

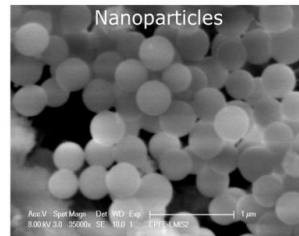
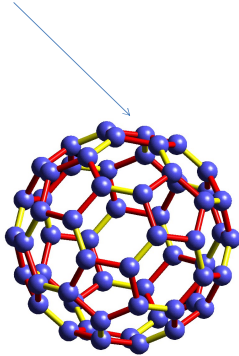
# Nanoboyutlar

## Nanobilim ve Nanomühendislik

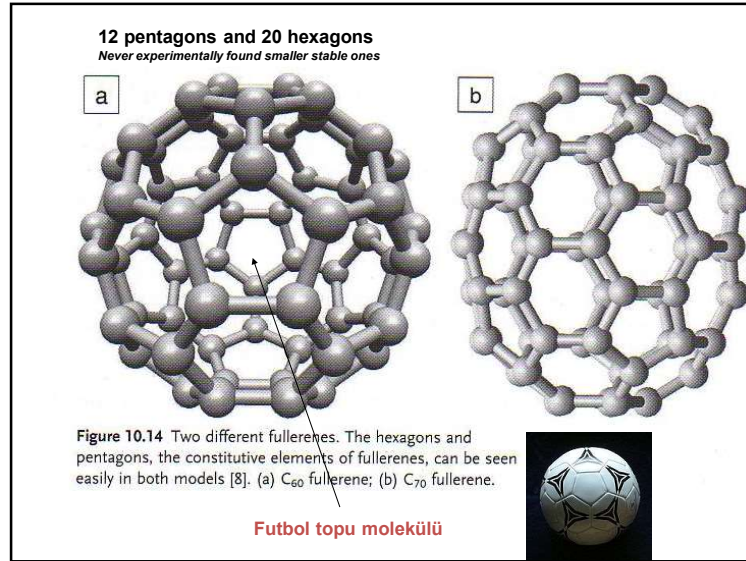
- Nanobilim ve Nanomühendisliğe Giriş
- Doğadaki Nanobilim
- Nanoteknolojinin Tarihi
- Nanoboyutlar (0D-1D-2D)
- Nano-etkilerin Temelleri
- Nanomalzemelere Bakış
- Üretim Metodları ve Karakterizasyonu
- Nanobilim ve Nanomühendisliğin Uygulama Alanları
  - Nanomalzemeler
  - Nanobiyoteknoloji
  - Nanotıp
  - Nanoelektronik
  - Nanoteknoloji ve Uzay
  - Nanomanyetikler
  - Enerji ve Çevre
  - Güvenlik
  - Diğerleri
- Nanoteknolojinin Potansiyel Riskleri

## DENOMINATIONS

0D                      1D                      2D  
 Nanotanecikler        Nanotüpler            Nanolevhalar  
 Fullerenler            Nanoçubuklar



- Nanotanecikler nedir ?
- Nelerden yapılır?
- Nasıl üretilir?
- Uygulamaları nedir?
- Nasıl karakterize edilir?



Fulleren yüzelerine moleküller tutunabilir

Ayrıca soğan halkaları gibi moleküller ve agrega olarak tabakalar halinde görünebilir

Pentagonların kıyaslanması

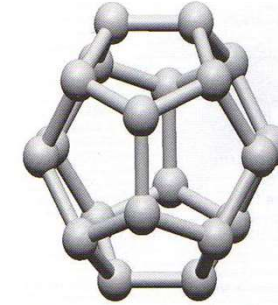
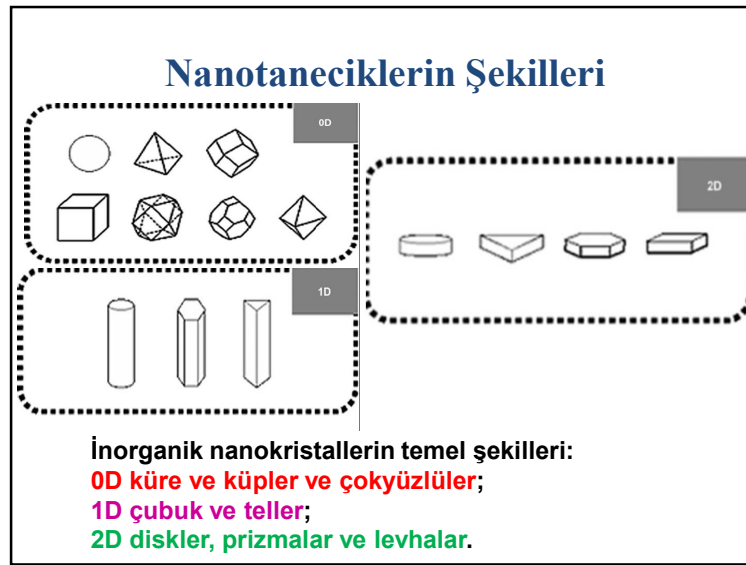


Figure 10.15 The  $C_{20}$  molecule. This is the smallest experimentally verified fullerene but, in contrast to the larger molecules, this is unstable [3]. (Reprinted with permission from Nature [9]) The geometry of this fullerene is also different; unlike larger molecules, which consist of hexagons and pentagons,  $C_{20}$  is composed only of pentagons [8].



## Top down YAKLAŞIMLAR

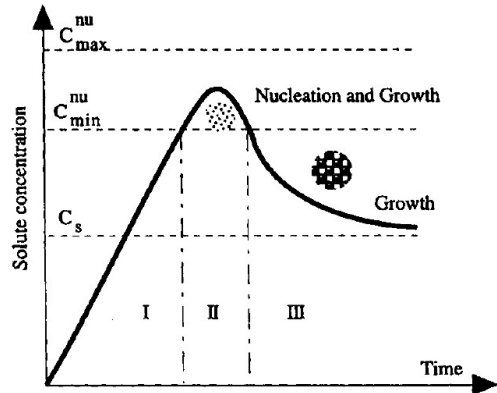
- **Öğütme (Milling)/ Aşındırma (Attrition)**
- Nanopartiküller
  - nispeten geniş boyutu dağılımına sahip
  - çeşitli partikül şekli veya geometri var
  - öğütme ortam kirliliklerin önemli bir miktarını ihtiva edebilir
  - öğütme kaynaklanan hataları içerebilir
  - nanokompozitler ve nanotaneli yığın malzemelerin üretiminde kullanılabilir
  - Nanokompozitler ve nanotaneli yığın malzeme olarak kusurları sinterleme sırasında tavlınır.

## Bottom-up YAKLAŞIMI

- Nanotanicikler, sıvı ya da buhardan homojen çekirdeklenmeyle sentezlenebilir
- Nanotanicikler, yüzeyler üzerine heterojen çekirdeklenmeyle sentezlenebilir
- Nanotanicikler ve kuantum noktaları yüksek sıcaklıklarda uygun şekilde tasarlanan katı yüzeylere faz ayırımıyla hazırlanabilir.
- Nanotanicikler misel gibi küçük bir alanda büyüme prosesi, çekirdeklenme ve kimyasal reaksiyonlarla sentezlenebilir.

## Nanoölçekte Şekil Kontrolü

- **Zaman**
  - Dakika, saat
- **Sıcaklık**
  - Çinko blend ve Würtzit yapı farkı
- **Yüzey Enerji Bilimi**
  - Farklı fazlar farklı kimyasal potansiyel ve kimyaya sahiptir
- **Organik Moleküllerin Örtülmesi**
  - Farklı moleküller farklı fazlara eklenebilir
- **Monomer Derişimi**
  - Derişime bağlı farklı şekiller



Çekirdeklenme ve yeterince büyümenin prosesinin şematik gösterimi [M. Haruta and B. Delmon, *J. Chirn. Phys.* 83, 859 (1 986).]

11

## NANOTANECİKLERİN İSTENEN KARAKTERİSTİKLERİ

- Tüm taneciklerin özdeş boyutu
- Özdeş şekil veya morfoloji
- Bireysel tanecikler veya farklı tanecikler arasında istenen özdeş kimyasal bileşim ve kristal yapı
- Monodispers (bireysel olarak disperse olmuş) tanecikler (topaklanma yok).
  - Eğer topaklanma meydana gelirse nanotanicikler kolayca dağılabilir

## Nanotanecekler

- Boyut : 100 nm'den büyük değil
  - Tek kristal (nanokristal)
  - Polikristal
  - Amorf
- Olabilir
- Farklı morfolojiler : küre, küp, levha...
- Kuantum noktalar
  - Nanotaneceklerin karakteristik boyutu yeterince küçüktür ve kuantum etkileri gözlenir

## BİR ÇÖZÜCÜDE DAĞILAN NANOTANECİKLERİN OLUŞUMU

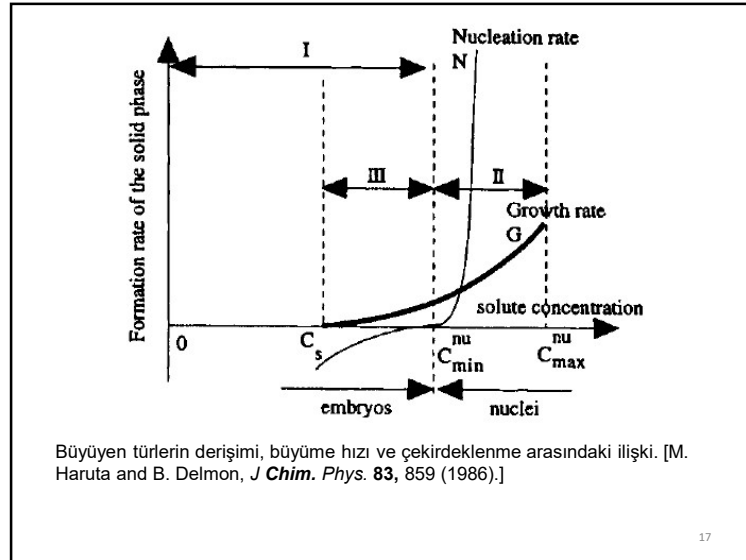
- En bilinen yaklaşım
- Avantajları
  - Kolaylık;
    - Topaklanmadan nanotaneceklerin kararlılık
    - Çözücüden nanotaneceklerin ekstraksiyon
    - Yüzey modifikasyonu ve uygulama
    - Proses kontrol
    - Kütleli üretim

## METALİK NANOTANECİKLERİN SENTEZİ (metalik Kolloidal dağılma)

- Genel metod
  - Seyreltik çözeltilerde metal komplekslerinin indirgenmesi
    - Monosize nanotaneceklerin oluşumu çözeltinin düşük derişimi ve yüzey üzerine yapışan polimerik monotabakanın birleşimiyle çoğu durumlarda başarılı
- Başlangıç kimyasalları, indirgeyici madde ve polimerik stabilizatörlerin farklı tipleri yaygın olarak kullanıldı.

Table 3.1. Summary of precursors, reduction reagents and polymer stabilizers.

