu varsayımına göre dünya pazarı yaklaşık 43 650 000 \$'dır.
- 1994- 1999 yılları arasında kübik bor nitrür'ün aşındırıcı olarak tüketiminde yıllık ortalama büyüme oranları ABD'de %9, Avrupa'da %8 ve Pasifik ülkelerinde %8 olmuştur.
- Alet, takım sektöründe kübik bor nitrür tüketimi yılda %10 büyümektedir.

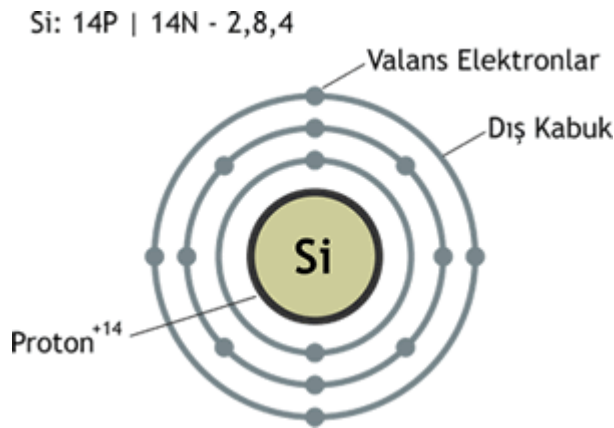
Çizelge 6.1. BN Üretici Firmaları [6]

<u>Kıta</u>	<u>Firma İsmi</u>	<u>Ürettiği Ürün</u>
ABD	Advanced Ceramic Corp.	BN
	American Elements Corp.	BN
	Atomergic Chemetals Corp.	BN
	GE Superabrasives	(c) BN
	Morgan Advanced Ceramic	(c) BN
	Performance Materials Inc.	PBN
	Saint Gobain Advanced Ceramics (Avrupa'da mevc.)	(h) BN
Avrupa	Boride Ceramics & Composites	BN
	Wacker Ceramics	BN
	H. C. Starck Group, Germany	BN
	UK Abrasives Inc., UK	BN
Asya	Denki Kagaku Kogyo, Japonya	BN
	JSC Halogen, Russia	BN
	JSC Zaporozhabrasive, Ukrayna	(h) BN
	Kawasaki Steel	BN
	National Nitride Technologies Co, Taiwan	BN
	Shin-Etsu Chemical co., Japonya	PBN
	Showa Denko KK, Japonya	(c) BN
	Sumitomo Electric, Japonya	(c)BN
Afrika	De Beers Industrial Diamonds, G. Afrika	(c) BN

7. YARI İLETKEN MADDELER

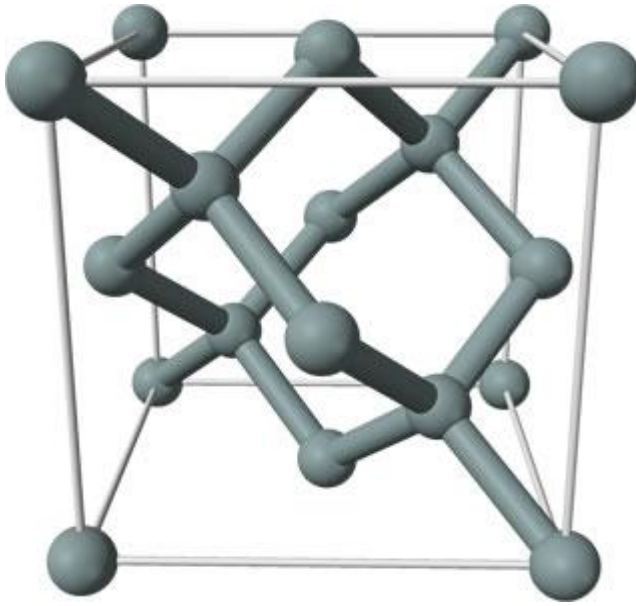
Yarı iletken madde, elektrik iletkenliği bakımından, iletken ile yalıtkan arasında kalan maddelerdir.

Yarı iletken silisyum atomu biraz inceleyelim. Silisyum atomun ortasını çekirdek oluşturur. Çekirdeğin içinde eşit sayıda proton ve nötron bulunmaktadır.



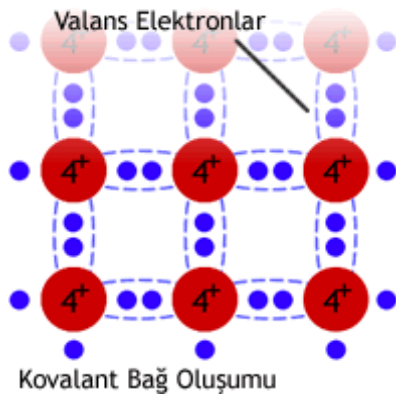
Şekil 7.1. Silisyum atomunun çekirdek yapısı

Protonlar atomun pozitif elektrik yükünü oluştururlar, nötronlar ise atomun kütlesini oluşturmaktadırlar. Çekirdeğin dışında çeşitli yörüngelerde dolaşan ve atomun negatif elektrik yükünü oluşturan elektronlar vardır. Evrende her şey dengededir. Burada da atomun dengede olması için elektronların sayısı protonların sayısına eşit olması gerekmektedir. Şekil 7.1.'de gösterilen silikon atomunun elektronları en iç yörüngede 2 adet ortada 8 adet ve en dışta ise 4 adet olarak dizilmiştir. Bunların iç ve orta yörüngede olan 10 tanesi atomun çekirdeğine oldukça sıkı olarak bağlı olup en dıştaki 4 adedi ise gevşek olarak bulunurlar. En dıştaki 4 adet valans elektron yarı iletken içindeki elektrik akımını sağladıkları için ayrıca önemlidirler [70].



Şekil 7.2. Kristal yapı oluşumu

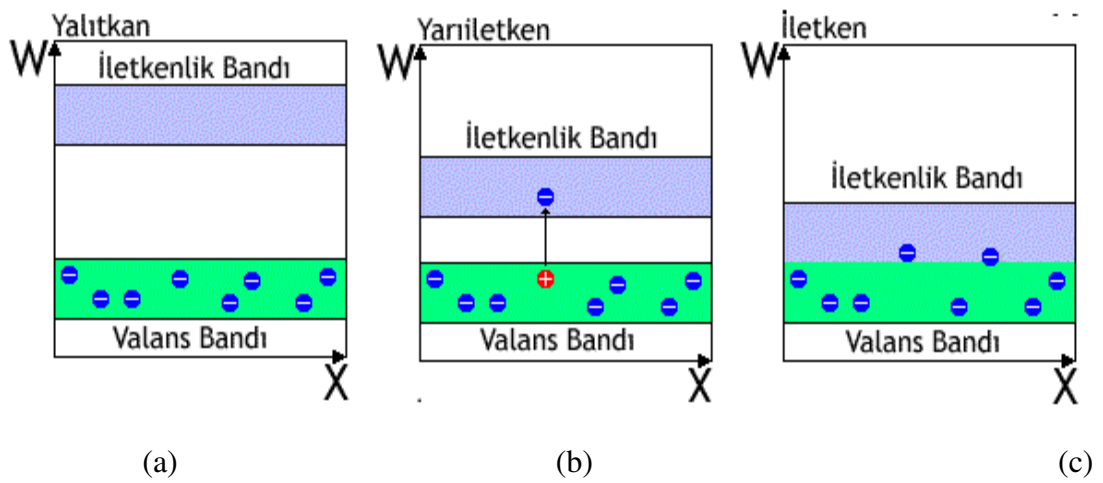
Birçok atom yan yana dizildiklerinde birbirlerine bağlanıp kristal yapı oluştururlar (Şekil 7.2.). Bu bağlantı dış yörüngedeki valans elektronları ortak kullanarak oluşturulur. Bu bağlantıya Kovalant Bağ (Covalent Bonding) adı verilmektedir (Şekil 7.3.).



Şekil 7.3. Kovalent bağ oluşumu

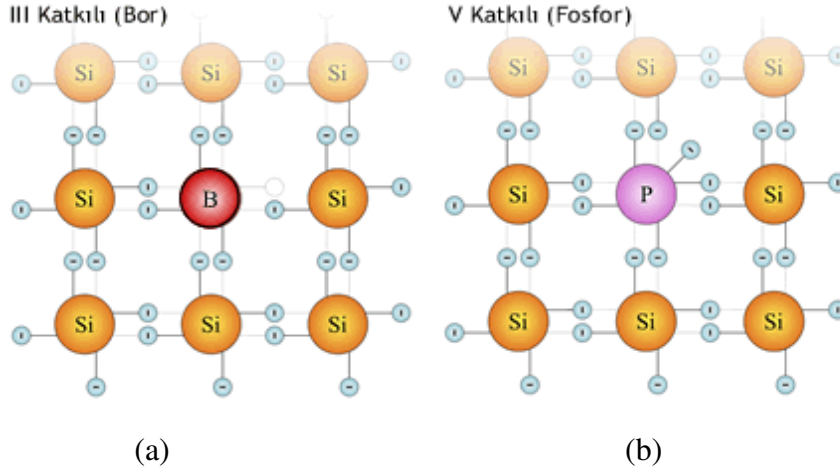
Atomun çekirdeğini bir mıknatıs gibi düşünürsek parayı mıknatıs üzerinden almamız güç olacaktır. Parayı mıknatıstan uzaklaştırdıkça, mıknatısın para üzerindeki çekim gücü azalacak, bizim de parayı mıknatısın çekim gücünden koparmamız

kolaylaşacaktır. Atomdaki çekirdek pozitif yük taşıdığı için negatif yük taşıyan elektronları ve kendisine yakın yörüngedeki elektronları daha kuvvetli çekeceğini düşünürsek, dış yörüngedeki elektronlar daha az bir enerji ile atomdan kopartılabilir. Dış yörüngedeki elektronları bazı yöntemlerle örneğin ısı ve radyasyon ile koparmak mümkündür. Bir madde içindeki elektronlar bu tür etkilerle koparılsa elektronlar serbest elektron olarak dolaşırlar. Elektrik akımını elektronlar sağladığına göre bir maddeden elektrik akımı geçebilmesi için serbest elektronlara ihtiyaç vardır.



Şekil 7.4. İletkenlik ve valans bandı arasındaki geçiş

Bir maddenin valans band ile iletken band arasındaki mesafe büyük ise ve ısı veya radyasyon sayesinde kolayca valans bandından iletken bandına geçiş yapamıyorsa, o madde yalıtkandır (Şekil 7.4- a). İletken maddelerde valans bandı ve iletken bandı arasında mesafe yok sayılır ve serbest elektronlar doğal olarak bulunur. Maddenin atomlarından elektronları çok küçük enerjilerle koparmak mümkün oluyorsa bunlar saf yarı iletken olarak tanımlanmaktadır (Şekil 7.4- b). Saf silisyum kristal maddenin içine birtakım katkı yaparak yarı iletken maddelerin valans ve iletken bandı arasındaki mesafeyi düşürülebilir ve daha düşük enerji ile serbest elektronlar oluşturulabilir. Katkı maddesi olarak silisyum değerliğinden farklı atomlar saf silisyumun kristal gövdesine yerleştirmek ve zayıf E- alanı oluşturmak gerekir. Böylelikle iletken madde oluşturulmuş olur (Şekil 7. 4- c).