Precursors	Formula
Metal anode	Pd, Ni, Co
Palladium chloride	PdCl <sub>2</sub>
Hydrogen hexachloroplatinate IV	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
Potassium tetrachloroplatinate II	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
Silver nitrate	AgNO <sub>3</sub>
Silver tetraoxylchlorate	AgClO <sub>4</sub>
Chloroauric acid	HAuCl <sub>4</sub>
Rhodium chloride	RhCl <sub>3</sub>
<i>Reduction Reagents</i>	
Hydrogen	H <sub>2</sub>
Sodium citrate	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>
Hydroxylamine hydrochloride	NH <sub>2</sub> OH + HCl
Citric acid	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
Carbon monoxide	CO
Phosphorus in ether	P
Methanol	CH <sub>3</sub> OH
Hydrogen peroxide	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Sodium carbonate	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Sodium hydroxide	NaOH
Formaldehyde	HCHO
Sodium tetrahydroborate	NaBH <sub>4</sub>
Ammonium ions	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
<i>Polymer stabilizers</i>	
Poly(vinylpyrrolidone), PVP	
Polyvinylalcohol, PVA	
Polyethyleneimine	
Sodium polyphosphate	
Sodium polyacrylate	
Tetraalkylammonium halogenides	



17

## Kolloidal Altın

- Kloraurik asitin ( $\text{HAuCl}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) Sodyum sitrat indirgenmesi
- En yaygın kullanılan metod
  - Kaynayan seyreltik ( $\sim 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) kloraurik asit çözeltisine 1 ml %0.5'lik sodyum sitrat ekle
  - Su eklendiğinde çözeltinin her yerinde renk değişimi olana kadar karışımı  $100^\circ\text{C}$ 'de tut.
- Başlangıç çekirdeğinin büyük bir miktarı, çekirdeklenme evresinde büyük miktarda küçük boyutlu ve dar tane boyut dağılımındaki nanotanecekler halinde oluşur.
- Kolloidal sol
  - Mükemmel kararlılığa sahiptir
  - $\sim 20 \text{ nm}$  çapında nanotanecekler sahiptir

**Table 3.2.** Comparison of average sizes of Au nanoparticles synthesized using various reduction reagents, all in nanometer.<sup>27</sup>

Reduction reagents	436 nm*	546 nm*	XRD <sup>#</sup>	SEM
Sodium citrate	29.1	28.6	17.5	$17.6 \pm 0.6$
Hydrogen peroxide	25.3	23.1	15.1	$15.7 \pm 1.1$
	31.0	31.3	18.7	$19.7 \pm 2.6$
Hydroxylamine hydrochloride			37.8	$22.8 \pm 4.2$
Citric acid	23.5	22.8		$12.5 \pm 0.6$
Carbon monoxide	9.1	7.4	9.0	$5.0 \pm 0.5$
	15.3	15.3	9.8	$7.5 \pm 0.4$
	18.9	18.3	13.1	$12.2 \pm 0.5$
Phosphorus			13.9	$8.1 \pm 0.5$
			21.0	$15.5 \pm 1.7$
			29.6	$25.6 \pm 2.6$
			36.9	$35.8 \pm 9.7$

\* The particle sizes are determined using light scattering with the indicated wavelengths.

<sup>#</sup> The particle sizes are determined based on X-ray diffraction line broadening.

19

## Pt Nanotanecekler

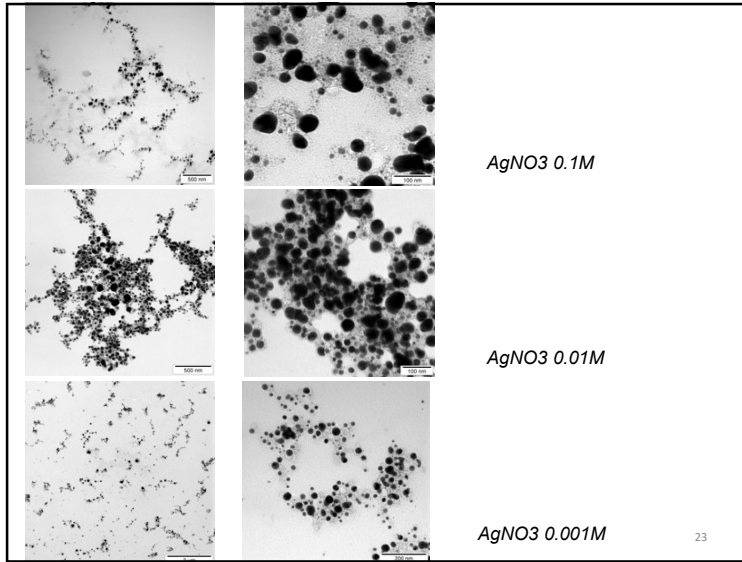
- **Radyoliz**
  - Co-60 gamma ışınları, hidrate elektronlar, hidrojen atomu ve 1-hidroksilmetil radikalleri üretmek için kullanıldı.
  - Radikaller,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  'deki  $\text{Pt}^{2+}$ 'yi sıfır değerlik haline indirger, Pt tanecikler oluşur (1.8 nm çaplı)
- **$\text{PtCl}_6^{2-}$  sitrat indirgenmesi**
  - Pt nanotanecekler ( $\sim 2.5 \text{ nm}$  çaplı)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  'in sodyum sitratla karışımının 1 saat kaynatılmasıyla elde edildi.
- **$\text{K}_2\text{PtCl}_4$  'in hidrojen indirgenmesi**
  - Hidrolize başlangıç maddesi ( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  seyreltik çözeltisi) hidrojen indirgenmesi öncesi hidroksitlerini oluşturmak için.
  - Hidrolizi desteklemek için katalizör olarak NaOH kullanıldı
  - PVA stabilizör

## Ag nanotanecikler

- $\text{AgClO}_4$ , aseton ve farklı polimer stabilizörlerini içeren sulu çözeltilerin UV aydınlatması
- UV aydınlatma 2-propanolden hidrojen uzaklaştırma ve asetonun uyarılması yoluyla ketil radikalleri üretir.
- Bu ketil radikalleri pirolitik ayrışma reaksiyonu meydana getirebilir
- Hem ketil radikali ve hem de radikal anyonları reaksiyona girer ve gümüş iyonunu gümüş atomuna indirger
- Her iki reaksiyon düşük reaksiyon hızına sahiptir ve böylece monosize Ag nanotaneciklerinin oluşumu yönünde gerçekleşir.
- Polimer stabilizör olarak Polietilenimin kullanıldığında
  - Boyut 7 nm, dar tane boyut dağılımı

## Ag nanotanecikler

- Ar ve  $\text{H}_2$  ortamında  $10^\circ\text{C}$ 'de bir Ag nitrat çözeltisinin Sonokimyasal indirgenmesi.
- Su, ultrasonla hidrojen ve hidroksil radikallerine ayrışır
- Hidrojen radikalleri gümüş iyonlarını gümüş atomuna indirger
- Hidrojen peroksitten  $\text{H}_2$  uzaklaşır (gümüş nanokümelerini gümüş okside yükseltir)



## İndirgeyici katkıların etkisi

- Kuvvetli bir indirgeyici katkı
  - Hızlı bir reaksiyon hızını destekler
  - Daha küçük nanotaneciklerin oluşumuna yardımcı olur
- Zayıf bir indirgeyici katkı ise
  - yavaş bir reaksiyon hızına neden olur ve bağıl olarak daha büyük taneciklerin oluşumuna neden olur

## Polimer stabilizörün etkisi

- Polimer stabilizör öncelikle taneciklerin topaklanmasını önleyerek nanotaniciklerin yüzeyi üzerinde bir tek tabakanın oluşumunu sağlar.
- Polimer stabilizörün kuvvetli bir adsorpsiyonu büyüme sitesini işgal edecektir ve böylece nanotaniciklerin büyüme hızını yavaşlatacaktır.
- Polimer stabilizörün tam kapsaması çözümden büyüme sitesine büyüme türlerinin difüzyonuna engel olacaktır.
- Polimer stabilizör çözünen, katalizör yada çözücü ile etkileşebilir ve böylece direkt olarak reaksiyona katkıda bulunur.

## Fullerenler

- Almanya'da Nükleer fizik araştırmacılar Hahn & Strassman o kadar C15 + karbon küme iyonları 1943 yılında bir grafit elektrotla yüksek frekanslı ark ile üretildi.  
Bir Japon fiziksel organik kimyacı EG Osawa tek katlı kapalı kafes yapısında karbonu 1970 'lerin başında farketti.  
Gal'pern (Rus bilim adamı) 1973 yılında büyük bir HOMO-LUMO boşluğu kapalı bir kabuk molekülü olacağını gösteren pek çok Hückel hesaplamaların ilk tamamlamıştı.  
Fullerenler 1985 Eylül ayında Rice Üniversitesi, Houston, Teksas'da, bilim adamı bir grup tarafından ilk kez deneysel olarak bulunmuştur.

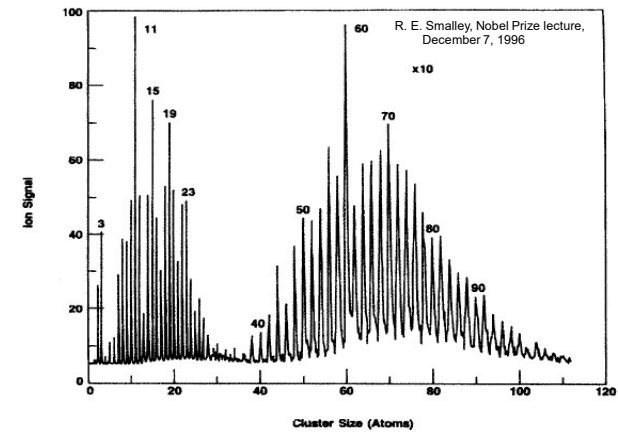
26



Rice University in September of 1985

27

## Mass spectrum of carbon clusters

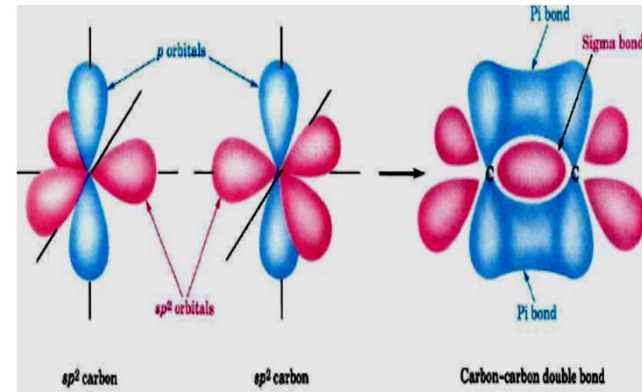


28

- Fullerenler beşgen ve altıgen şekilli halkalar halinde birbirine bağlanmış karbon atomlarından oluşan kapalı içi boş kafesler. Kafes yüzeyi üzerindeki her bir karbon atomu, üç komşu karbon ile bağlanmış ve bu nedenle  $sp^2$  hibritleşmesi yaparlar. En ünlü fullerene "buckyball" tarafından da bilinmektedir  $C_{60}$  vardır. Diğer sık kümeler  $C_{70}$ ,  $C_{72}$ ,  $C_{74}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$  ve  $C_{84}$  yapısındadır.

29

### Carbon-carbon bonds in the $sp^2$ hybridization configuration.



30

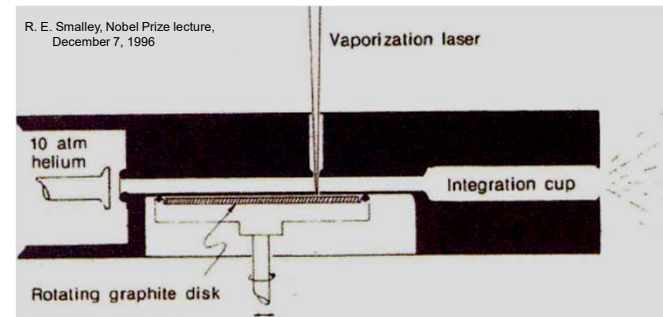
## Fullerenes

- En yaygın çalışılanı:  $C_{60}$  (Buckminster fullerene ya da buckyball)
- Mimar Buckminster Fuller'in jeodezik kubbe tasarlamasından sonra isimlendirilmiştir. (Bir mekanı en az malzeme kullanarak örtme imkanı sağlayan)
- Örnekler:
  - $C_{70}$  Rugby topu-şekli;
  - $C_{76}$
  - $C_{78}$
  - $C_{80}$



## Nasıl yapılır?

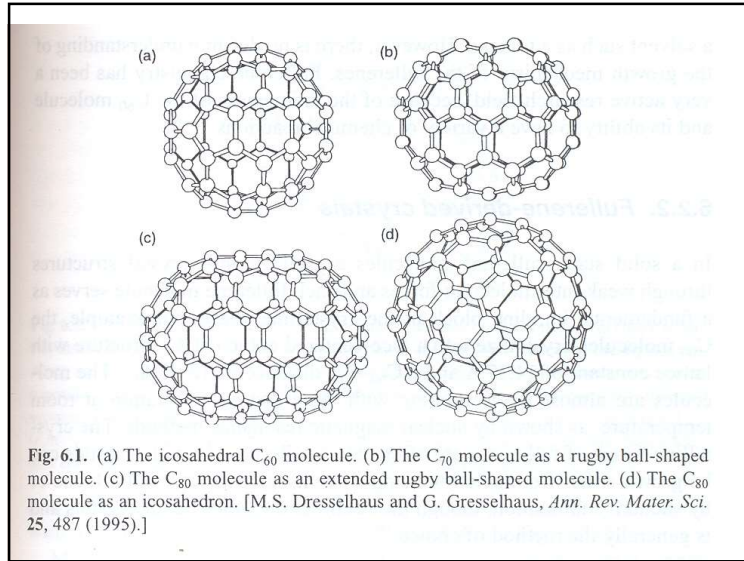
Fullerenler bir gaz ortamında buharlaşan karbon yardımıyla üretilir.



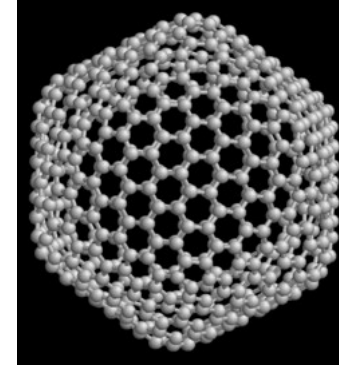
Schematic cross-sectional drawing of the supersonic laser-vaporization nozzle used in the discovery of fullerenes

32





## Icosahedral Fulleren $C_{540}$



## Fullerenlerin özellikleri

- Hiçbir element karbon kadar mükemmel özelliklere sahip değildir.
- Buckyballs nispeten ucuz ve heryerdedir !
- Fulleren molekülünde her karbon atomu diğer 3 karbon atomuna bağlanır (onlar dörtlü bağ için en uygun olanıdır)
- Simetrik şekillidir.
- Yüksek yüzey alanına sahiptir

35

- Fullerenlerde 12 beşgen halkalar kapalı kafes etkisi için gerekli ve yeterlidir.
- Karbon atomunu içeren fullerenler 12 beşgen halka ve hegzagonal halkaların bir kombinasyonu ile düzenlenmiştir.
- Kimyasal formülü  $C_{20+2n}$
- Fulleren kafesler yaklaşık 7-15 Å çapındadır.
- Yüksek sıcaklık (500 C) ve basınca dayanır.

36

## Fulleritler

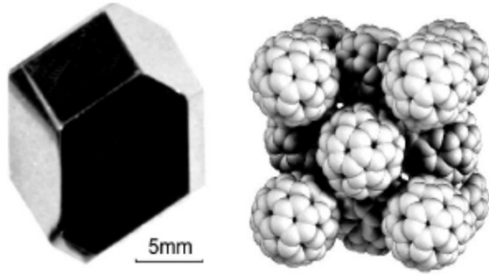


Figure 3. Pure fullerene crystal (left), and the illustration of the crystal structure of the solid (right). (The single crystal was grown by H Berger, EPFL, Lausanne; the structural model is by J W Lauber, SUNY, Stony Brock.)

- Birçok uygulama alanına sahiptir
  - Askeri
  - Tıp
  - Nanoteknoloji
  - Elektronik
  - Malzeme

38

## DENOMINATIONS

0 D

Nanotaneçikler  
Fullerenler

1 D

Nanotüpler  
Nanoçubuklar  
Nanofiberler  
Nanoteller

2 D

Nanolevhalar

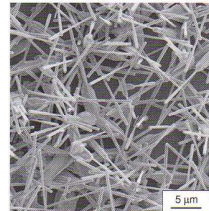
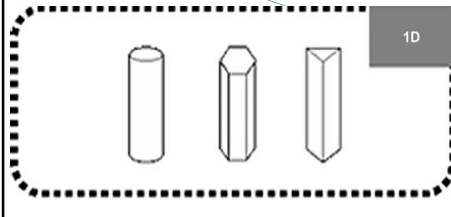


Figure 10.1 Secondary electron micrograph of ZnO nanorods [1]. These nanorods have lengths of about 15 µm, and diameters ranging from 120 to 140 nm. At one end, most of the nanorods show a bulge, which is typical of synthesis via a gas-phase route. (Reproduced with permission from [1], Copyright: Russian Academy of Sciences 2006.)

## 1-D nanoyapılar

- Whiskers
- Fiberler
- Nanoçubuklar
- Nanoteller
- Nanotüpler
- Whiskers ve nanoçubuklar genellikle fiber ve çubuklardan daha kısa olduğu düşünülür

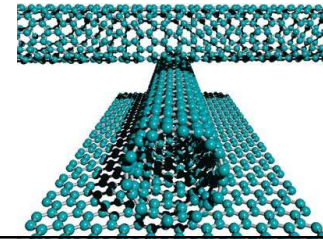
## Karbon nano tüpler (CNT)

- Karbon nanotüpler önemli elektronik ve mekanik özelliklere sahip nano yapılardır. Nanotüpler ilk olarak **tek boyutlu** kuantum teller için prototip olarak düşünüldüğünden çok büyük bir ilgi çaktı.
- Diğer kullanışlı özelliklerin keşfedilmesiyle ; özellikle dayanıklılığı, potansiyel kullanım alanlarını çoğalttı.
- Örneğin, karbon nanotüpler nanometrik boyutlardaki elektronik devrelerde ya da kuvvetlendirilmiş polimer malzemelerde kullanılabilir.

41

## Karbon nano tüpler

- Tek-boyutlu nanotüpler temel silindirik yapı gibi düşünülebilir ve bu da çok-katmanlı nanotüplerin yapı taşlarını oluşturur. Birçok teorik çalışma ile tek- boyutlu nanotüplerin özellikleri tahmin edilmeye çalışılmaktadır.



42

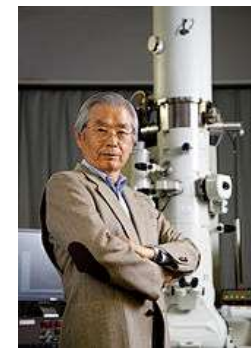
## İlk Nanotüp

- Nanometrik boyutlardaki ilk karbon teli , 1970'lerde Fransa da Orleans Üniversitesinde doktora tez çalışmasının bir bölümü olarak , **Morinobu Endo** tarafından hazırlanmıştır.
- Buhar-Geliştirme tekniğiyle karbon fiberlerin çapı 7 nm civarında geliştirilmiştir.
- Ancak önce bu tellerin nanotüp olduğunun farkına varılmamış ve sistemli bir şekilde çalışılmamıştır.

43

## Karbon nano tüpler

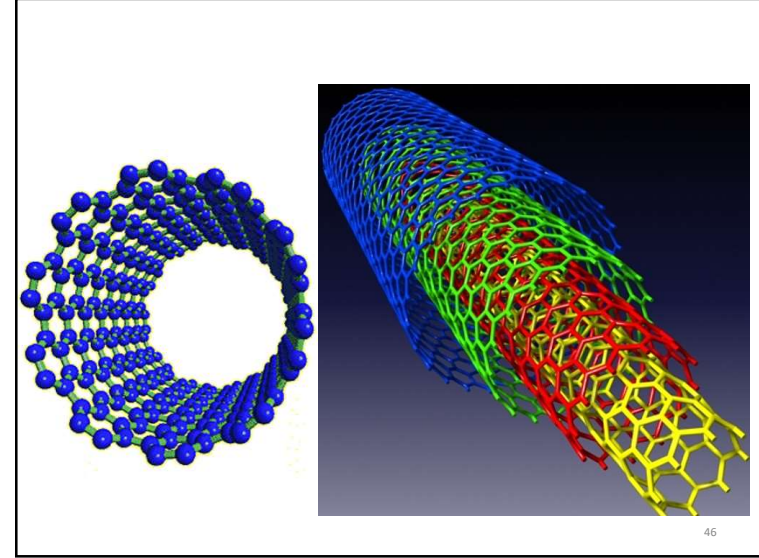
- 1991 yılında, Tsukuba Laboratuvarından **Sumio İijima**, yüksek çözünürlü "Geçirimli Elektron Mikroskopunu" (TEM) kullanarak karbon nanotüpleri gözlemleyince, nanotüpler konusundaki araştırmalar yoğun bir şekilde başlamıştır.



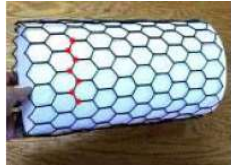
44

- Temel olarak
  - tek duvarlı karbon nanotüpler (singlewalled carbon nanotubes- SWCNT)
  - çok duvarlı karbon nanotüpler (Multi walled carbon nanotubes- MWCNT) olmak üzere iki çeşittir.
- Nanotüplerin çapları sadece birkaç nanometre olduğu için (insan saçının yaklaşık 50.000’de biri) çaplarının büyüklüklerine göre sınıflandırılırlar.
- Tek duvarlı karbon nanotüpler tek bir grafit yüzeyinin yuvarlanarak silindir şekli almasıyla oluşur.
- Çok duvarlı karbon nanotüpler ise bu silindirlerin iç sıralanmasıyla oluşur

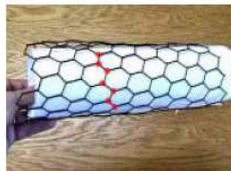
45



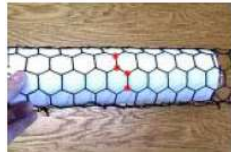
46



- Armchair structure



- Zigzag structure



- Chiral structure

47

## Karbon Nanotüplerin Sentezleme Yöntemleri

- Karbon nanotüpleri genel olarak
  - ark buharlaşma tekniği (arc discharge),
  - lazer aşındırma (laser ablation)ve
  - karbon buhar birikimi (CVD)
- olmak üzere üç ayrı metotla üretilmektedir.

48

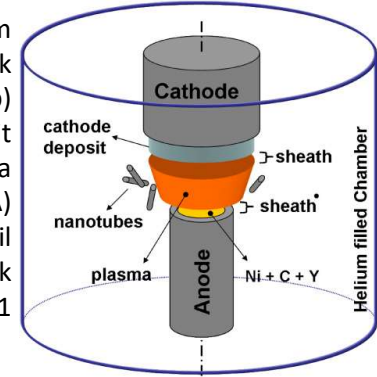
## ark buharlaşma tekniği

- Ark buharlaşma tekniği,
  - ilk keşfedilen,
  - laboratuvar imkanlarında kolayca yapılabilecek ve
  - en geniş kullanım alanı bulan metot olmasına rağmen,
- diğer metotlarla karşılaştırıldığında bu metotta daha az saflıkta yapılar oluşur ve ürün nanotüplerden Fe, Ni, Co gibi katalitik metallerin ayrılmasını gerektirir.

49

## ark buharlaşma tekniği

- Bu metotta C60 üretim yönteminden farklı olarak soygaz (helyum, argon vb) ortamında grafit elektrotları yüksek arklama (örneğin 20V, 50-100 A) sırasında temas halinde değil birbirine değmeyecek kadar yakın (yaklaşık 1 mm) tutulur



50

## ark buharlaşma tekniği

- Katalizör olarak metal parçacıkları (ağırlıkça % 1) eklenebilir.
- Uygulanan akım iki elektrot arasında yüksek sıcaklıkta bir akışa yol açarak anottan buharlaşan karbonun bir kısmının katotta silindirik olarak tekrar yoğunlaştırır.
- Bu silindirik tortunun merkezinde hem nanotüpler hem de nanoparçacıklar oluşur.

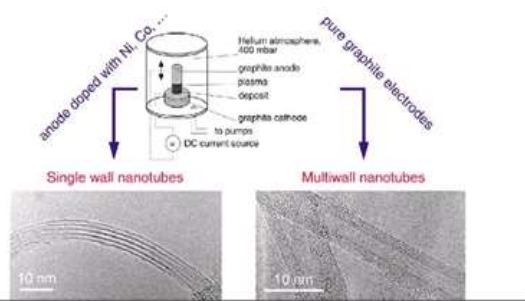
51

## ark buharlaşma tekniği

- Bu metotta eğer anot metal katalizörleri (Fe, Co, Ni vb) ile katkılanırsa 1.2- 2.4 nm çapında tek duvarlı karbon nanotüpleri (SWCNT) elde edilebilir.
- Eğer her iki elektrot da grafit ise ürünün MWCNT olması beklenir.
- Ancak bu metotta fullerenler, amorf karbon ve grafit tabakaları gibi yan ürünler de gözlenir.