Şekil 7.5. III ve V değerlikli atomların katkı maddesi olarak kullanımı

Silisyum (IV) değerli atom olduğuna göre (valans bandında 4 elektron bulunur) katkı maddesi olarak III ve V değerindeki atomlar kullanılması gerekmektedir. III değerli atom (alüminyum, bor, galyum ve indiyum) (Şekil 7.5- a) ve V değerli atom fosfor (Şekil 7.5- b) silisyum için katkı maddesi olarak kullanılır.

V değerlikli atomun 4 elektronu etrafındaki silikon atomları ile kovalant bağ oluşturup bir elektronu açıkta kalmaktadır ve kristal yapı içine fazladan bir elektron verdiği için bu atomlara verici (Donator) atom denmektedir. Kristal içindeki fazla elektronlar kristale negatif özellik kazandırdığı için n-tipi yarı iletken denilmektedir. N- tipi yarı iletkenlerdeki fazladan olan elektronlar iletkenliği sağlamaktadır.

III değerlikli atom etrafındaki 3 elektron silisyum kristali içinde kovalant bağ oluşturduğunda bir elektron eksik kaldığı için orada bir boşluk (Hole) oluşur. III değerlikli bu atomlara (Acceptor) alıcı atomu denmektedir. Kristal yapı içindeki boşluklar pozitif yük taşıdıkları için bu şekildeki kristal yapıya p-tipi yarı iletken denir. P-tipi yarı iletkenlerdeki boşluklar dışarıdan elektron alabildiği için iletkenliği boşluklar sağlamaktadır.

Normal durumda yalıtkan olan bu maddeler ısı, ışık, manyetik etki ve ya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında bir miktar değerlik elektronlarını serbest hale geçirerek iletken duruma gelirler. Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönerler. Bu özellik elektronik alanında yoğun olarak kullanılmalarını sağlamıştır [70].

Yarı iletkenlerin değerlik yörüngelerinde dört elektron bulunur. Bu yüzden yarı iletkenler iletkenlerle yalıtkanlar arasında yer almaktadır. Elektronik elemanlarda en yaygın olarak kullanılan yarı iletkenler germanyum ve silisyum elementleridir. Yarı iletken malzemeler; iletkenlerden 10^{-10} defa az iletken, yalıtkanlara göre 10^{14} defa daha fazla iletkenlerdir.

Tüm yarı iletkenler son yörüngelerindeki elektron sayısını sekize çıkarma çabasındadırlar. Bu nedenle saf bir germanyum elementinde komşu atomlar son yörüngelerindeki elektronları kovalent bağ ile birleştirerek ortak kullanırlar. Atomlar arasındaki bu kovalent bağ germanyum elementine kristal özelliğini kazandırır. Silisyum da özellik olarak germanyum ile hemen hemen aynıdır.

Yarı iletkenli elektronik devre elemanlarında daha çok silisyum kullanılır. Silisyum ve germanyum devre elemanı üretiminde saf olarak kullanılmaz. Bu maddelere katkı katılarak değerlik bandı enerji seviyesi yukarıya veya iletkenlik bandı enerji seviyesi aşağıya çekilir. Değerlik bandının yukarı çekildiği yarı iletkenlere P tipi yarı iletken, iletkenlik bandının aşağıya çekildiği yarı iletkenlere ise N tipi yarı iletken denir. P tipi yarı iletkende yüklü boşluk derişimi, N tipi yarı iletkende ise elektron derişimi görel olarak daha yüksektir.

Ayrıca günümüzde Güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirmede yarı iletkenlerden maksimum ölçüde faydalanılır. Zira güneşten gelen foton tanecikleri yarı iletkenlerin atomik yapısındaki zayıf moleküler bağlar sayesinde elektronların serbest kalmalarını sağlarlar. Böylece diğer bir yarı iletken yapıya elektron akışını mümkün kıldığından günümüzde kullanılan bazı hesap makineleri bu yapı ile çalışmaktadır.

Yarı iletkenler germanyum, silisyum, selenyum gibi elementler olabildiği gibi; bakır oksit, galyum arsenid, indiyum fosfür, kurşun sülfür gibi bileşikler de olabilir [71].

Yarı iletken malzemelerin üretimi, insanlık tarihinin en önemli buluşlarından biri olmuştur. Bu buluş; transistörlerin ve entegre devre gibi elektronik malzemelerin, bilgisayarların, televizyonların, videoların, saatlerin, kameraların, hesap makinelerinin, otomobillerin, uçakların, robotların, uzay araçlarının ve günümüzde kullanılan tüm haberleşme sistemlerinin kalbini oluşturan malzemelerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Görüldüğü gibi yarı iletkenler, elektroniğin her alanında kullanıldığı için teknolojinin en değerli parçalarından biridir. Bu nedenle yarı iletkenlerin icadı modern teknolojinin doğumu olarak kabul edilebilir.

Günümüzde teknolojinin bu denli gelişimi, yarıiletkenler olmadan modern bir dünya düşünülemez fikrini ortaya koymuştur. Bu nedenle yarıiletken malzemelerdeki teknolojik gelişmeler birçok araştırmacının ilgi odağı olmuştur. Buna bağlı olarak son yıllarda yarı iletken malzemelerin temeli olan kristallerin kalitesinin artırılması için ileri teknolojiler sunulmaya başlanmış ve bu ileri teknolojiler için değişik teknikler geliştirilmiştir.

Yarı iletken malzemelerin üretiminin temelini oluşturan kristallerin kalitesinin artırılması için yapılan çalışmalarda en önemli nokta kristallerin büyümesi sürecinde etkili olan ısı ve kütle alışverişidir. Isı ve kütle alışverişi; cebri konveksiyon, doğal konveksiyon ve yüzey gerilimli konveksiyon gibi hareketlerle gerçekleşmektedir. Yeryüzünde her zaman ve her yerde doğal konveksiyon hareketleri var olacaktır. Dolayısıyla, yüzey gerilim hareketi yapan konveksiyon içerisinde doğal konveksiyon her zaman kendini gösterecektir. Bu güne kadar birçok araştırmacının yapmış olduğu çalışmalardan da görüldüğü gibi yüzey gerilim konveksiyon hareketi ile elde edilen kristal yapı, yarıiletken malzemeler için ihtiyaç duyulan en iyi kristal yapıdır. Doğal konveksiyon hareketi; sıcaklık farklılıklarından ortaya çıkan yoğunluk farklılıklarıyla oluşmaktadır. Yoğunluk, yer çekimi vektörü doğrultusuna paralel ve yer çekimi

vektörüyle aynı yönlü olacak şekilde artarak değişmektedir. Doğal konveksiyon hareketi; yüzey gerilim konveksiyon hareketi yapan akışkan ile birlikte hareket ederek, yüzey gerilim konveksiyon hareketi ile oluşturulacak olan kristalin kalitesine zarar vermektedir. Bu zararlı etki nedeniyle, nanoteknolojide ve ileri teknolojik endüstri malzemelerinde ihtiyaç duyulan yüksek kaliteli kristallerin üretilmesinde yerçekimi ivmesinin sıfıra yakın olması veya hiç olmaması gerekmektedir. Bu durum uzay çalışmalarının ortaya çıkmasına neden olmuştur. Yerçekimi vektörünün etkisi altında kalan akışkanlar yoğunluk farkından dolayı doğal konveksiyonu (batmazlığı) meydana getirmektedir [71].

8. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Karakterizasyon yöntemleri olarak Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi, Ultraviyole ve Görünür Bölge (UV- Vis) Spektrofotometresi, Floresans Spektrofotometresi, X- Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

8.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR)

FT-IR spektrofotometresi ile yapı analizi yapılmaktadır, bu analizde bileşiklere ait fonksiyonel alt yapılar tayin edilmektedir.

Bileşiklerin yapı tayininde kullanılır. Bilinmeyen maddenin infrared spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bandlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına veya yokluğuna karar vermek amacıyla kullanılır.

8.1.1. Cihazın çalışma ilkesi

Moleküllerin IR ışığını ($0,78 - 1000 \mu\text{m}$ dalga boylu veya $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır.

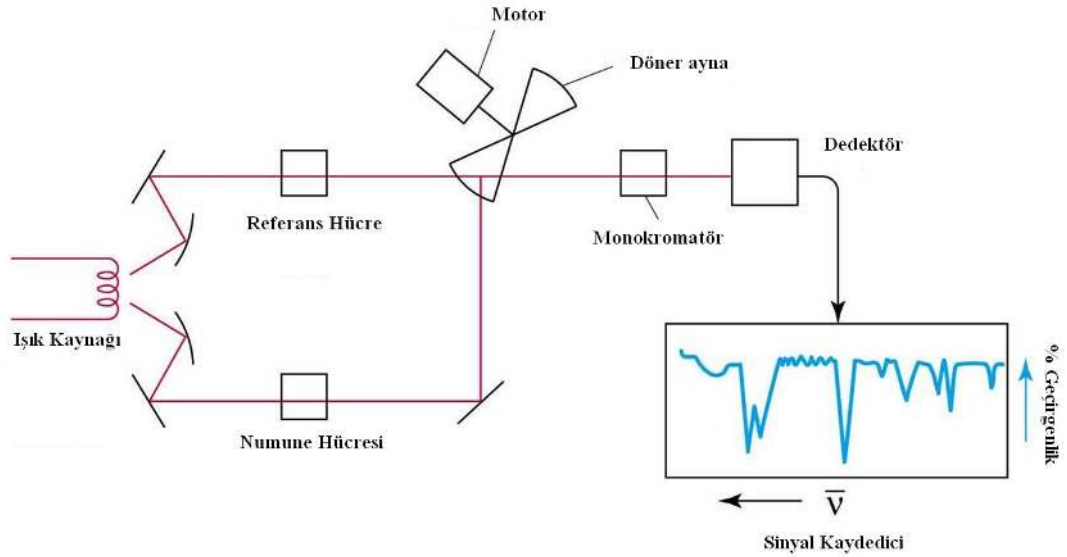
Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir.

İnfrared Bölgesi üçe ayrılır:

- 1- Yakın ($0,78 \mu\text{m} - 2,5 \mu\text{m}$),
- 2- Orta ($2,5 \mu\text{m} - 25 \mu\text{m}$),
- 3- Uzak infrared ($25 \mu\text{m} - 1000 \mu\text{m}$)

Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (Koordinasyon Bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

Dalga sayısı ($1/\lambda$), hem enerji ve hem de frekansla doğru orantılı olduğundan, infrared spektroskopide genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalga sayısı dalga boyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalga sayısının kullanılması tercih edilmektedir.