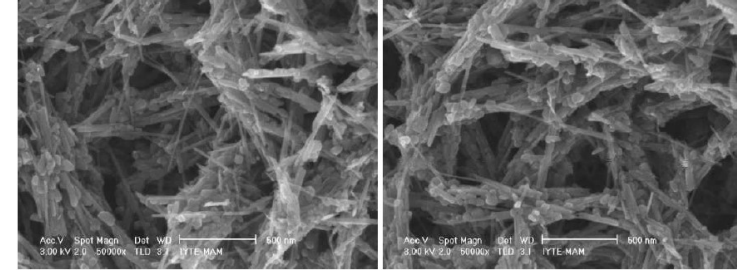
52

## ark buharlaşma tekniği



- MWCNT/SWCNT
- Kesikli proses
- Nispeten ucuz

53



- Ark boşaltım yöntemi ile üretilen karbon nanofiberler

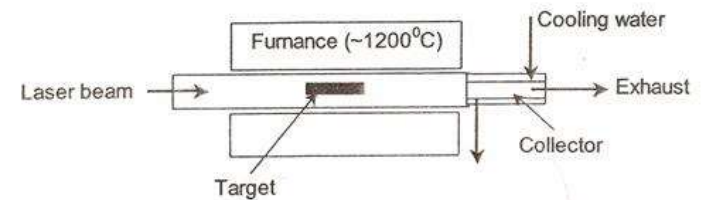
54

## Lazer aşındırma yöntemi

- Bu teknikte farklı gaz atmosferlerinde, yüksek sıcaklık fırınında (1200 °C) kuartz tüp içerisindeki grafit ve metal katalizör parçacıkları üzerine lazer sinyali gönderilir ve buharlaştırılır.
- Buharlaştırılan maddeler soğudukça küçük karbon molekülleri ve atomları daha büyük kümeler oluşturmak üzere yoğunlaşırken bu esnada katalizör daha yavaş yoğunlaşır.

55

## Lazer aşındırma yöntemi

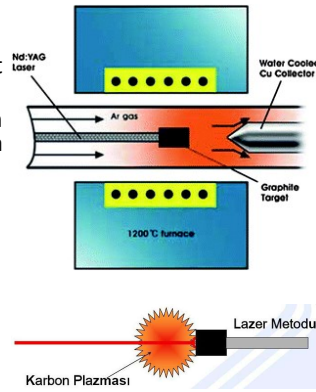


Schematic of laser ablation method

56

## Lazer aşındırma yöntemi

- % 90'a varan saflık
- Bu metotta da eger saf grafit elektrotlar kullanılırsa MWCNT'ler,
- Co, Ni, Fe, gibi katalizörler içeren grafit çubuklar kullanılırsa SWCNT'ler üretilmektedir.
- Katalizörlü/katalizörsüz
- Çok kuvvetli lazer kullanımı
- Nispeten pahalı



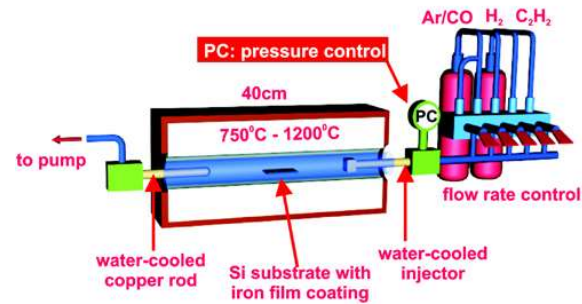
57

## CVD

- Bu metotta gaz fazında bir karbon ile gaz haldeki karbon molekülüne enerjinin geçmesi için bir enerji kaynağı (plazma veya dirençle ısıtılmış bir bobin) kullanılır.
- En çok kullanılan gaz kaynakları
  - metan,
  - etan,
  - karbon monoksit ve
  - asetilendir.

58

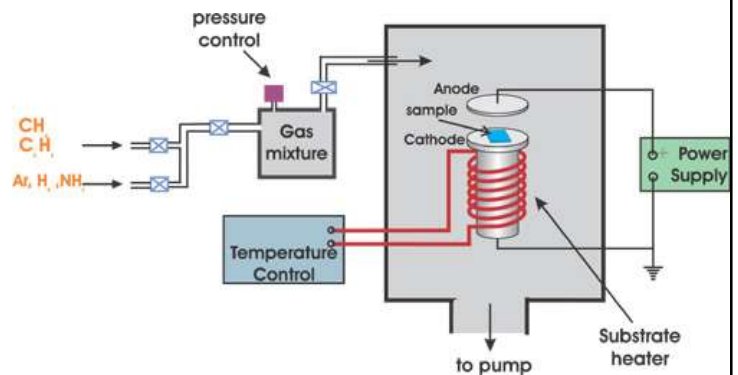
## CVD



- Termal CVD

59

## CVD

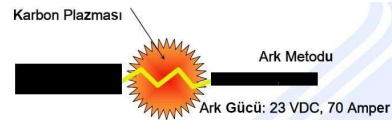


- Plazma CVD

60

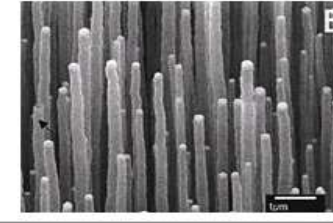
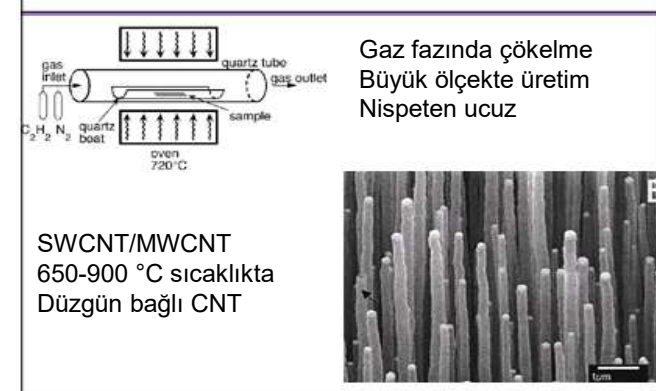
## CVD

- Enerji kaynağı reaksiyona girecek atomik karbonu oluşturmak amacı ile kullanılır. İki aşamadan oluşan bu yöntemde öncelikle katalizör yüzeyi hazırlanır.
- Gaz fazındaki karbon Ni, Fe veya Co gibi bir katalizörle kaplanmış ve ısıtılmış olan altlığa doğru hareket eder. İkinci aşamada nanotüpler kimyasal olarak (genellikle amonyak ile) veya ısı tavlama ile aşındırılmış yüzeyde kümeler oluşturularak elde edilir.

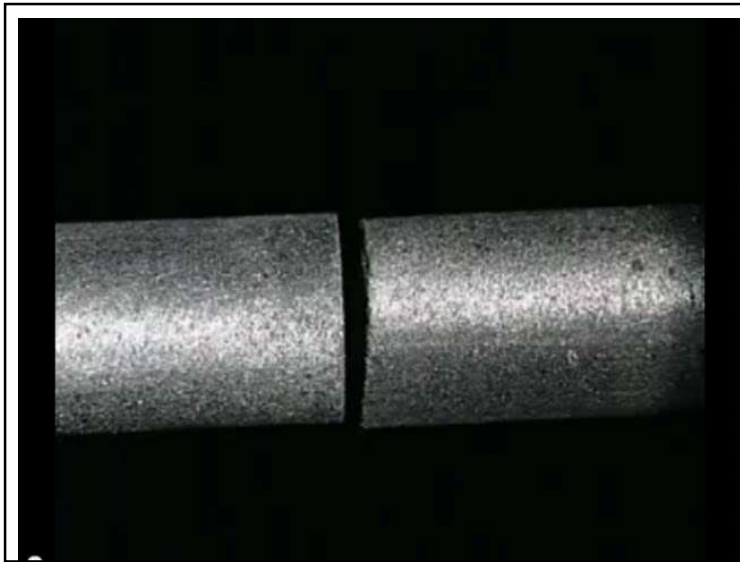


61

## CVD



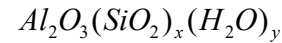
62



### Tek boyutlu kristaller

Nanotüpler, sadece tek boyutta kristalize olan seçilen bileşiklerle üretilebilir.

örneğin alüminasilikatlar



$$1.3 < x < 2, 2.5 < y < 3$$

2-5 nm çaplı tüpler olarak kristalize olur

Buradaki Al, Fe, Mg, Mn ile yer değiştirebilir

Renk ve çap etkilenir

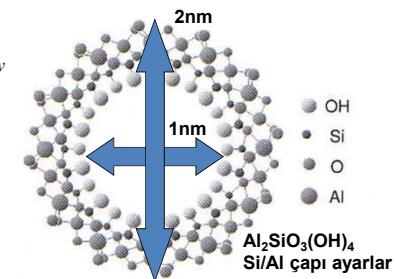
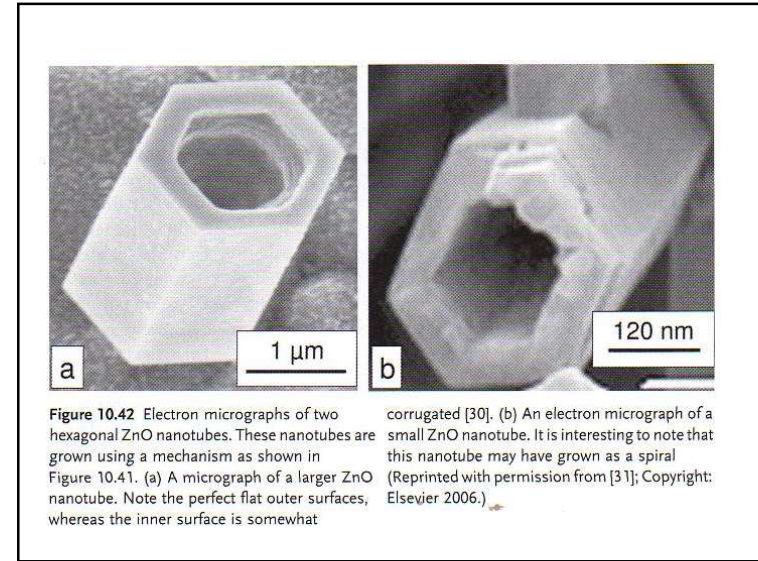
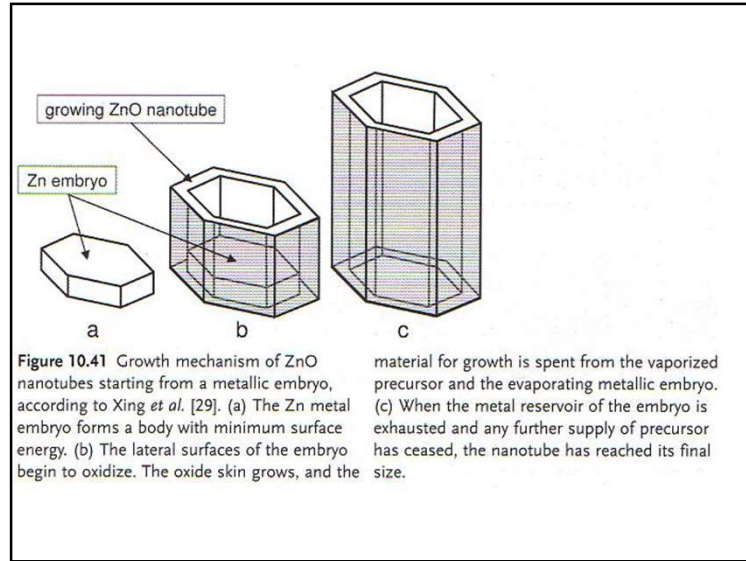


Figure 10.9 The arrangement of ions in imogolite [5]. It is possible to attach organic compounds at the outer layer consisting of oxygen ions. The tube diameter can be adjusted by altering the aluminum : silicon ratio. (Reprinted with permission from [5], Copyright: The Korean Chemical Society 2006.)





## Nanotüplerin Özellikleri

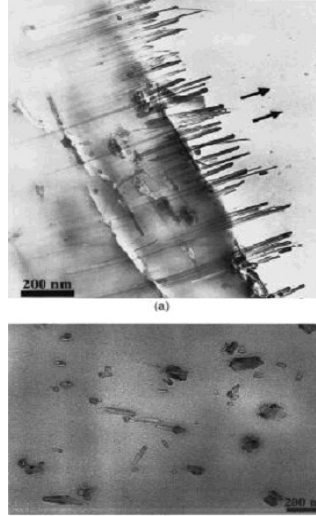
- Mekanik Özellikler
- Elektriksel Özellikler
- Optik Özellikler
- Kimyasal Özellikler

## Mekanik Özellikleri

- ◆ Elmas kadar yüksek mukavemetlidirler
- ◆ Çok yüksek Elastik Modül : 1.0-1.4 TPa arasında
- ◆ Maksimum çekme mukavemeti 30 GPa a yakın (çelikte karşılaştırıldığında 100 kat yüksek)
- ◆ Yoğunluk çeliğin 1/6 sı
- ◆ 3000°C ye kadar kararlı

Polimer ve metallerin takviye edilmesinde CNT lerin kullanılması gündemde. Deneme çalışmaları devam etmekte.