Şekil 8.1. İnfrared Spektrofotometresi

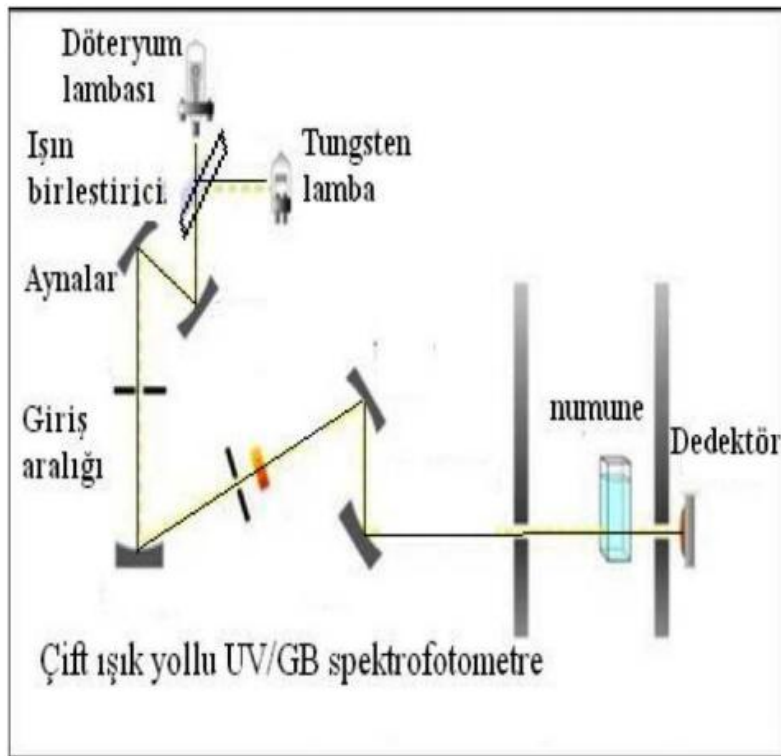
8.2. Ultraviyole ve Görünür Bölge (UV- Vis) Spektrofotometresi

Bir yarı iletkenin elektriksel iletme başlaması için gerekli enerji miktarına yasak enerji aralığı (band gap) denir.

8.2.1. Cihazın çalışma ilkesi

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi $160\text{--}780\text{ nm}$ dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorpsiyonunun (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının

uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV/ GB Spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır[72].



Şekil 8.2. Çift Işık Yollu UV- Vis Spektrofotometre

8.3. Floresans Spektrofotometresi

8.3.1. Cihazın çalışma ilkesi

Floresans spektroskopisi, optik bir yöntem olarak gittikçe artan önem kazanmaktadır ve yöntemin duyarlı ve seçimli olması, uygulama alanını genişletmiştir. Aynı zamanda florimetri, numunelerde çok düşük derişimlerdeki türlerin tayinine olanak sağladığı; biyokimyada, besin endüstrisinde, nadir toprak elementlerinin analizinde, son yıllarda büyük önem kazanan çevre kimyasında, hava ve çevre kirliliğine yol

açan bazı zehirli gazların, atık organik bileşiklerin ve eser metal atıklarının tayininde, farmakolojide, klinik numunelerin analizinde, tarım kimyasında ve pek çok organik ve inorganik bileşiğin analizinde oldukça tercih edilen bir bileşiktir. Florimetri yöntemi, derişimleri 10^{-9} - 10^{-6} M olan maddeleri çok büyük bir kesinlik, doğruluk ve seçicilikle tayin etmesi özelliğinden dolayı, ultraviyole spektroskopisi ve atomik absorpsiyon spektroskopisi gibi diğer bazı enstrümental yöntemlere göre bazı üstün özelliklere sahip olduğu görülmektedir.

Floresans ve fosforesans spektrumları, absorpsiyon spektrumları gibi deneysel şartları verilen bir madde için karakteristiktir. Bu spektrumlar maddelerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılabilir. Lüminesans metodlar diğer absorpsiyometrik tekniklerden yaklaşık 103 defa daha duyarlıdır. Lüminesans teknikler organik ve mineral katıların molekül yapılarının incelenmesi ile fotokimya ve moleküler biyoloji alanlarında geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

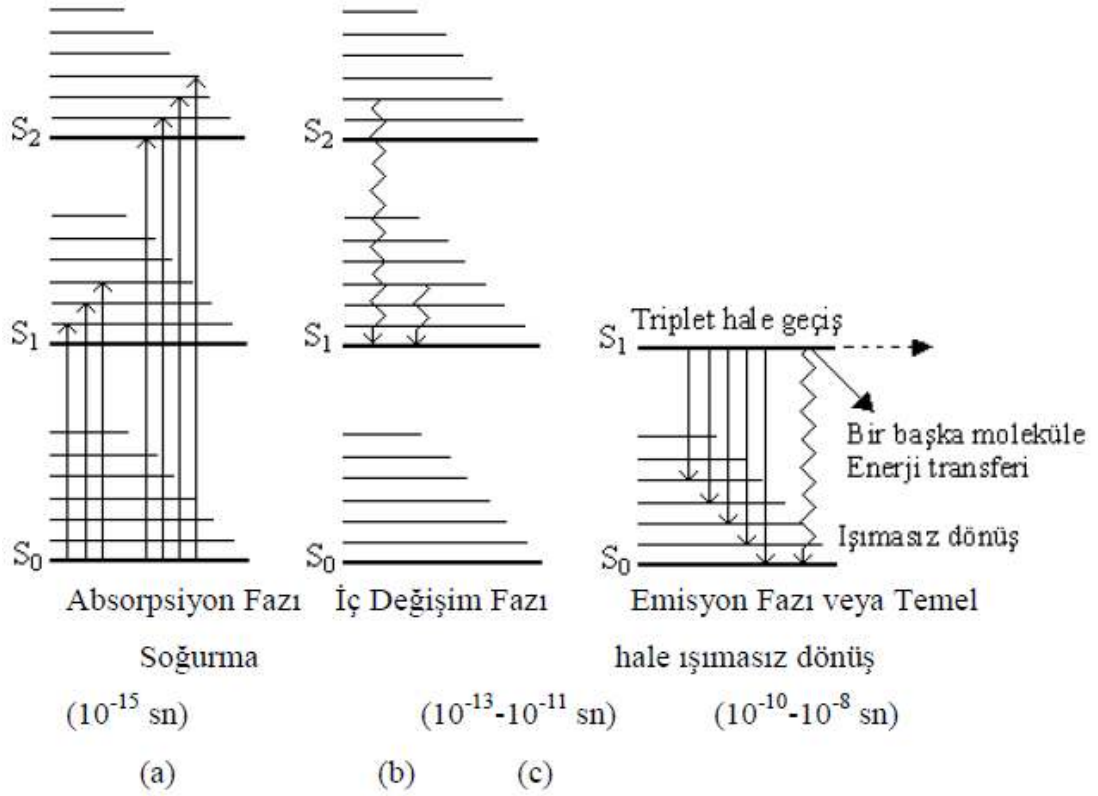
Maddeler genellikle katı veya katı çözelti halinde iken çok düşük sıcaklıkta fosforesans özellik gösterirler. Fosforesans, floresanstan öncelikle spektrumlarının durumuyla ayırt edilir. Fosforesans spektrumları daha uzun dalga boylarına kaymıştır. Aynı zamanda fosforesans ömrü oldukça uzundur.

Yukarıda izah edilen floresans ve fosforesans spektrumları, absorpsiyon spektrumları gibi deneysel şartları verilen bir madde için karakteristiktir. Bu spektrumlar maddelerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılabilir.

Bir molekül, UV veya görünen ışığı absorpladığı zaman, elektronlardan biri daha yüksek enerji seviyesine çıkar. Elektron temel seviyesine döndüğü zaman ise floresans veya bir başka lüminesans olayı meydana gelir.

Şekil 8.3'deki molekül enerji diyagramında singlet enerji seviyesi diyagramını göz önüne alalım. Bu durumda molekül, temel halin sıfırıncı titreşim seviyesinde kabul edilmiştir. Uygun enerjili bir fotonun absorpsiyonu, molekülü uyarılmış bir halin

titreşim seviyelerinden birine uyarır. Böyle bir geçiş için gerekli zaman 10- 15 sn mertebesinde dir.



Şekil 8.3. Floresans emisyonunun şematik diyagramı (Jablonski diyagramı)

Bu şekilde birinci uyarılmış halin titreşim düzeyine getirilen molekül şartlara bağımlı olarak bu durumda 10^{-10} – 10^{-8} sn arasında kalabilecek kararlılıktadır. Temel halin en düşük titreşim düzeyine dönüş üç yolla olabilir;

- 1- Molekülün temel halin titreşim düzeylerinden birine, daha sonra da bir enerji dönüşümüyle en düşük titreşim düzeyine geri dönmesi ile ışığın emisyonu floresans olayının meydana gelmesine yol açar.
- 2- Molekül içerisindeki enerji dönüşümü veya çevredeki diğer moleküller ile enerji değişimi, dönme veya titreşim enerjisi şeklinde olur (Şekil 8.3 b). Bu geçişler ışın yayıcı değildir.

- 3- Bir molekül, bir titreşim seviyesine uyarıldıktan sonra, temel hale, bir başka moleküle enerji transferi ile döner (Şekil 8.3 c). Bu diyagramdaki açıklamalardan da görüldüğü gibi verilen bir emisyon spektrumu; bir miktar enerjinin iç dönüşümlerde harcanması veya ışımasız dönüşümlerle harcanması nedeniyle daima uyarıcı olarak görev yapan absorpsiyon spektrumlarından daha düşük frekans bölgesinde (veya daha uzun dalga boyu bölgesinde) meydana gelir. Floresans emisyonunun diğer mümkün yöntemlere göre üstünlüğü kuantum verimi nicel olarak belirlenebilir. Kuantum verimi; yayılan floresans fotonlarının sayısının absorplanmış fotonların sayısına oranı olarak tanımlanır.

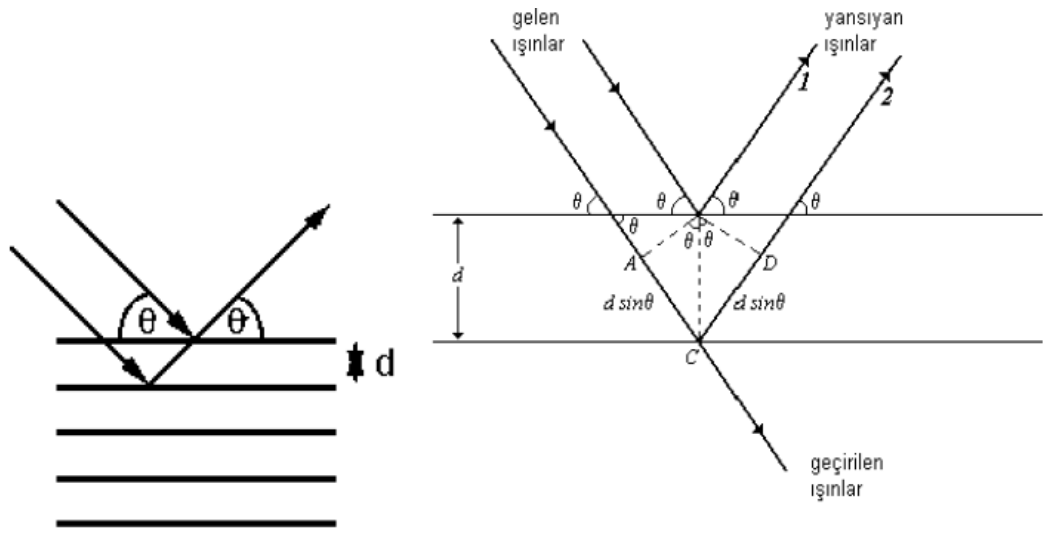
8. 4. X- Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi

Malzemenin içerdiği fazları belirlemekte, nicel faz analizinde, sıcaklık, basınç ve fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde tanecik boyutu, tanecik yönelimi ve kimyasal kompozisyonu belirlemede ve örgü sabitlerini bulmada kullanılmaktadır.

8.4.1. Cihazın çalışma prensibi ve kullanım alanları

Çalışma prensibi olarak inorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun olan X-Işını Toz Difraktometre cihazı oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Metaller, alaşımlar, çimento, kil ve kayaç türünde maddeler, kaplama malzemeleri, seramikler, organik maddeler, inorganik polimerler, heterojen katı karışımlar, böbrek taşı ve benzeri maddeler ile içeriği bilinmeyen bir malzemenin içerdiği bileşik veya element tayini için kullanılmaktadır.