Şekil. MMK malzemelerde CNT etrafında dislokasyon birikimi.



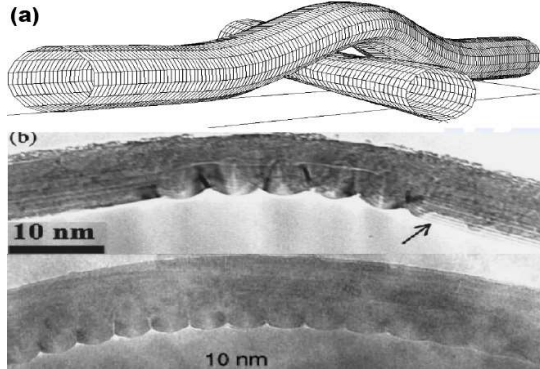
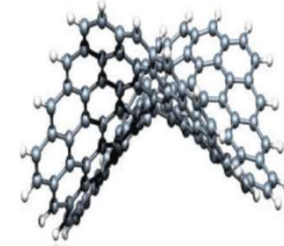
C hegzagonal kristal yapıdadır. Bazal düzlemlerde teorik elastik modül = 910 GPa.

CNT ler 1.0-1.4 Tpa CNT neden teorik C modülünden yüksek?

CNT lerin eğilme ve bükülmesi ile C-C bağ mukavemeti artar ve modül de artar.

- Çok yüksek kırılma tokluğu
- Esneyebilme çok yüksek, Eğme ve şekil verme mümkün

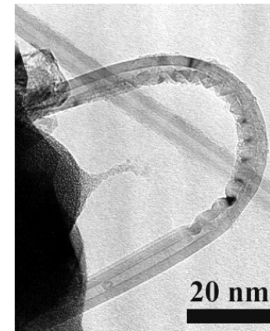
Şekil. Esnetilmiş bir graphene (şematik)



Şekil. C nanotüplerin bükülmesi

a) Model

b) Yüksek ayırım güçlü TEM fotoğrafı



Bükülme ile Elastik modül artar. Elmas kadar yüksek elastik modüllü ve çelikten 1000 kat tok malzeme ortaya çıkar.

Malzeme	Young Modülü (GPa)	Çekme Gerilmesi (GPa)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
Tek Katmanlı (SWCNTs)	1054	150	
Çok Katmanlı (MMCNTs)	1200	150	2.6
Çelik	208	0.4	7.8
Epoksi	3.5	0.005	1.25
Tahta	16	0.008	0.6

Karbon nanotüplerin elastik modülü, çekme mukavemeti ve yoğunluk değerleri ve diğer malzemelerle karşılaştırılması.

### Elektriksel Özellikler

Hem yarıiletken hem metalik iletkendirler  
İletkenlik 1 Milyar Amper/m<sup>2</sup> olabilir (Bakır = 1milyonAmper/m<sup>2</sup>)

### Optik Özellikler

Optik olabilirler ancak Chiral nanotüpler çok uzun iseler optiklik ortadan kalkar

### Kimyasal Özellikler

- Kimyasal olarak inerttirler
- Graphene levhalardan daha reaktiftirler.

### CNT lerin Uygulamaları

- **Enerji Depolama**
- Hidrojen depolama, Lityum iyon pillerde elektrot, Elektrokimyasal Süperkapasitörler
- **Elektronik**
- Magnetik alan yayma cihazları, Transistörler
- **Nano-Cihazlar**
- Nano-proplar, Nano-sensörler, Nano-yatak ve dişliler

## Nanoteller (nanowires)

- Nanoteller en genel haliyle çapı nanometre mertebesinde olan tel olarak tanımlanabilir.
- Bu skalada kuantum mekaniksel etkiler önemli olduğu için teller, kuantum teller olarak da bilinirler.
- Nanoteller;
- 1- Her tür üniform bileşik şeklinde sentezlenebilirler.
- 2- p ve n tip katkılanma yapılarak aktif aygıt uygulamasında kullanılabilirler.
- 3- Eksensel ve radyal heteroyapılar şeklinde üretilebilirler.

77

## nanoteller

Üretimi için farklı teknikler 4 kategoride sınıflandırılabilir:

- **Kendiliğinden büyüme:**
  - Buharlaşma yoğunlaşma
  - Çözünme yoğunlaşma
  - Buhar-Sıvı-Katı büyüme (Vapor-Liquid-Solid VLS)
  - Yeniden kristallenme
- **Şablon tabanlı sentez:**
  - Elektrokimyasal çökeltme
  - Elektroforetik çökeltme
  - Kolloid dispersiyonu, ergime
  - Kimyasal reaksiyonla dönüşüm
- **Electrooğırme**
- **Lithofari** (*top-down*)

78

## nanoteller

### Nanotellerin Avantajları :

- Nanoteller sentez sırasında kontrol edilebilir,
- Kimyasal bileşim,
- çap,
- boy,
- katkılandırma/elektronik özellikler

79

## nanoteller

### • En genel uygulamaları:

- Naoelektronikler için bağlantılar
- Magnetik cihazlar
- Kimyasal ve biyolojik sensörler
- Biyolojik etiketler

80

## Kendiliğinden büyüme

### Genel Fikir:

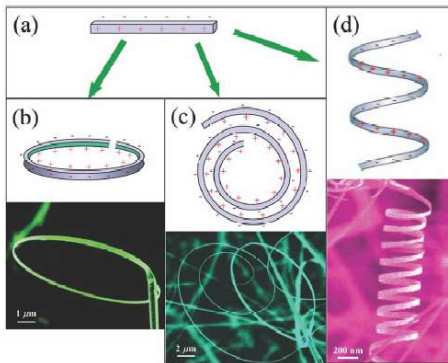
- Anizotropik büyüme gereklidir
- Tek bir yönde kristal büyüme ilerler
- Tekdüze boyutlu nanoteller

81

### Kendiliğinden büyüme Buharlaştırma yoğunlaşma

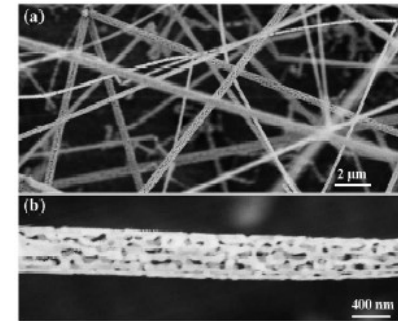
- VS (vapor-solid) tekniği diye de bilinir.
- Bu yöntemle büyütülen nanotel ve nanoçubuklar genellikle çok az hatalı tek kristallerdir.
- Nanotel ve nanoçubukların oluşumu anizotropik büyüme nedeniyle.
- Genel fikir bir kristalde farklı yönler, farklı büyüme oranlarına sahiptir.
- Bu yöntemde nanotelin büyüme yönünü kontrol yoktur.

### Kendiliğinden büyüme Buharlaştırma yoğunlaşma



(Picture from: "Nanostructures of zinc oxide," by Zhon Lin Wang, [http://www.materialstoday.com/pdfs\\_7\\_6zhang.pdf](http://www.materialstoday.com/pdfs_7_6zhang.pdf))

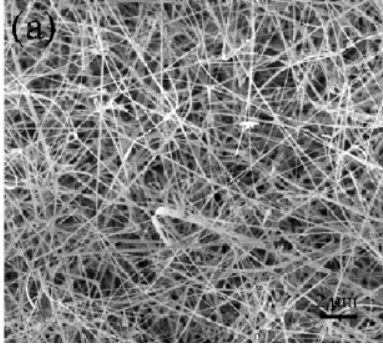
### Kendiliğinden büyüme Buharlaştırma yoğunlaşma



*Mesoporous, single-crystal ZnO nanowires.*

(Picture from: "Nanostructures of zinc oxide," by Zhon Lin Wang, [http://www.materialstoday.com/pdfs\\_7\\_6zhang.pdf](http://www.materialstoday.com/pdfs_7_6zhang.pdf))

Kendiliğinden büyüme  
Buharlaştırma yoğunlaşma



Picture : Measuring the Work Function at a Nanobelt Tip and at a Nanoparticle surface, [http://www.nanoscience.gatech.edu/~zwang/paper/2003/03\\_NL\\_2.pdf](http://www.nanoscience.gatech.edu/~zwang/paper/2003/03_NL_2.pdf)

Kendiliğinden büyüme  
Buharlaştırma yoğunlaşma



*Ultra-narrow ZnO nanobelts.*

(Picture from: "Nanostructures of zinc oxide," by Zhon Lin Wang, [http://www.materialstoday.com/pdfs/\\_6zhang.pdf](http://www.materialstoday.com/pdfs/_6zhang.pdf))

Kendiliğinden büyüme,  
Çözünme yoğunlaşma

- Buharlaştırma yoğunlaşma yönteminden farklıdır
- Büyüme türleri ilk olarak bir çözücü veya çözeltide çözülür, ve sonra çözücü veya çözeltiye difüze olur ve nanoçubuk yada nanotel büyümesiyle sonuçlanarak yüzey üzerinde birikir.
- Bu metoddaki nanoteller uzunlukları  $< 500$  nm ve çapları  $\sim 60$  nm'dir.

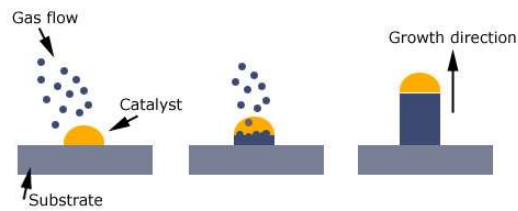
Kendiliğinden büyüme,  
Buhar-Sıvı-Katı Büyüme (VLS)

**Genel Fikir:**

VLS mekanizması ile nano malzeme üretimi üç aşamadan oluşmaktadır

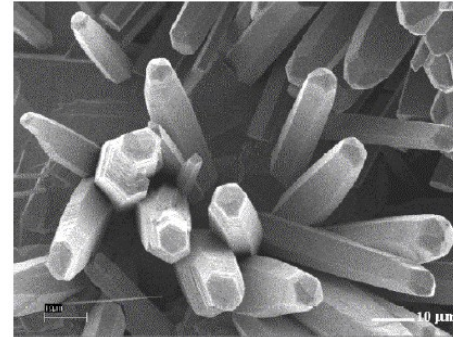
- 1. Çekirdeklenme
- 2. Çökeltme
- 3. Büyüme
- VLS mekanizması, yatay bir tüp fırın içinde gerçekleşmektedir. Büyütme sistemi; yatay tüp fırının yanı sıra kuartz veya alumina tüp ve örnek taşıyıcı kayık ile vakum sistemi (mekanik pompa), taşıyıcı gaz ve sıcaklık kontrol ünitesinden oluşmaktadır.

Kendiliğinden büyüme,  
Buhar-Sıvı-Katı Büyüme (VLS)



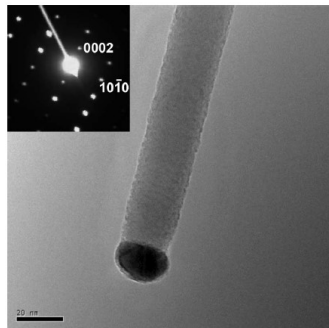
Katalizör damlalarında büyüme türleri tek boyutlu büyüme halinde sonuçlanarak büyüme yüzeyine yeterince birikir

Kendiliğinden büyüme,  
Buhar-Sıvı-Katı Büyüme (VLS)



Picture : "A Non-Traditional Vapor-Liquid-Solid Method for Bulk Synthesis of Semiconductor Nanowires," Shashank Sharma, and Mahendra K. Sunkara, [http://www.cvd.louisville.edu/Publications/recentpublications/proceedings\\_mrs\\_fall2001.pdf](http://www.cvd.louisville.edu/Publications/recentpublications/proceedings_mrs_fall2001.pdf)

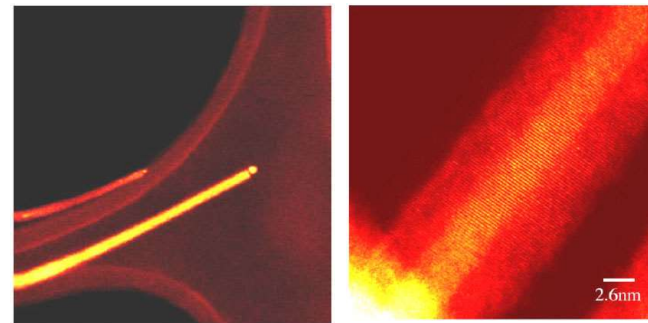
Kendiliğinden büyüme,  
Buhar-Sıvı-Katı Büyüme (VLS)



TEM and selected area diffraction image of a single crystal ZnO nanorod. (~20 nm width).

Pictures : "ZnO nanowire growth and devices," Y.W. Heo, D.P. Norton, et al., Materials Science and Engineering R 47 (2004) 1-47

Kendiliğinden büyüme,  
Buhar-Sıvı-Katı Büyüme (VLS)



Z-contrast scanning transmission electron microscopy image of a (Zn,Mg)O nanorod with a Ag catalyst particle at the rod tip.

Pictures : "ZnO nanowire growth and devices," Y.W. Heo, D.P. Norton, et al., Materials Science and Engineering R 47 (2004) 1-47

### Şablon Tabanlı Sentez

#### Genel Fikir:

- Bu çok genel bir metoddur
- Polimer, metal, yarıiletken ve oksitlerin nanoçubuk, nanotel ve nanotüplerin üretiminde kullanılır.
- Nano boyutlu kanalları olan bazı gözenekli membranlar nanotellerin büyümesinde şablon olarak kullanılır
- 10 nm'den 100 nm'ye değişen gözenek boyutları elde edilebilir

### Şablon Tabanlı Sentez

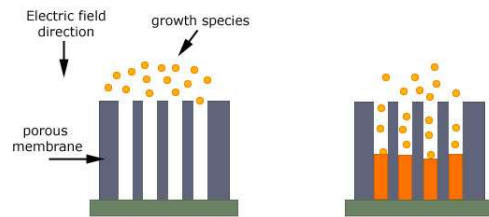
#### • Elektrokimyasal Çökeltme

- **Negatif şablon**
- **Pozitif şablon**

- Bu kendi kendine ilerleyen bir süreçtir
- Bu metod bir elektrot üzerine katı madde birikmesi olarak sonuçlanan elektroliz olarak düşünülebilir
- Sadece elektriksel olarak iletken malzemelere uygulanabilir: metaller, alaşımlar, yarıiletkenler ve elektriksel iletken polimerler

### Şablon Tabanlı Sentez, Elektrokimyasal Çökeltme

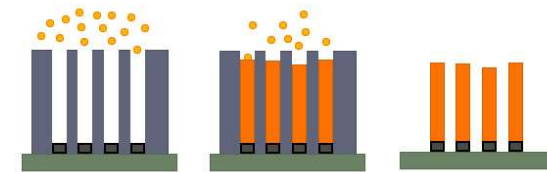
#### Negatif Şablon



- Nanotellerin çapları gözeneklerin geometrik sabitleri yardımıyla belirlenir
- Uygun şablonların üretimi açıkçası kritik bir aşamadır

### Şablon Tabanlı Sentez, Elektrokimyasal Çökeltme

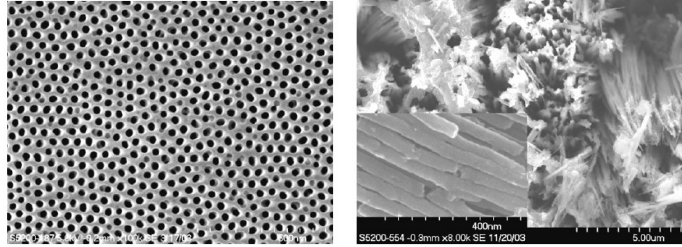
#### Negatif Şablon



- Kendi başına durabilen nanotellere sahip olmak için şablonun uzaklaştırılması gerekir. Bunun için şablon uygun bir çözücünde çözülür



Şablon Tabanlı Sentez,  
Elektrokimyasal Çökeltme



Gözenekli bir şablon

Nanotel dizi

Şablon Tabanlı Sentez,  
Elektrokimyasal Çökeltme

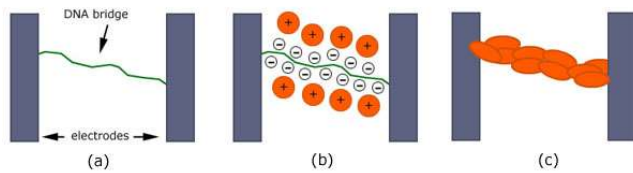
**Positif Şablon Metodu**

- Çubuk gibi nanoyapılar kullanılır. Örneğin DNA ve CNT şablonlar.
- Nanoteller şablon dışındaki yüzeyde oluşur
- Nanotellerin boyutları şablonun boyutuyla sınırlanamaz ve şablon üzerine biriken maddenin miktarıyla ayarlanarak kontrol edilebilir
- Birikmeden sonra şablon uzaklaşır

Şablon Tabanlı Sentez,  
Elektrokimyasal Çökeltme

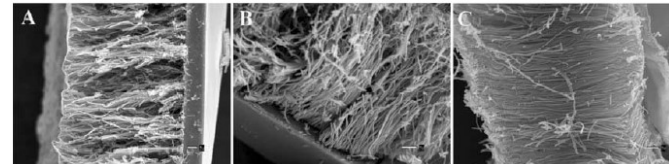
**DNA bazlı şablon:**

- İki elektrik kontağı arasında DNA bağlanır
- Bazı iyonları içeren çözeltiye maruz bırakılır
- İyonlar DNA'ya bağlanır ve sonra DNA zinciri boyunca bazı nanotaneçikler oluşur



Şablon Tabanlı Sentez,  
Elektrokimyasal Çökeltme

Elektrokimyasal birikmeden farklıdır  
**Elektriksel iletken olmak zorunda değildir**  
Özellikle: SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vd.



**Diameters: (A) 180 nm, (B) 90 nm, (C) 45 nm**

Picture: "A study on the growth of TiO<sub>2</sub> nanorods using sol electrophoresis," S. J. LIMMER, T. P. CHOU, G. Z. CAO, University of Washington, <http://faculty.washington.edu/gzcao/publications/papers/31.pdf>

### ***Nanolifler***

- Nanolifler : Çapları 0,1 mikrondan daha az olan lifler için kullanılan terimdir. Tipik nanoliflerin çapları 50 ila 300 nanometre arasındadır.
- Nanoliflerin son ürüne kazandıracığı bazı özellikler aşağıda belirtilmiştir.
- Birim kütlede elde edilen yüzey alanında artış
- Filtrelemede yüksek performans
- Su geçirmezlik, leke tutmazlık, kırışmazlık gibi kumaş performans özelliklerinde yüksek derecede artış

### ***Nanolif üretim yöntemleri***

- Fibrilasyon ile nanolif üretimi,
- Meltblown tekniğı ile nanolif üretimi,
- Bikomponent nanolif üretimi,
- Elektro üretim (elektrospinning) (elektroeğirme) yöntemiyle nanolif üretimi

#### ***• Fibrilasyon ile Nanolif Üretimi***

- Nanolif üretiminde kullanılan bir yöntem olarak, selüloz gibi lineer hücresel yapıya sahip liflerin nano boyutlu daha ince lifçikler halinde fibrilasyonu işlemidir.
  - Çözünme,
  - jelleşme,
  - farklı çözücüler kullanılarak üretim,
  - dondurma ve
  - nano gözenekli köpük oluşturacak şekilde kurutmayı içerir.

#### ***• Meltblown Tekniğı ile Nanolif Üretimi***

Meltblown tekniğinde yüksek hızlı sıcak hava ile filamentler düzelerden fibrilli bir tülbent oluşturmak üzere çekim işlemine tabi tutulurlar. Bu işlemde genelde nonwoven kumaş üretmek için kullanılan yeni ve yaygın bir yöntemdir.

### Bikomponent Yöntemiyle Nanolif Üretimi

- Bikomponent lif, aynı lifi oluşturacak iki farklı polimerin aynı düze deliğinden akıtılarak elde edilmesi olarak tanımlanabilir.

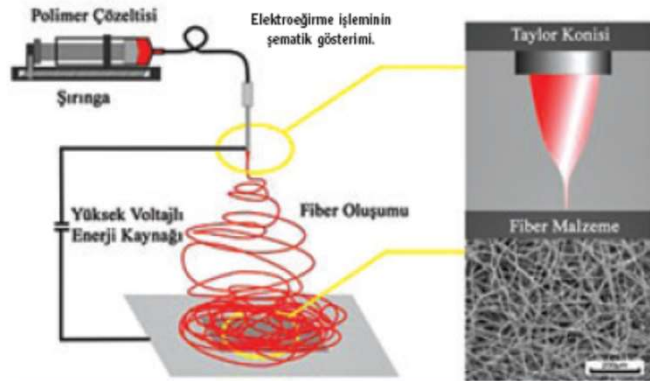
difümlü pasta



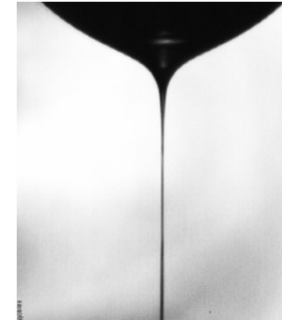
### Elektro Eğirme Yöntemi ile Nanolif Üretimi

- Elektro eğirme yöntemi, elektrik alan kuvvetleri yardımı ile polimerden lif oluşumunu sağlar ve bu yöntemde elde edilen liflerin çapları nanometre boyutundadır .
- Bu teknikte, polimer uygun bir çözücüde çözülür veya ısı ile eritildikten sonra bir ucu kapalı ve daralan, öbür ucunda küçük bir delik bulunan cam bir pipetin içine yerleştirilir . Daha sonra ise polimer çözeltisine/eriyiğine ve pipetin açık ucunun yakınındaki bir toplayıcı levhaya yüksek gerilim (50 kV'a kadar) uygulanır. Sonuç olarak toplayıcı levhada oluşan ağımsız yüzeyde çapları 30 nm'den 1 mikronun üzerindeki değerlere kadar değişen lifler bulunabilmektedir.

### ELEKTROSPİNNİNG DÜZENİĞİ

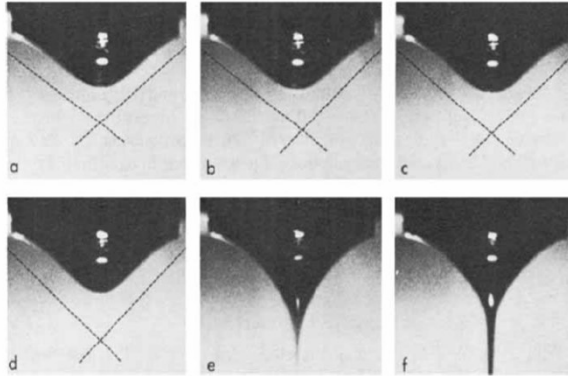


Besleyici üniteye bağlı olarak, besleyici ünitedeki iğnenin ucunda asılı durumda duran polimer damlası kritik bir voltaj değerine kadar, yüzey geriliminin uyguladığı kuvvetlerden dolayı, küresel bir biçimde bulunur.



Uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığında, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Bu noktada polimer damlası şekil değiştirerek koni biçimini alır. Bu koniye **Taylor konisi** denir.

### Voltaj Etkisiyle Taylor Koni ve Jet Oluşumu



### Elektroğırme İşlemine Etki Eden Parametreler

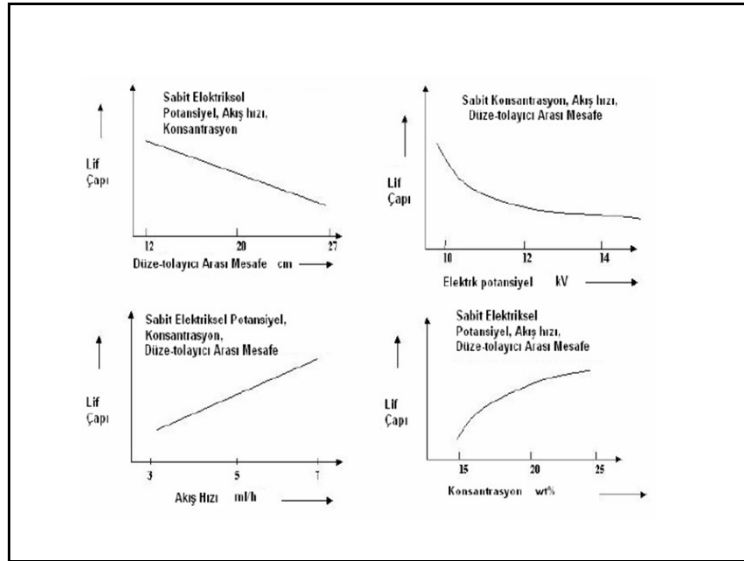
- Son ürünün morfolojisi ve yapısı elektrostatik kuvvetlerin ve çözelti parametrelerinin sinerjik etkisinden etkilenmektedir.
- Elektro üretim yöntemiyle çözülden veya eriyikten nanolif dönüşümüne birçok değişken etki etmektedir.
- Nanolif morfolojisinin, yapısının ve yüzey fonksiyonlarının kontrolünün kazanılması gerekir. Çeşitli polimer ve biyopolimerler için elektro üretim koşullarının belirlenme çalışmaları yapılmaktadır.