Bragg yasası, kristal yapısı hakkında veya kristal yapısı biliniyorsa kristalle ilgili X-ışını dalga boyu belirlemeye izin verir (Şekil 8.4.).



Şekil 8.4. Bragg Yansıması

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ (Bragg yasası)}$$

(8.1)

n : tamsayı

d : atomik kafeste düzlemler arası mesafe

λ : gelen ışın ve saçılma düzlemi arasındaki açı

X- ışını dalga girişim örneğinin gözlenmesi, genellikle X ışını kırınımı olarak bilinir ve kristalin periyodik atomik yapısını doğrudan açıklar. Bragg yasasıyla, kristalden gelen x- ışını girişim desenini açıklamanın yanında iyon, elektron, nötron, proton gibi maddenin bütün durumlarının yapısıyla çalışmak için kırınım geliştirilmiştir.

X-ışını toz kırınımı, rastgele düzenlenmiş toz örneklerden saçılan monokromatik X-ışınından, X- ışını kırınım açısı ve şiddeti ölçümü ile malzemenin kristal yapısını belirlemekte kullanılan bir yöntemdir. Bu kırınım işleminde, kristali oluşturan atomlardaki elektronlar, gelen X- ışını ile titreşir ve X- ışını esnek saçılmaya uğrar.

Kristal örnekten alınan kırınım deseni, örneğin her kristal türü için özeldir. Grafit ile elmasın ikisi de karbon atomlarından yapılmasına rağmen, grafitin kırınım deseni ile elmasın kırınım deseni birbirinden farklıdır.

X- ışını toz kırınım deseni, malzemenin kristal sistemi, uzay grubu simetrisi, birim hücre parametreleri hakkında bilgi içerdiği için, x- ışını toz kırınımı ile nicel ve nitel faz analizi yapılabilir.

X- ışınları kırınımı, kırınım deseninden kristal yapıyı belirleme kullanılan en yaygın yöntemdir[73].

X-ışını kırınımı;

- Malzemenin içerdiği fazları belirlemede,
- Nicel ve nitel faz analizinde,
- Sıcaklık, basınç gibi fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde,
- Tanecik boyutunu belirlemede,
- Örgü sabitlerini bulmada kullanılır.

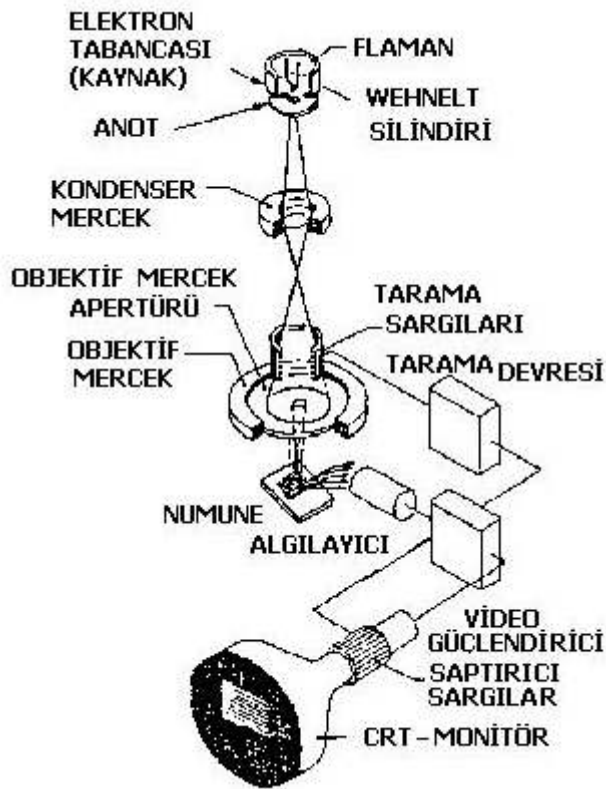
8. 5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

8.5.1. Çalışma prensibi

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 8.5.). Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune

üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

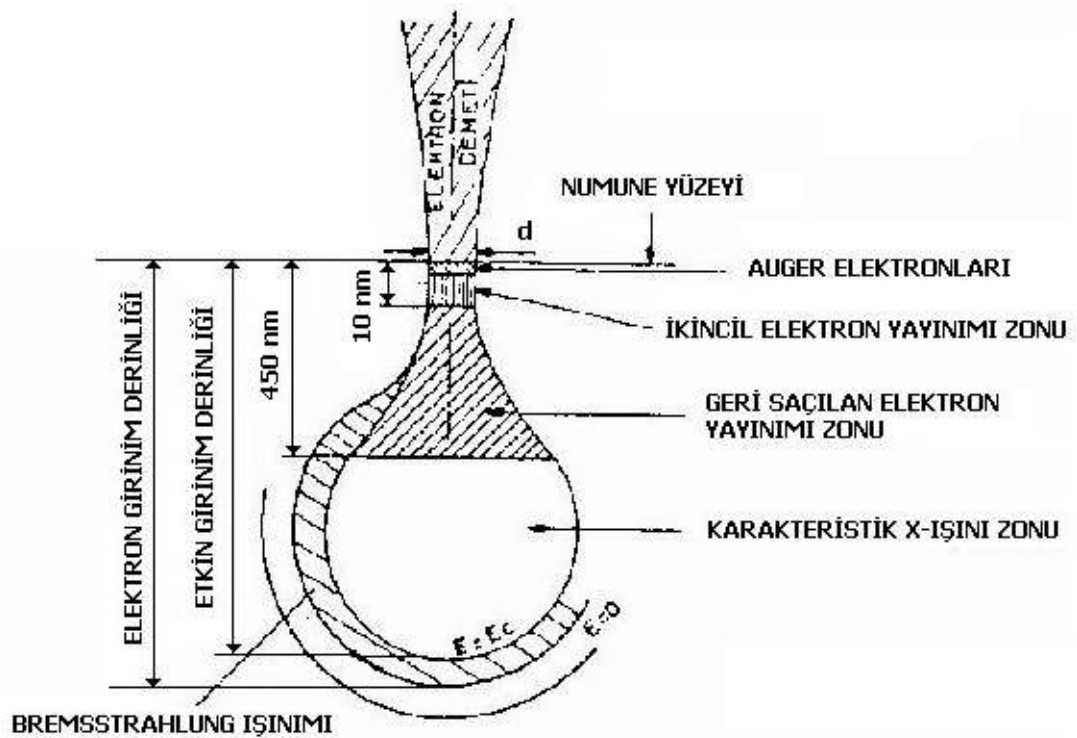


Şekil 8.5. SEM'in Şematik Yapısı

8.5.2. Demet numune etkileşimi

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil 8.6' da şematik olarak gösterilmektedir. Bu girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının

dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.



Şekil 8.6. Elektron demeti ve numune etkileşimi

Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile sapıtılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır ve objektif merceğin altında yer alan özel üç adet silikon dedektörde (A, B, C) toplanarak

görüntü oluşumunda kullanılır. Böyle bir görüntü geri saçılmış (back scattered) elektron görüntüsü olarak tanımlanır. Geri saçılmış elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüsü özellikle çok fazlı sistemlerde atom numarası farkına dayanan kontrast içerir. Geri saçılmış elektron dedektöründe sinyaller toplandığında $(A+B)$ atom numarası kontrastına bağlı kompozisyon görüntüsü elde edilir. Eğer sinyal farkı alınarak görüntü elde edilirse $(A-B)$, topografik bileşim görüntüsü oluşur. Ayrıca üçüncü algılayıcı (C) , bir açı altında tutulup sinyaller toplandığında $(A+B+C)$ gölge görüntüsü (shadow) de elde edilir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüleri en fazla x2000 büyötmeye kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır [74].

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

9.1. Kullanılan Malzemeler

Çalışmalarımızda Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliğinde sentezlenen h-BN kullanılmıştır. Kullanılan h- BN sentezinde önce borik asitten bor oksit üretildiği ve bor oksitin 700, 800 ve 900 °C’de nitrülenmesi sonucunda ham bor nitrür elde edildiği bilinmektedir. Ham bor nitrür içinde bor oksit, kalsiyum borat fosfat fazları mevcuttur, bu safsızlıklar liç işlemi ile uzaklaştırılmıştır. Elde edilen bor nitrür turbostatik yapıda olduğundan 1400, 1500, 1600 ve 1700 °C’de ısıt işlemler ile hegzagonal bor nitrür oluşumu sağlanmıştır[75].

9.2. Kullanılan Cihazlar

Deneylerde manyetik karıştırıcı, çeker ocak, DZF 6090 Vacuum Oven ,Protherm fırın, Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR Spectrometer cihazı, Perkin Elmer Lambda 650S UV- VIS Spectrometer cihazı, Bruker D8 Advance Powder Diffractometer XRD cihazı , JEOL JSM-7000F Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Shimadzu F- 4500 model Floresans spektrofotometre cihazları kullanılmıştır.

9.3. Yapılan Deneyler

9.3.1. h- BN sentezi

Deneylerde borik asit (H_3BO_3), bor oksit, azot gazı ve üre ($(NH_2)_2CO$) gibi azotlu organik bileşikleri hammadde olarak kullanarak h-BN tozu sentezlemeye çalışılmıştır. Bu proses karıştırma, nitrüleme, kristalizasyon, öğütme işlemleriyle toz üretimini içermektedir. Deneyler 2 aşamalı olarak sürdürüldü.

İlk aşamasında $H_3BO_3 + (NH_2)_2CO + H_2O$ ile bir çözelti hazırlanarak etüv'de $65^{\circ}C$ 'da ısıtıldı ve oda sıcaklığına gelmesi beklendikten sonra numune homojen toz haline getirildi.

Daha sonra numune kuvarz- cam reaktöre alındı. Silindirik fırında $900^{\circ}C$ 'da 5 saat süreyle sürekli azot beslemesi yapılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen ürünlerdeki safsızlıkların fazlalığı sebebiyle karakterizasyon çalışmalarında Anadolu Üniversitesinden temin edilen h- BN ile devam edilmiştir.

Temin edilen hegzagonal bor nitrürün XRD kırınimleri ve mikroyapıları (SEM) Sarayköy Nükleer Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında incelenmiştir. Elde edilen verilerin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca FTIR, UV-visible spektrumları TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Mikro ve Nano Teknoloji Laboratuvarlarında ve Floresans spektrumları da Gazi Üniversitesi İleri Malzeme ve Boya Araştırma Laboratuvar (GİMBAM)'larında oda sıcaklığında olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

9.3.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR) karakterizasyonu

Hegzagonal bor nitrürün FT- IR karakterizasyonu Perkin Elmer Spektrum 100 cihazında yapılmıştır.

9.3.3. Ultraviyole (UV- Vis) spektrofotometresi

Hegzagonal bor nitrür numunesinin UV- Vis karakterizasyonunu yapabilmek için öncelikle numune nemden uzaklaştırılmak amacıyla $110^{\circ}C$ 'lik vakumlu fırında 1,5 saat kadar bekletilmiştir.

Sonrasında hazırlanan numunenin su, isopropil alkol ve etil alkolde çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin zünmelerini kolaylaştırmak için şimli sıcak

su banyosunda 1 saat kadar bekletildikten sonra karakterizasyon incelemeleri Perkin Elmer Lambda 650S UV- Vis Spektrofotometresinde çalışıldı.

9.3.4. Floresans spektrofotometresi karakterizasyonu

Yuvarlak pellet halinde basılan h-BN, organik safsızlık ve suyu uzaklaştırmak için vakum ortamında 800 K'de 12 saat tutuldu. Oda sıcaklığına gelmesi beklendikten sonra 300K'de katı numunede Shimadzu F- 4500 model 0,1 nm. Hassasiyette ölçüm yapabilen floresans spektrofotometrede 190 nm. ve 208 nm. uyarılma dalga boylarında olmak üzere intensiteler alındı.

9.3.5. X- Işını kırınımı (XRD) karakterizasyonu

XRD kırınımını incelemek için öncelikle 25mm çap, 15mm kalınlıkta olacak şekilde pelletler hazırlandı. Daha sonra hazırlanan pelletlerin kırınım karakterizasyonu Bruker D8 Advance Powder Diffractometer XRD cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

9.3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) karakterizasyonu

Hegzagonal bor nitrür tozlarının elektron mikroskobu (SEM) incelemesi JEOL JSM-7000F cihazında 20 kV enerjide 10000 defa büyütme şeklinde ve 1 mikronluk tanecik büyüklüğü üzerinde yapılmıştır.

10. SONUÇLAR

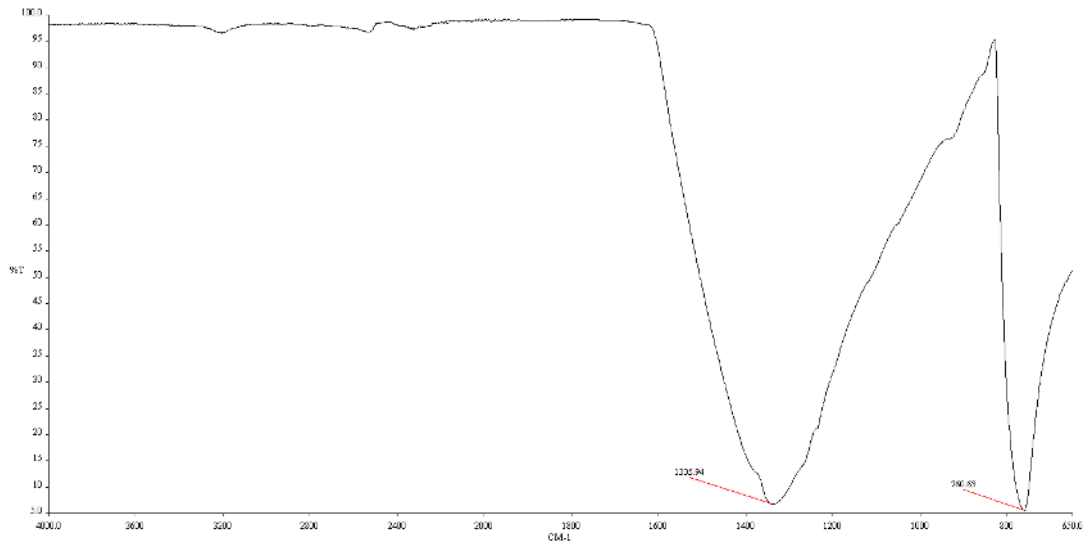
10.1. Karakterizasyon Sonuçları

10.1.1. FT-IR spektrofotometresi sonuçları

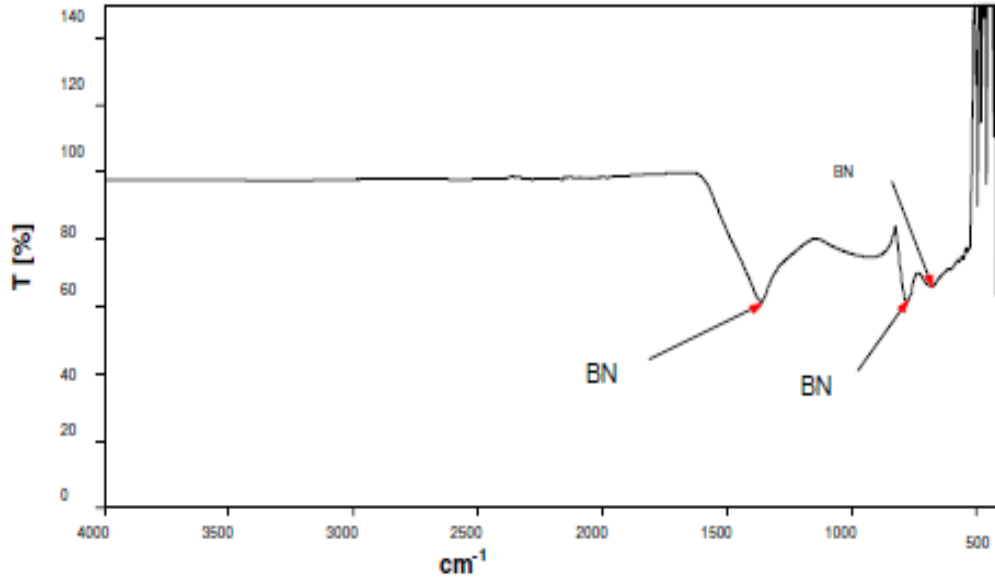
İnceleme sonucunda h- BN beklenen sonuç ürün için elementel analiz sonuçları (Şekil 10. 1) incelendiğinde deneysel sonuca göre hesaplanan değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. FT- IR spektrumunda (Şekil 10. 2) karakteristik bantlar beklenen aralıklarda gözlenmiştir.

h- BN beklenen sonuç ürün için elementel analiz sonuçları (Şekil 10.1) incelendiğinde deneysel sonuca göre hesaplanan değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. FTIR spektrumunda (Şekil 10. 2) karakteristik bantlar beklenen aralıklarda gözlenmiştir.

1335 cm^{-1} ve 760 cm^{-1} geçirgenlik bandı dolayında iki kuvvetli karakteristik pik tespit edilmiştir. 1335 cm^{-1} dolayındaki pik sp^2 bağlarından ve 760 cm^{-1} dolayındaki pik ise B–N–B bağlarındaki titreşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlarla literatürde tespit edilen sonuçlara uyum sağlanmıştır [76, 77].



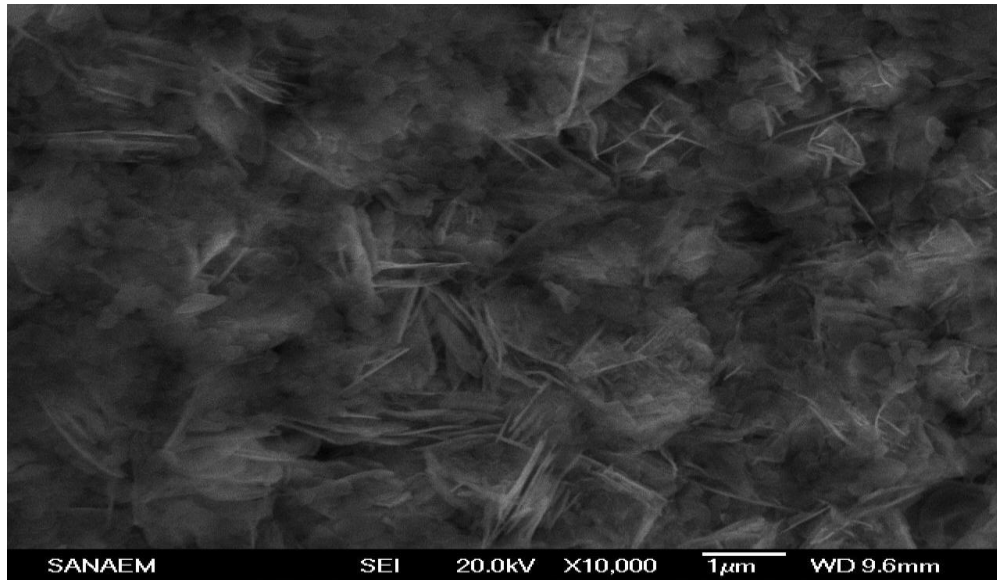
Şekil 10.1. Numuneye ait FTIR spektrumu



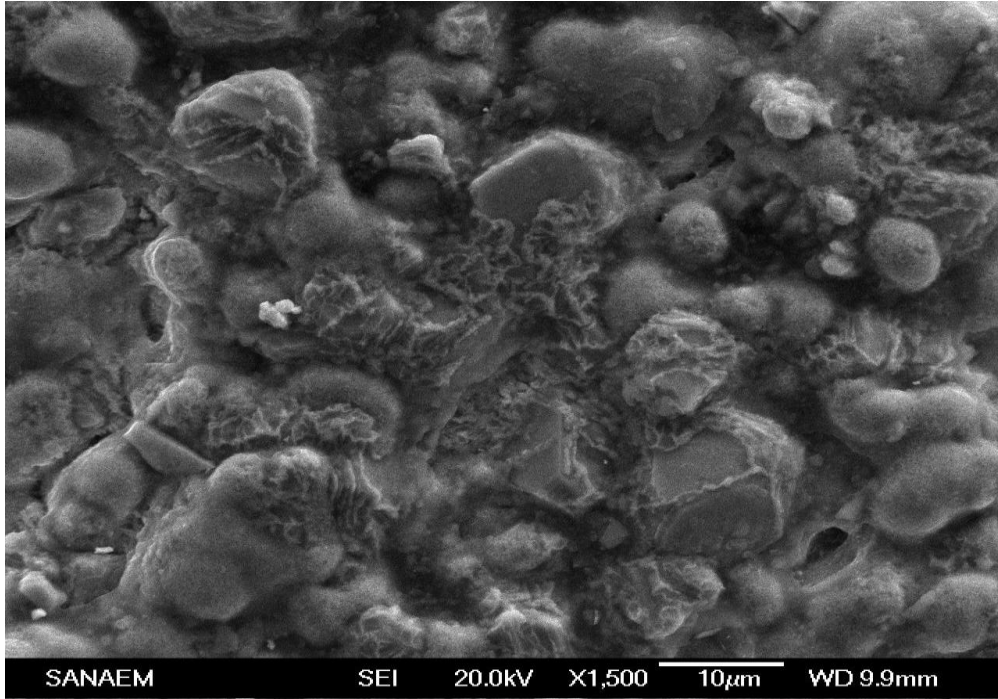
Şekil 10.2 h- BN FTIR spektrumu [82]

10.1.2. SEM karakterizasyon sonuçları

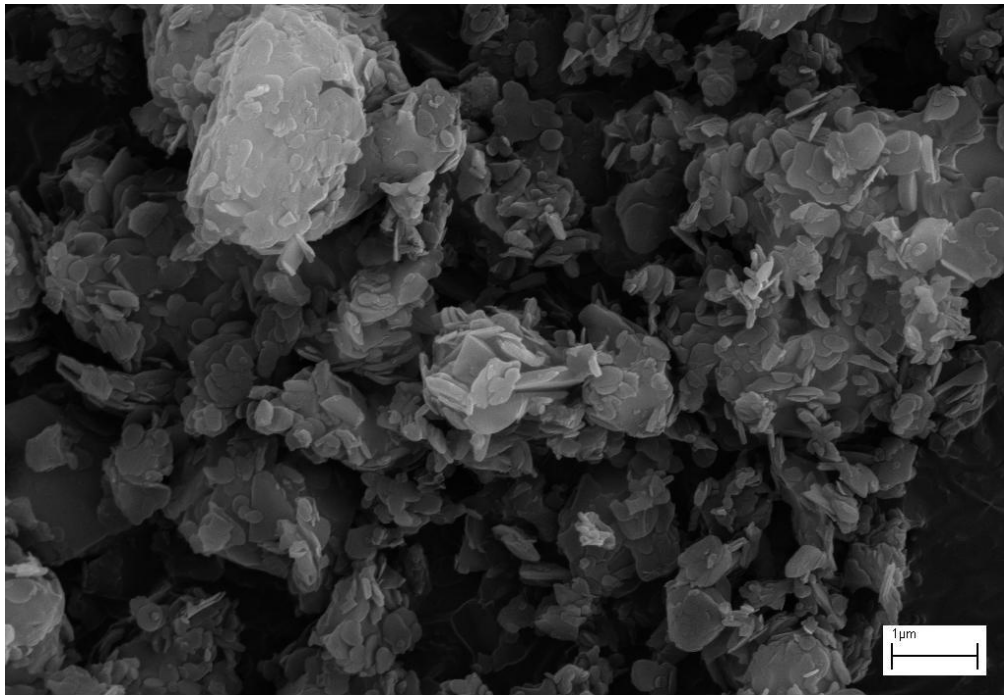
İnceleme sonucunda aglomeralar içeren tabakalı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Aglomeraların üzerinde çok sayıda hegzagonal yapıya sahip BN'ler yer almaktadır. Resim 10.1 ve Resim 10.2'de hegzagonal bor nitrürün SEM görüntüleri verilmiştir. Literatürle karşılaştırıldığında (Resim 10.3) benzer yapı görülmektedir [82].