#### 1.Çözelti veya eriyik değişkenleri

- 1.1.Moleküler ağırlık ,
- 1.2.Moleküler ağırlık dağılımı,
- 1.3 Polimerin yapısı (linner, dallı, ağ),
- 1.4 Çözelti özellikleri,
- 1.4.1. Viskozite (çok yüksek viskozite elektrik akımından kaynaklanan polimer hareketini önler,bunun yanında lif oluşumu için viskozitenin belli değerleri aşması gerekmektedir.Aksi taktirde lif oluşumu yerine damla oluşumu meydana gelecektir. Düşük konsantrasyon yüzey geriliminden dolayı damlacıklar oluştururke, yüksek konsantrasyonlar ise yüksek viskoziteden dolayı lif oluşumunu engeller.)
- 1.4.2. İletkenlik (Çözelti iletkenliği fazla olan polimerlerde iyonların fazla olmasından dolayı yük taşıma kapasitesi artar ve bu da uygulanan elektrik alan ile daha fazla gerilime sebep olur.
- 1.4.3. Yüzey gerilimi(yeterince düşük olmalı)
- 1.4.4. Elastiklik,
- 1.4.5. pH

#### 2. İşlem değişkenleri

- 2.1. Kılcal boru ucundaki elektrik potansiyeli (uygulanan voltaj), Voltajın artmasıyla lif çapı belli bir noktaya kadar azalırken, o noktadan sonra voltajın artması daha fazla polimer beslenmesine neden olur. Taylor konisi iğnenin ucunda olma eğilimi gösterirken, artan voltaj değeri ile koni iğne içinde oluşmaya başlar ve daha fazla polimer çekilir. Öte yandan lif çapı artarken, elektroğırme hata olarak nitelendirilen, lifler üzerinde boncuklu yapı oluşmaya başlar
- 2.2. Kılcal boru içindeki hidrostatik basınç,
- 2.3. Akış hızı,
- 2.4. Toplama plakası ile düze arasındaki mesafe (mesafeyi artırarak damla yoğunluğu azalır, yüzey şeklinde değişikliğe neden olur.)
- 2.5. Toplama plakasının hareketi.



### 3. Çevresel değişkenler

#### 3.1. Sıcaklık

**3.1.1. Eriyik sıcaklığı** (sıcaklık arttıkça viskozitedeki azalmadan dolayı hem daha az gerilim uygulanma ihtiyacı ortaya çıkmakta ve aynı zamanda lif çapları azalmaktadır.)

**3.1.2. Çözelti sıcaklığı,**

**3.1.3. Çevre sıcaklığı,**

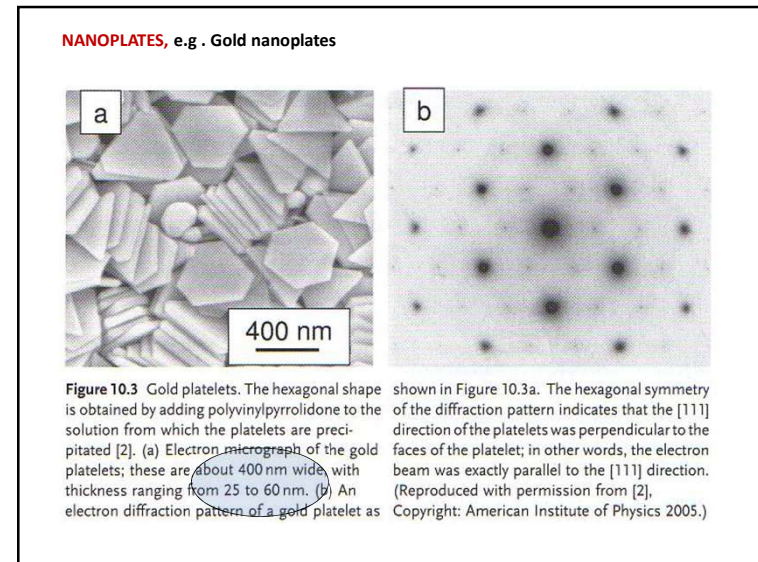
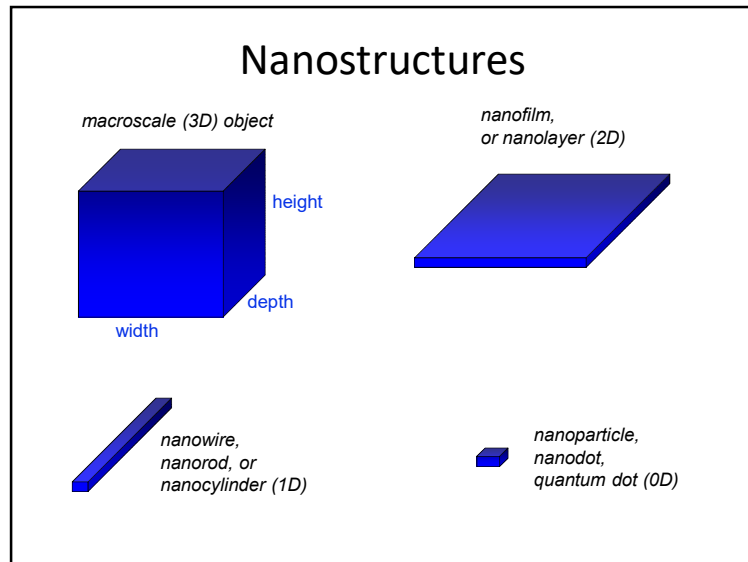
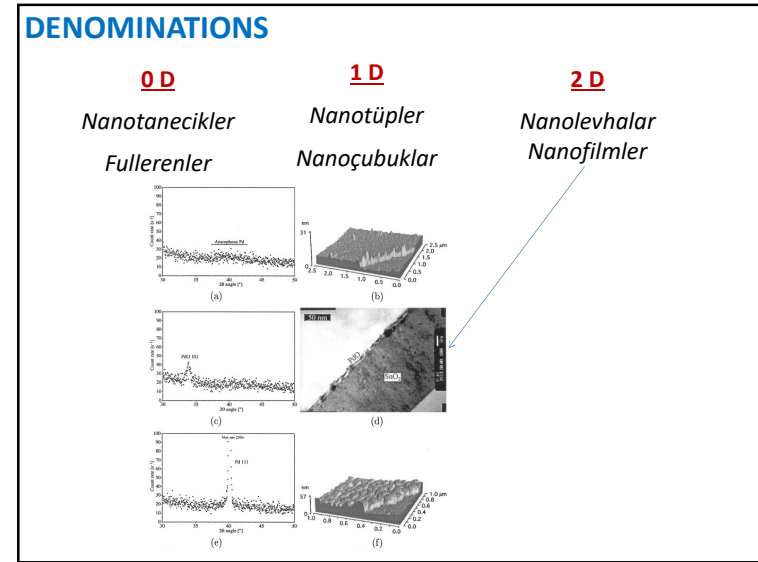
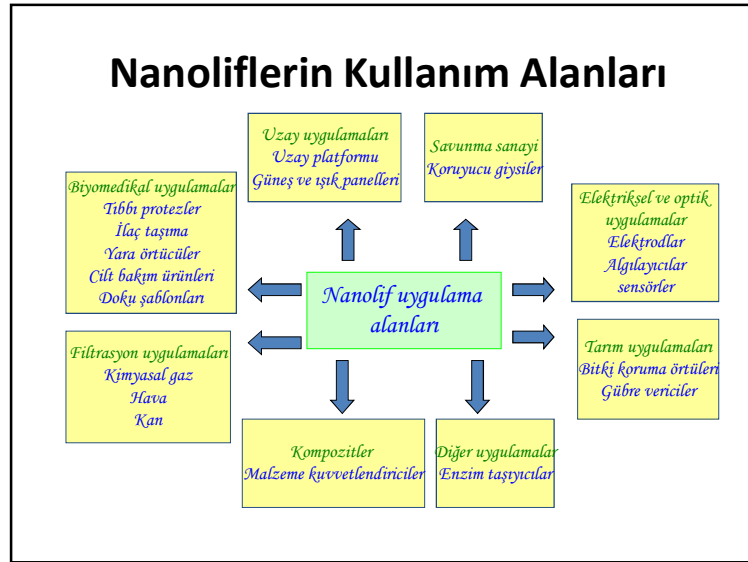
**3.2. Bağlı nem,** bağlı nemle lif çapı doğru orantılı olarak artar. lifin incilmesi için gerekli olan elektrik alan gücünün bağlı nem dolayısıyla azaldığı veya tam olarak yüzeye etki edememesidir .

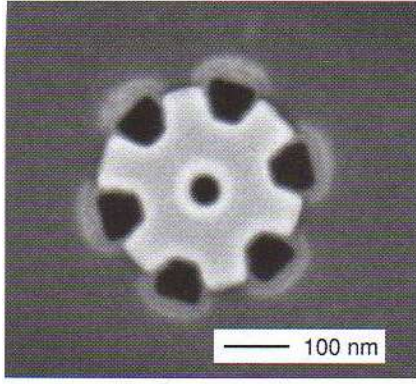
**3.3. Hava akış hızı,**

**3.4. Vakum** (vakum altında yapılan üretimde lif çapına etki tam olarak gözlenemezken liflerin toplayıcıya ulaştığında yeterli kurumanın sağlanmadığı gözlenmektedir.)

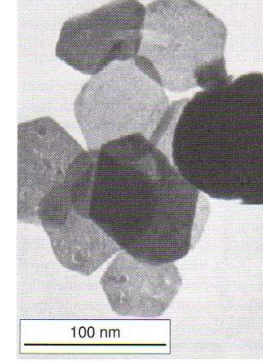
- Elektroğirme de ideal nanolifleri üretmek için üç önemli işlem gerçekleştirilebilmektedir.
- Birbirine uygun ve kontrol edilebilir lif çapları,
- Lif yüzeyinde oluşacak hatasız yapı ya da kontrol edilebilir hata,
- Monofilament biçiminde nanolif toplanabilmeli.
- Elektroğirme işleminde en önemli konu lifin çapının gerçekten nanometre seviyelerinde olmasıdır.







**Figure 10.4** A nanometer-sized gearwheel made from a gold platelet as shown in Figure 10.3a [2]. This gearwheel has a diameter of 300 nm, and was produced using electron lithography. (Reproduced with permission from [2], Copyright: American Institute of Physics 2005.)



**Figure 10.5** Electron micrograph of hexagonal  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  platelets. Copper ferrite crystallizes in the cubic spinel structure; the hexagonal shape, deviating from the expected cubic form, is obtained by adding surfactants to the solution from which the ferrite is precipitated. (Reprinted with permission from [3], Copyright: Elsevier 2005.)