Resim 10.1. Numuneye ait SEM görüntüleri



Resim 10.2. Numuneye ait SEM görüntüleri

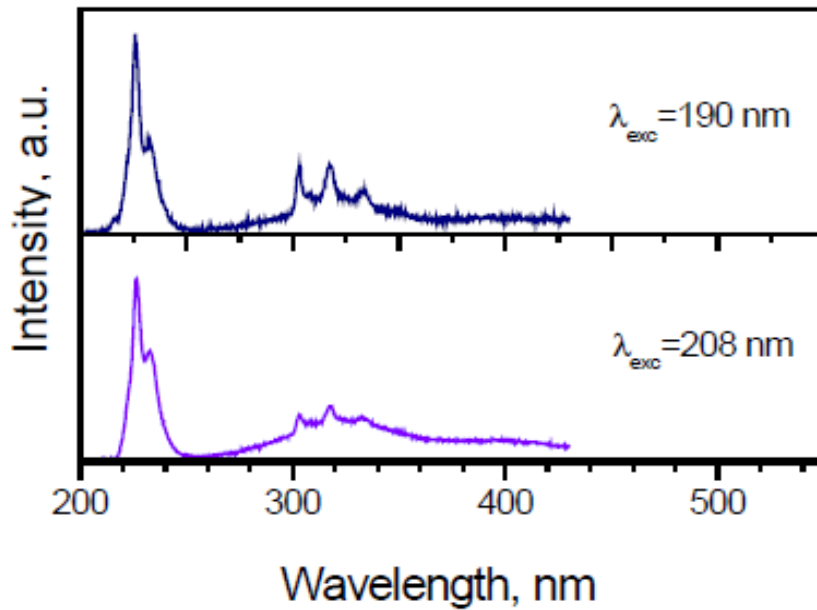


Resim 10.3. h- BN'ye ait SEM görüntüleri [80]

10.1.3. Floresans spektrofotometresi karakterizasyon sonuçları

h- BN elektronik, optik elektronik ve koruyucu kaplamalarda geniş uygulama alanı bulan bir inorganik maddedir. Düşük dielektrik sabitine sahip olması ve yüksek elektrik direnci nedeniyle yarı- iletken çalışmalarında oldukça sık kullanımına rastlanmaktadır. Beyaz grafit olarak adlandırılan h- BN'nin kübik (elmas benzeri), turbostratik, rombohedral ve würtzitik kristal yapıya sahip çeşitleri bulunmaktadır.

Yapılan çalışmalarda elektronik özellikleri hakkında kesin kanaat oluşmamasıyla birlikte doğrudan veya dolaylı band açıklığı enerjisi literatürde düşük sıcaklık için 3,6 eV ile 7,1 eV arasında verilmektedir ve bu çalışmada ise 220 nm. (Şekil 10.3) dolayında uyarılma piki elde edilmiştir [77].

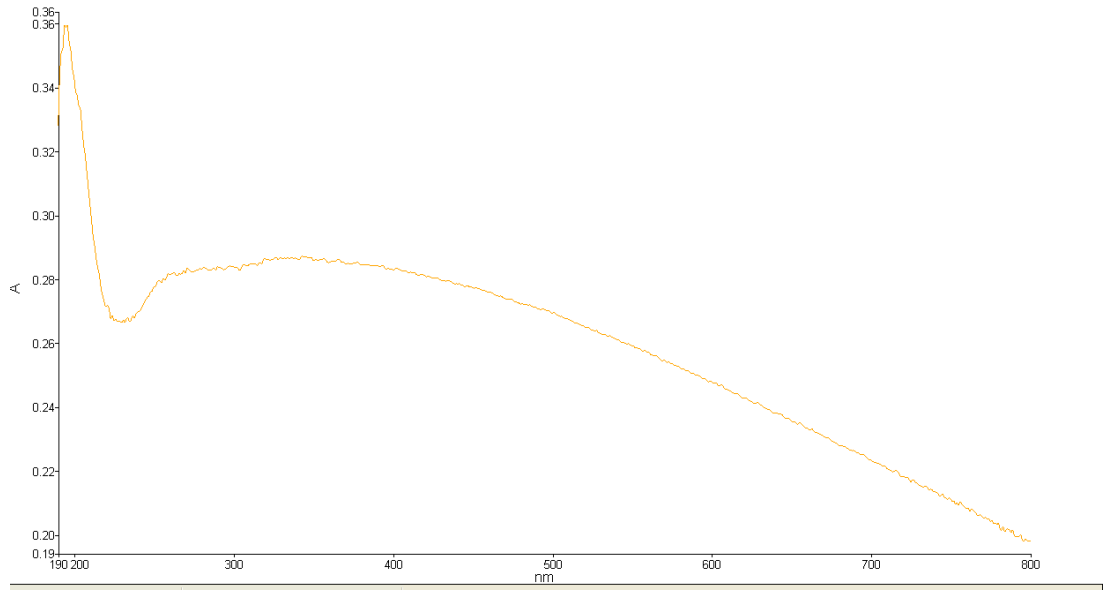


Şekil 10.3. Numunenin floresans spektrofotometrik sonucu

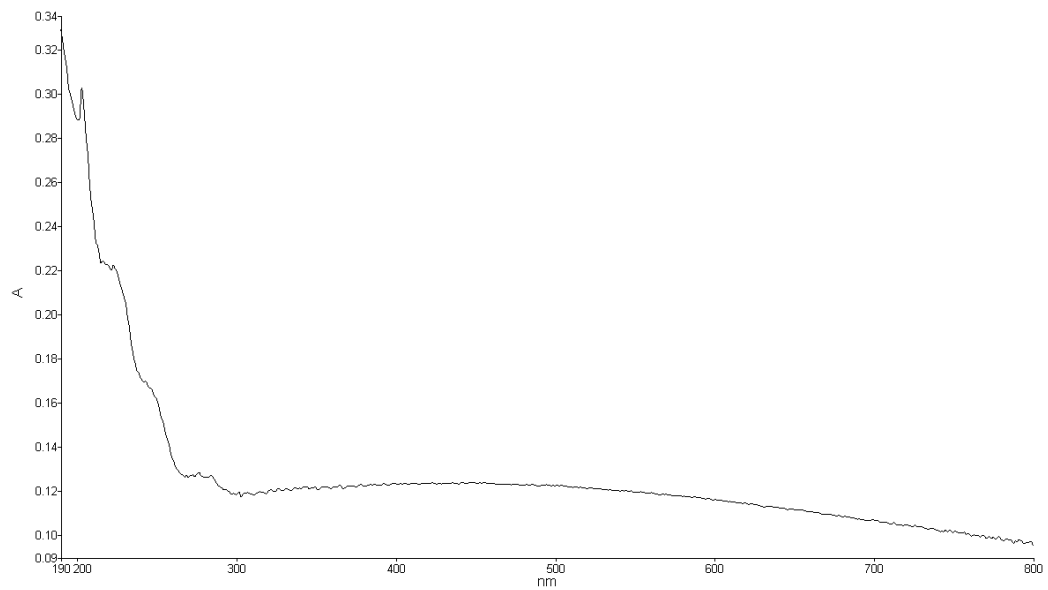
190 nm. ve 208 nm. uyarılma dalga boylarında çalışılma sebebi düşük sıcaklıkta katı h- BN'nin laser özeliğinin 215 nm. dolayında optik uygulamalarının başarılı olmasındandır [80, 81]. 208 nm. uyarılma dalga boyunda 226 nm. lik daha yoğun bir band piki elde edilirken uyarılma enerjisiyle daha yüksek dalga boylarında (> 300

nm.) spektral değişime uğrayarak geniş bir dağılım göstermiştir. Bu davranış dūřuk sıcaklıkta 226 nm. bandından sonra floresans artışıyla band içi enerji transferinin var olmasıyla açıklanabilir [78].

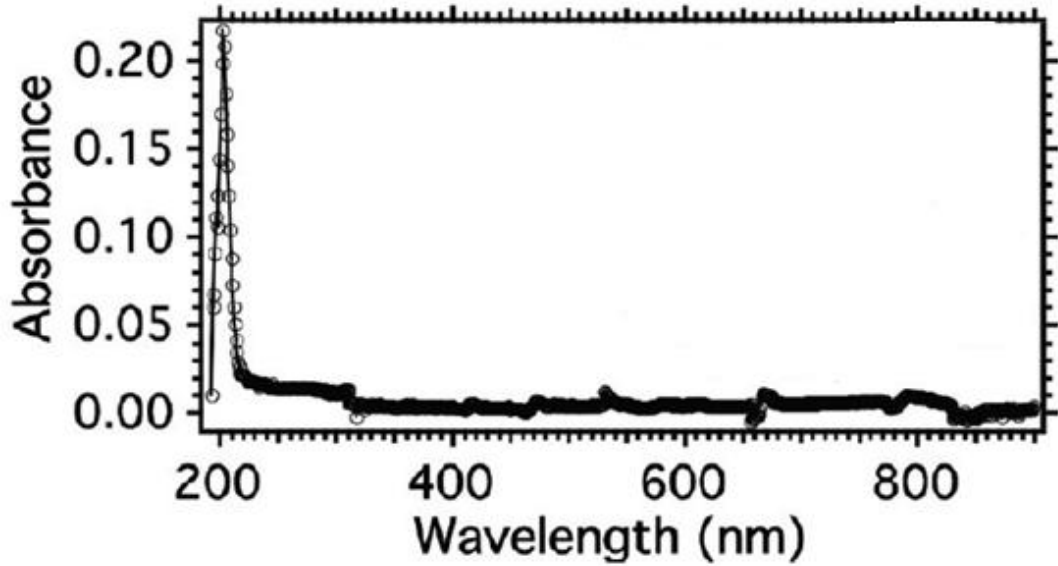
10.1.4. UV- Vis karakterizasyon sonuçları



şekil 10.4. Su çözeltisindeki numuneye ait UV- Vis görüntüsü



şekil 10.5. Etanol çözeltisindeki numuneye ait UV- Vis görüntüsü



Şekil 10.6. h- BN'ye ait UV- Vis görüntüsü [78]

Optik özelliklerinin belirlenebilmesi için 190– 800 nm dalga boyu aralığında geçirgenlik modunda çalışan Perkin Elmer Lambda 650S UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır. Elde edilen sonuçların literatürden elde edilen sonuçlarla paralellik gösterdiği gözlemlenmiştir.

Su ile hazırlanan çözeltide elde edilen 200 nm. dolayındaki sonucun yanı sıra geniş bir yayılım elde edilmiş ancak numunenin etanoldaki çözeltisinin daha net olması sebebiyle literatürden elde edilen sonuçlarla paralellik gösterdiği gözlemlenmiştir.

10.1.5. XRD karakterizasyon sonuçları

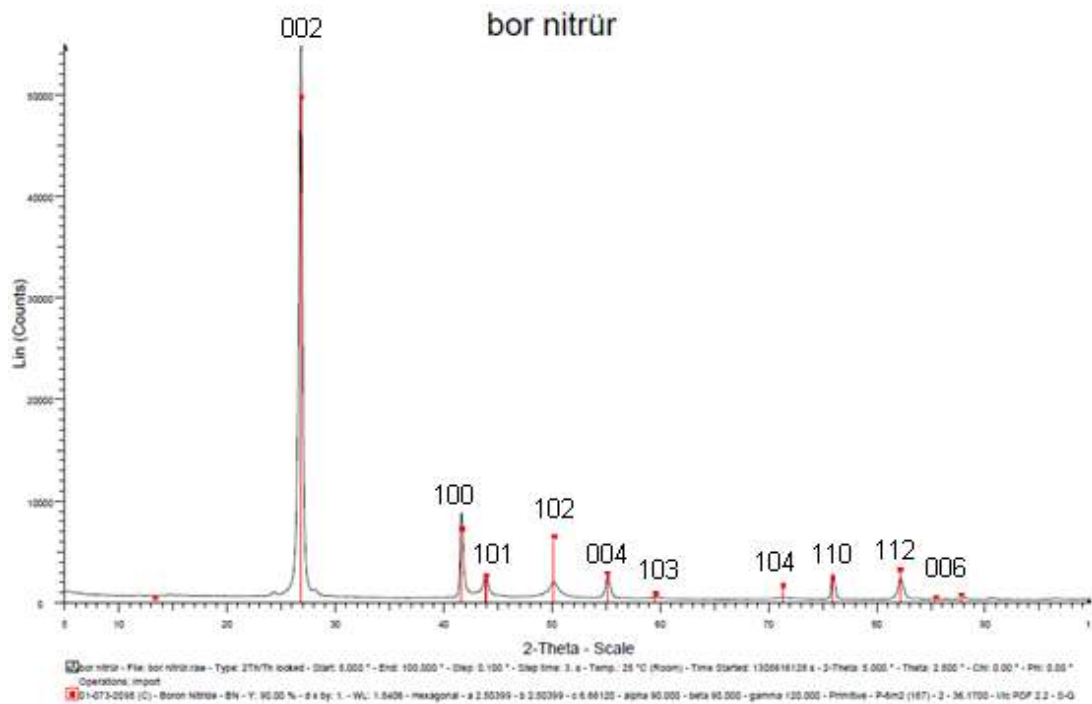
h- BN numunesi için XRD incelendiğinde deneysel sonuca göre daha önceki çalışmaların birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. XRD karakteristik bantları beklenen aralıklarda gözlenmiştir [75,82].

XRD sonuçlarında kristal yansımalarının (002), (100), (101), (004), (103), (104), (110), (112) ve (006) olmak üzere, Joint Committee on Powder Diffraction Standards

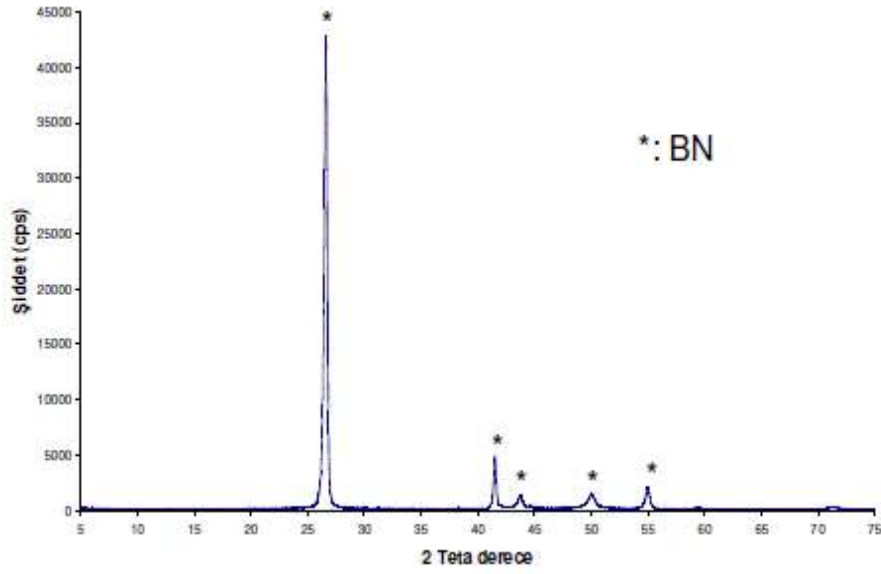
(JCPDS) card no. 34- 0421'ye uygun değerler elde edilirken (102), (103) ve (104) yansımaları net bulunmamaktadır. (100) ve (101) pikleri tamamen ayıramamış olup yarı-kristal yapı olan turbostratik BN 'den hegzagonal BN yapısına geçiş görülmektedir[50].

1800- 1900⁰C'de sinterlenmiş bulunan h-BN'nin yansımalarının gayet net olduğu görülmektedir, bu durum h-BN sentezinde yüksek sıcaklıklarda daha iyi sonuç alındığı sonucuyla uyum sağlamıştır [65].

Bu piklerin Bragg açıları incelendiğinde 26,8 olarak 2 θ değerinde BN piki görülmektedir. Diğer açılarda tespit edilen pik yükseklikleri BN pikine göre çok daha az şiddette tespit edildiği ve bu durumun bazı safsızlıklardan kaynaklanmış olabileceği şeklinde yorumlanmıştır [82].



Şekil 10.7. Numuneye ait XRD paterni



Şekil 10.8. h- BN XRD Paterni [82]

Genel bir sonuç olarak bu çalışmada elde edilen h- BN karakterizasyonu ve optik özellikleri aracılığıyla ülkemizin dünya rezervlerinde %72'lik bor kaynakları ile ileri bor uç ürünlerinin global ölçekte pazar payına sahip olabilmesi ve aynı zamanda yarı-iletken çalışmalarda önemi ortaya konmuş bulunan h- BN ürününün spektrofotometrik özellikleri yerli sanayimiz için iyi bir başlangıç noktası oluşturabilecektir.

KAYNAKLAR

1. Çeçen, D., “Bor Cevherleri ve Bor’un Çağımız ve Gelecekteki Önemi”, *Madencilik*, VIII(1): 10- 18 (2003).
2. Devlet Planlama Teşkilatı, “5. Kalkınma Planı Raporu, Bor Mineralleri”, *DPT, Ankara*, 8 (2002).
3. Lyday, P. A., “Boron”, *US Geological Survey Minerals Yearbook*, 13.1-13.7(2002).
4. Rudolph, S., “Materials Review: Boron Nitride”, *American Ceramic Society Bulletin*, August, 81(8): 34 -35 (2002).
5. *American Seramic Society Bulletin*, 73 (6) (1994).
6. ETİ Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü, “Bor Nitrür Ön Fizibilite Etüdü”, *Planlama ve Bilgi İşlem Dairesi Başkanlığı, Ankara*, 1- 13(2003).
7. Materials Handbook for Refractories, *Traditional & Advanced Ceramics*, Ceramic Industry, January, 26-136 (2002).
8. Lide, D. R., “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, Student Edition, 76 th Edition, *CRC Press*, (4): 7 (1995).
9. Pease, R. S., “An X-ray Study of Boron Nitride”, *Acta Crystall*, 5: 356-361(1952).
10. Dreissig, D. H., “Synthesis of BN Powders”, Doktora Tezi, *Chemistry Dep. of The University of New Mexico*, 295(2002).
11. Rudolph, S., “Materials Review: Boron Nitride”, *American Ceramic Society Bulletin*, August , 81 (8): 34 -35 (2002).
12. Cardarelli, F., “Materials Handbook for Refractories”, *Traditional & Advanced Ceramics*, Ceramic Industry, January, 637, 638 (2002).
13. Gmelin, L., Anton, M., “Gmelin’s Handbook of Inorganic Chemistry, Boron Compounds BN Special Issue”, 8th edition, *Springer Verlag*, 1 -89 (1988).
14. Lide, D. R., “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, Student Edition, 76 th Edition, *CRC Press*, (4): 7 (1995).
15. Pease, R. S., ‘Crystal Structure of Boron Nitride’, *Nature*, 165: 722-723 (1950).

16. Greick, R., Perry, C. H., “Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride”, *Physical Review*, 146(2): 543- 546 (1996).
17. Geçkinli, E., “İleri Teknoloji Malzemeleri”, İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi, *Teknik Üniversite Matbaası*, 1454: 126- 127 (1992).
18. Kawasaki Steel Corporation, “Hexagonal boron nitride having a reduced content of water soluble boron- containing impurities, and process for its production”, *European Patent Application*, 87400994.7, 1- 14 (1987).
19. Paine, R. T., Pruss, E., “Spherical Boron Nitride Process”, System, and Product of Manufacture, *European Patent Application*, EP 1053973 A1, 1- 17(2000).
20. Hagiwara, H., Tanji, H., Tamaki, S., “Inorganic Synthetics Containing Boron (BN, B₄C, LaB₆) and Their Application”, Ceramic Data Book, *Gordon and Beach Science Publisher*, 201- 213 (1986).
21. Paine, R., Narula, C. K., “Synthetic Routes to Boron Nitride”, *Chem. Rev.*, 90: 73- 91(1990).
22. Huang, J., Zhu, Y. T., “Advances in the Synthesis and Characterisation of Boron Nitride”, *Defect and Diffusion Forum*, 1-32, 186-187, (2000).
23. Turan, S., Knowles, K.M., “High Resolution Transmission Electron Microscopy of the Planar Defect Structure of Hexagonal Boron Nitride”, *Phys. Stat. Sol*, 150: 227-237 (1995).
24. Turan, S., Knowles, K.M., “Formation of Boron Nitride Inclusion in Isostatically Pressed Silicon Nitride- Silicon Carbide Composite”, *Journal of American Ceramic Society*, 78 (3): 680-684 (1995).
25. Turan, S., Knowles, K.M., “Interphase Boundries Between Hexagonal Boron Nitride and Beta Silicon Nitride in Silicon Nitride- Silicon Carbide Particulate Composites”, *Journal of European Ceramic Society*, 17: 1849-1854 (1997).
26. Knowles, K.M., Turan, S., “High Resolution Transmission Electron Microscopy of Grain Boundries Between Hexagonal Boron Nitride Grains in Si₃N₄- SiC Particulate Composites”, *Cryst. Res. Technol.*, 35 (6- 7): 751-758 (2000).
27. Knowles, K.M., Turan, S., “Boron Nitride–Silicon Carbide Interphase Boundaries in Silicon, Nitride–Silicon Carbide Particulate Composites”, *Journal of the European Ceramic Society*, 22: 1587–1600 (2002).