## Film Örneği

Tek tabakalı bir **NANOFİLM** (moleküllerin tek tabakası)

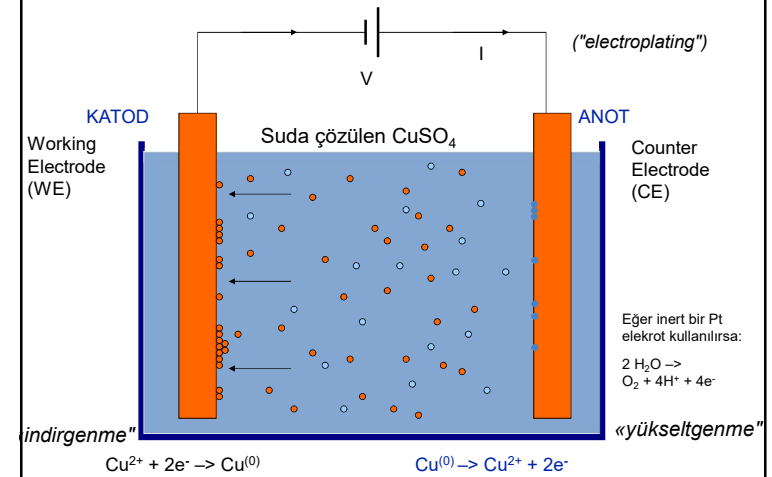


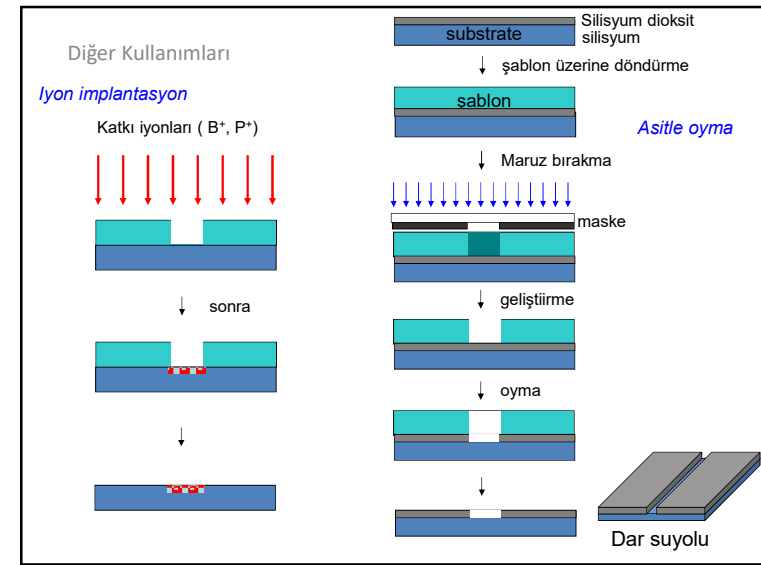
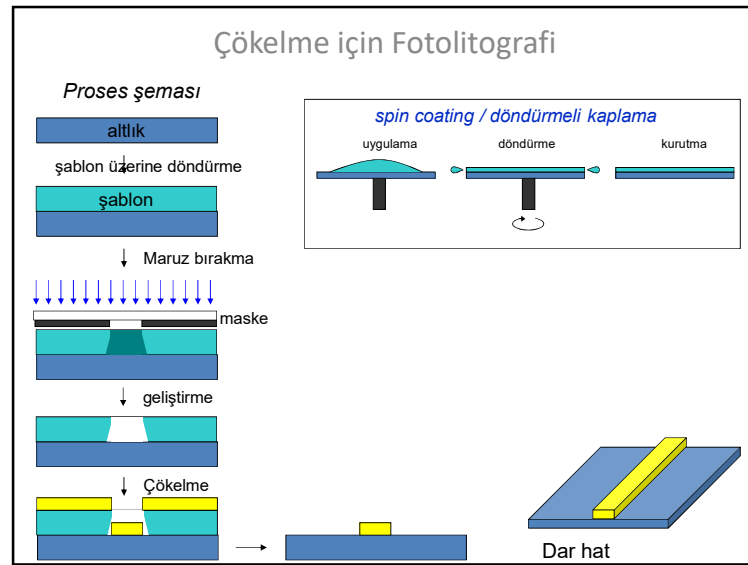
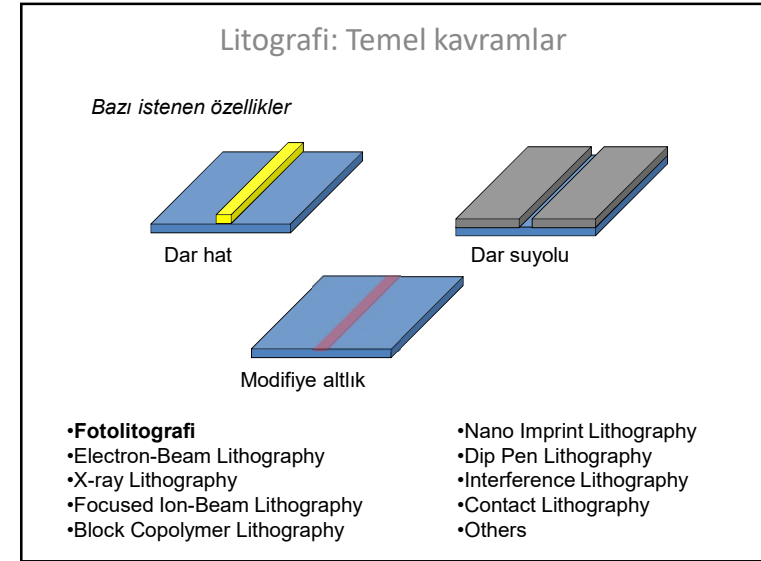
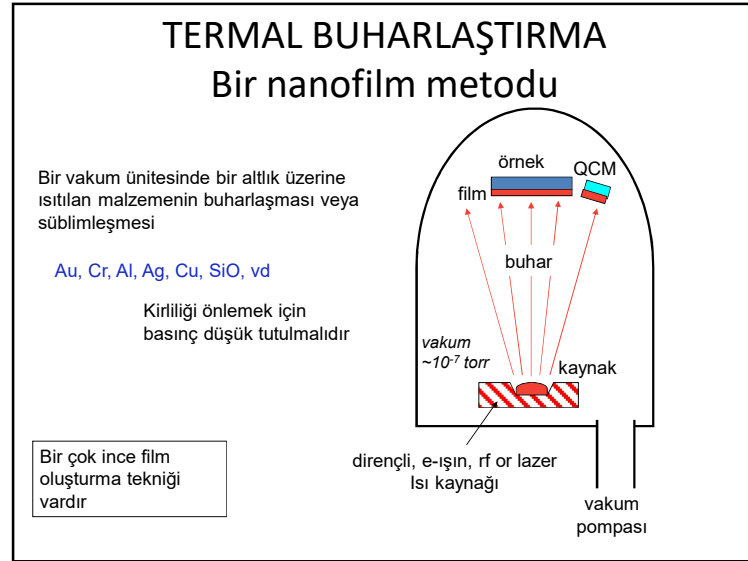
~1 nm kalınlık



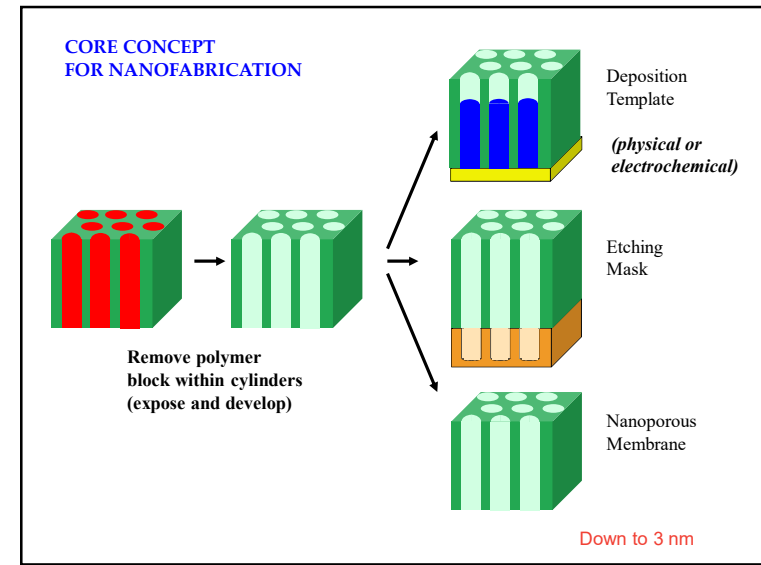
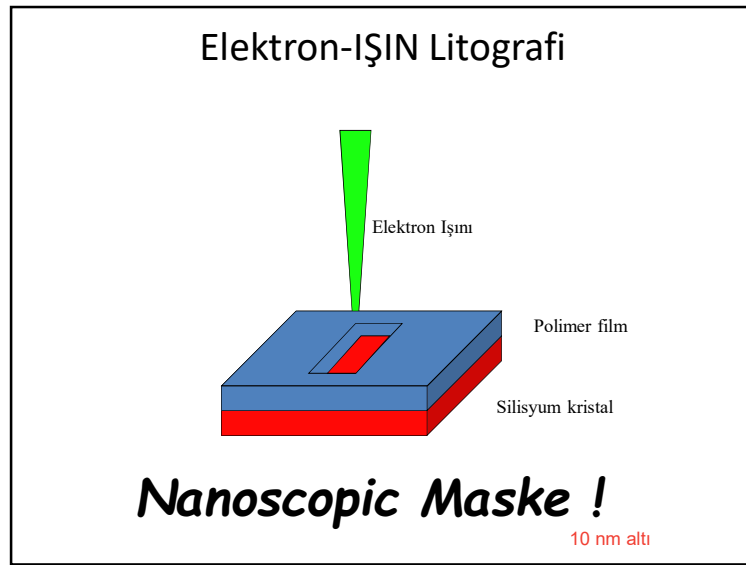
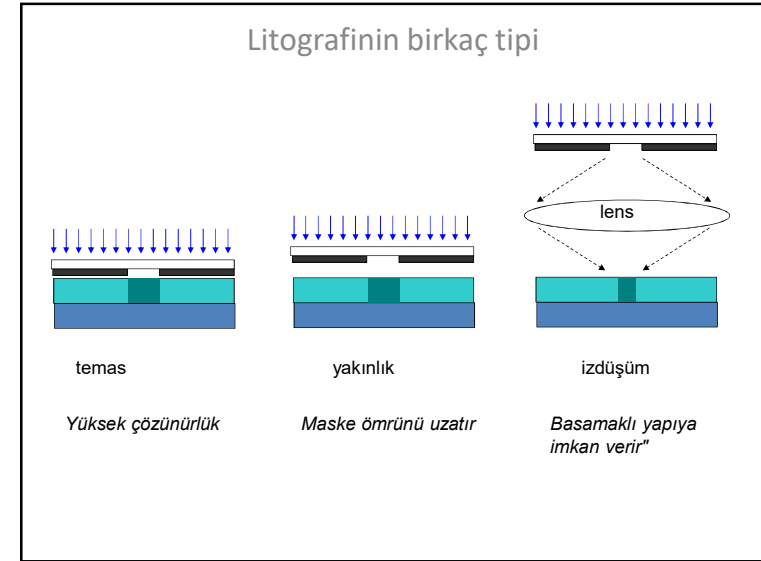
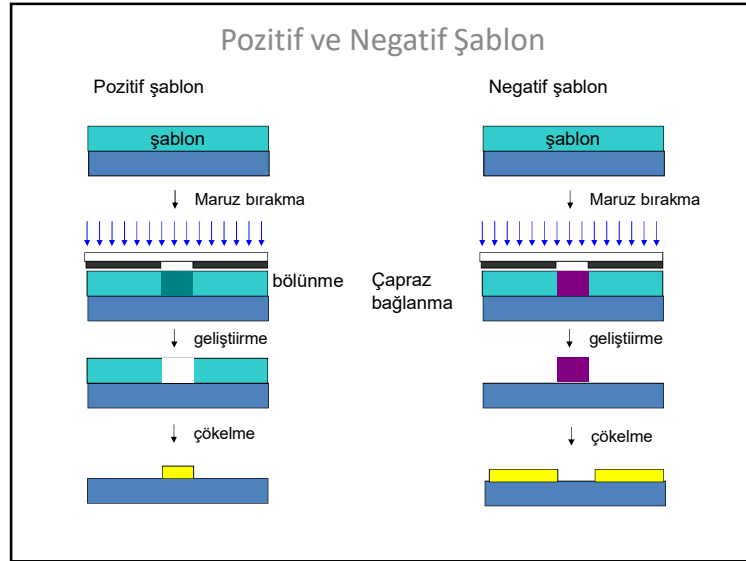
Langmuir film

## ELEKTROÇÖKELME İLE Nanofilm









## Solar Cells

Benefit: Sun is an unlimited source of electronic energy.

Konarka

Power Plastic™ made in Lowell, MA USA

## Electric Solar Cells

Made from single-crystal silicon wafers (conventionally)

**Sunlight**

cross-sectional view

Voltage

Current

wires

load

The load can be a lamp, an electric motor, a CD player, a toaster, etc

## Nanostructured Solar Cells

**Sunlight**

Voltage

Current

load

More interface area - More power!