28. Taylor, C. A., Clarke, R., "Growth Kinetics of Cubic Boron Nitride Films and Composites", *Diamond Based Composites and Related Materials*, 3. High Technology, **Kluwer Academic Publishers**, 38: 63- 133 (1997).
29. Huang, J. Y., Yasuda, H., Mori, H., "HRTEM and EELS Studies on the Amorphization of Hexagonal Boron Nitride Induced by Ball Milling", *Journal of American Ceramic Society*, 83 (2): 403- 409 (2000).
30. Duclaux, L., Nysten, B., Issi, J.P., Moore, A. W., "Structure and Lowtemperature Thermal Conductivity of Pyrolytic Boron Nitride", *Physical Review B*, 46 (6): 3362-3367 (1992).
31. Simpson, A., Stuckes, A. D., "The Thermal Conductivity of Highly Pyrolytic Boron Nitride", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4: 1710- 1718 (1971).
32. Ishida, H., Rimduist, S., "Very High Thermal Conductivity Obtained by Boron Nitride-Filled Polybenzoxazine", *Thermochimica Acta*, 320: 177- 186 (1998).
33. Patnaik, P., "Handbook of Inorganic Chemical Compounds", **Mc Graw Hill**, 119 (2003).
34. Kempfer, L., "The Many Faces of Boron Nitride", *Industrial Ceramics*, 3: 41- 44 (1990).
35. Weimer, W., "Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Production", **Chapman & Hall Pub.**, 74 (1997).
36. Chapman, H., "Carbide, nitride and boride metarials synthesis and processing", **London**, 671, (1971).
37. Lipp, A., Shwetz, K. A., Hunold, K., "Hegzagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications", *Journal of European Ceramic Society*, 5: 3-9 (1989).
38. Sing, M., Wiedemeier, H., "High Temperature Thermal and Enviromental Stabilities of Boron Nitirde, Aliminium Nitride and Silicon Nitride Ceramics", *Materials at High Temperatures*, 9 (3): 139- 144 (1991).
39. Lavrenko, V. A., Alexev, A. F., "High- Temperature Oxidation of Boron Nitride", *Ceramics International*, 12: 25- 31 (1986).

40. Hubacek, M., Brozek, V., Rehak, B., “Kinetics of Deoxidizing of Hexagonal Boron Nitride Preparations”, *Journal of Solid State Chemistry*, 95: 253-259 (1991).
41. Pekin, S., “Hegzagonal Bor Nitrür Sentezinde Reaksiyon Hızını Kontrol Eden Asamalar ve Turbostatik –Hegzagonal Yapı Geçisi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 72 (1992).
42. Rao C.N.R., “Chemistry of Advanced Materials”, *Blackwell Scientific Publications*, 189- 190 (1997).
43. Aydogdu, A., Sevinç N., “Carbothermic Formation of Boron Nitride”, *Journal of European Ceramic Society*, 23: 3153 -3161 (2003).
44. Aydogdu, A., “Production of Boron Nitride”, Doktora Tezi, *ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Müh. Böl.*, Ankara, 103 (1993).
45. Yoon, S., J. Jha, A., “Production of Boron Nitride and Carbide by Carbothermic Reduction of Boron Oxide”, *Third Euro Ceramics*, 1: 67- 72 (1993).
46. Yoon, S., J. Jha A., “Vapour Phase Reduction and The Synthesis of Boron Based Ceramic Phases, Part 1 The Phase Equilibria in the B-C-N-O system”, *Journal of Materials Science*, 30:607- 614 (1995).
47. Yoon, S., J. Jha, A., “Vapour Phase Reduction and The Synthesis of Boron Based Ceramic Phases Part II The Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Phase”, *Journal of Materials Science*, 31: 2265- 2277 (1996).
48. Thomas, J., Weston, N. E., O’Connor, T. E., “Turbostatic Boron Nitride-Thermal Transformation to Ordered –layer lattice Boron Nitride”, *Journal of the American Chemical Society*, 84 (24): 4619 -4622 (1962).
49. Gallet, S. L., Chollon, G., Rebillat, F., Guette, A., Bourrta, X., Naslain, R., Couzi, M., Bruneel, J. L., “Microstructural and Microtextural Investigation of Boron Nitride Deposited from $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ Gas Mixtures”, *Journal of the European Ceramic Society*, 24: 33- 44 (2004).
50. Alkoy, S., “Crystallization Behaviour and Characterization of Turbostatic Boron Nitide”, M. S. Thesis, *Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology*, İstanbul, 59 (1994).
51. Campbell, S. S., “Formation of BN on Surfaces of Aluminoborosilicate Ceramics”, Ph.D. Thesis, *University of Illinois*, Chicago, 5- 12 (1997).

52. Hubacek, M., Ueki, M., "Chemical Reactions in Hexagonal Boron Nitride System", *Journal of Solid State Chemistry*, 123: 215- 222 (1996).
53. Lindemanis, A. E., "Boron Nitride Fiber Synthesis From Boric Oxide Precursors", *Materials Science Research*, 17: 111- 121 (1984).
54. Brozek, V., Hubacek, M., "A Contribution to Crystallochemistry of Boron Nitride", *Solid State Chem.*, 100: 120- 129 (1992).
55. O'Connor, T. E., "Synthesis Of Boron Nitride", *Journal of American Chemical Society*, 84: 1753- 1754 (1962).
56. Qui, X., Datye, K., Borek, T.T., Paine, R.T., "Development of Crystallinity in Turbostatic Boron Nitride Derived From Polymeric Precursors", *Proceeding of the 49th. Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America*, 954- 955 (1991).
57. Lindquist, D. A., Kodas, T. T., Smith, D. M., Xiu, X., Hietala, S. L., Paine, R. T., "Boron Nitride Powders Formed by Aerosol Decomposition of Poly(borazsnylamine) Solutions", *Journal of American Ceramic Society*, 74 (12): 3126 -3128 (1991).
58. Ogasawara, T., Koshida, T., Koitabashi, T., "Hexagonal Boron Nitride Powder Having Excellent Sinterability and a Method for the Preperation Thereof", United States Patent, Patent No: 4784978 (1988).
59. Gao, L., Li, J., "Preparation of Nanostructured Hexagonal Boron Nitride Powder", *Journal of American Ceramic Society*, 111: 1982- 1984 (2003).
60. Shi, L., Gu, Y., Chen, L., Qian, Y., Yang, Z., Ma, J., "Synthesis and Morphology Control of Nanocrystalline Boron Nitride", *Journal of Solid State Chemistry*, 1777: 721- 724 (2004).
61. Chen, L., Gu, Y., Shi, L., Yang, Z., Ma, J., Quian, Y., "A Room-Temperature Approach to Boron Nitride Spheres", *Solid State Communication*, 130: 537- 540 (2004).
62. Knorre, H., US Patent, Patent No: 411882, (1968).
63. Warner, T. E., Fray, D. J., "Nitriding of Iron Boride to Hexagonal Boron Nitride", *Journal of Materials Science*, 35: 5341- 5345 (2000).
64. Xu, L., Peng, Y., Zhaoyu, M., Wang, D., Zhang, W., Qian, Y., "Fabrication and Characterization of Hollow Spherical Boron Nitride Powder", *Chemical Physics Letters*, 381: 74- 79 (2003).

65. Shi, L., Gu, Y., Chen, L., Yang, Z., Ma, J., Qian, Y., “Formation of Nanocrystalline BN with a Simple Chemical Route”, *Material Science*, 58: 3301- 3303 (2004).
66. Addemir, O., “Bor Ürünlerinin Teknolojileri ve Türkiye'nin Durumu”, *I. Uluslararası Bor Sempozyumu*, İstanbul, 16- 18 (2002).
67. Wentorf, R. H., “Cubic Form of Boron Nitride”, *Journal of Chemical Physics*, 26: 956 (1957).
68. Muller, R. S., Kamins, T. I., “Device Electronics for Integrated Circuits”, *John Wiley and Sons*, ISBN 0-471-88758-7 (1986).
69. İnternet: Vikipedi Özgür Ansiklopedi “Yarı İletken” http://tr.wikipedia.org/wiki/Yarı_iletken (2011).
70. TÜBİTAK- Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, *İnorganik Bor Bileşikleri Kaynak Araştırması*, 56 (2003).
71. Evcin, A., “Hegzagonal Bornitrür Üretimi”, *11. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongre ve Fuarı*, İstanbul, 137, (2002).
72. İnternet: İnönü Üniversitesi “Fen ve Mühendislik Bilimleri için Enstrümental Analiz” <http://web.inonu.edu.tr/~mkarakaplan/EnstrumentalAnaliz.pdf> (2010).
73. Özgür, I., “Nanotüp ve Nanotel Yapılarının XRD ile Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 60-72 (2008).
74. İnternet: İstanbul Üniversitesi “ Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm> (2011).
75. Töre, İ., “Hagzagonal Bor Nitrür Toz Sentezi ve Sinterleme Davranışları”, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 75- 83 (2006).
76. Gu, Y.L., Zheng, M.T., Liu, Y.L., Xu, Z.L., “Synthesis and characterization of boron nitride sponges as a novel support for metal nanoparticles”, *Journal American Ceramic Soc.*, 90: 1589–1591 (2007).
77. Mendelovici, E., Frost, R.L., Klopogge, J.T., “Modification of chrysotile surface by organosilanes: An IR- Phoacoustic spectroscopy study”, *Journal of Colloid Interface Science*, 238 (2): 273–278 (2001).
78. Li, S., Lijie, C., Hao, L., Pavel, B., Sorokin, C., Jin, J., Ni, A. G., Kvashnin, D. G., Kvashnin, J. L., Boris, I. Y., Pulickel, M. A., “Large Scale Growth and

Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers”, *American Chemical Society*, 2-3 (2010).

79. Kubota, Y., Watanabe, K., Tsuda, O., Taniguchi, T., “Deep Ultraviolet Light-Emitting Hexagonal Boron Nitride Synthesized at Atmospheric Pressure”, *Science Magazine*, 317 (5840): 932- 934 (2007).
80. Solozhenko, V. L., Lazarenko, A. G., Petitet, J. P., Kanaev, A. V., “Photoluminescence properties of pyrolytic boron nitride”, *Journal Phys. Chem. Solids*, 62: 1331 (2001).
81. Kanaev, A. V., Petitet, J. P., Museur, L., Marine, V., Solozhenko, V. L., Zafiropulos, V., “Formation of c- BN nanocrystals by He+ implantations of h- BN”, *Journal Appl. Phys.*, 96: 4483- 4489 (2004).
82. Li, J., Bernard, S., Salles, V., Gervais, C., Miele, P., “Preparation of Polyborazylene- Derived Bulk Boron Nitride with Tunable Properties by Warm-Pressing and Pressureless Pyrolysis”, *Chem. Mater*, 22 (2010).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AKSU, Aybuke
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 08.02.1985 Erzincan
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 291 48 58
 Cep Telefonu : 0 (505) 421 08 24
 e-mail : aybuke_aksu@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	2012
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2008
Lise	Ankara Atatürk Anadolu Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009- 2011	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	İdari Personel

Yabancı Dil

İngilizce

Bildiriler

1. Murathan, A., Aksu A., “Tekstil Boyası Reaktif Mavi 221’in Pomza ile Adsorpsiyonu”, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Sempozyumu, 2010.

Hobiler

Çevre ve İnsan, Gezi, Fotoğraf