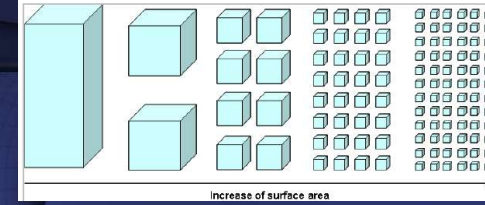


# NANO ETKİNİN TEMELLERİ

Prof. Dr. Atilla EVCİN

1



- Boyuttaki azalma yüzey alanında atışa neden olur.

Size of cube side	Number of cubes	Collective Surface Area
1 m	1	6 m <sup>2</sup>
0.1 m	1000	60 m <sup>2</sup>
0.01 m = 1cm	10 <sup>6</sup> = 1 million	600 m <sup>2</sup>
0.001 m = 1mm	10 <sup>9</sup> = 1 billion	6000 m <sup>2</sup>
10 <sup>-9</sup> m = 1 nm	10 <sup>27</sup>	6x10 <sup>5</sup> = 6000 Km <sup>2</sup>

3

Neden madde boyutu önemli?  
Nanomalzeme – nanometre boyutunda tanecikler

**Nano ölçekteki malzemeler bulk malzemelerden sıklıkla farklı özelliklere sahiptir**  
**örneğin renk ve reaktivite gibi**

- **30nm** tanecik yüzeyde **5%** atoma sahiptir
- **10nm** tanecik yüzeyde **20%** atoma sahiptir
- **3nm** tanecik yüzeyde **50%** atoma sahiptir

### Boyuta bağılı özellikler

Nanometre ölçeğinde özellikler keskin derecede boyuta bağılı olur.

Örneğin,

- (1) Termal özellikler – ergime sıcaklığı
- (2) Mekanik özellikler– adezyon, kapiler kuvvetler
- (3) Optik özellikler – absorpsiyon ve ışığın saçılması
- (4) Elektrik özellikler – tünelleme akımı
- (5) Magnetik özellikler – superparamagnetik etki

Yeni özellikler yeni uygulama alanları doğuracaktır.

### Ergime sıcaklığı

Nanokristal boyutu düşerse...

yüzey enerjisi artar...

...ergime noktası azalır.

Nedeni : Yüzeyin enerjisi/hacmin enerjisi oranı keskin bir şekilde değişir.

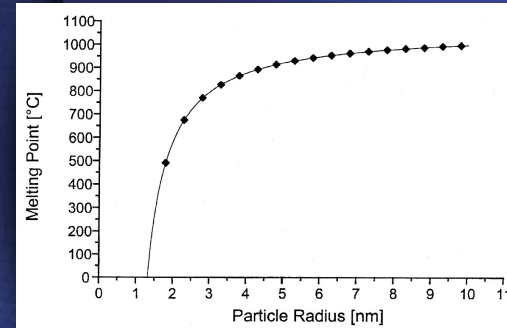
**Örneğin** 3 nm CdSe nanokristal 1678 K'de eriyen bulk CdSe ile kıyaslandığında 700 K'de erir.

### Nanoyapılı Malzemelerin Özellikleri

- Çok küçük tane boyutlarından dolayı, nanokristalli malzemeler, geleneksel iri taneli polikristalli malzemelerle karşılaştırıldığında, daha farklı ve **genellikle** çok iyileştirilmiş özellikler gösterirler.
- Bu özellikler,
  - artan mukavemet/sertlik,
  - yüksek yayınım,
  - düşük yoğunluk,
  - daha yüksek elektrik direnci,
  - artan özgül ısı,
  - daha yüksek termal genleşme katsayısı,
  - daha düşük termal iletkenlik ve
  - üstün nitelikli yumuşak manyetik özellikler olarak belirtilebilir

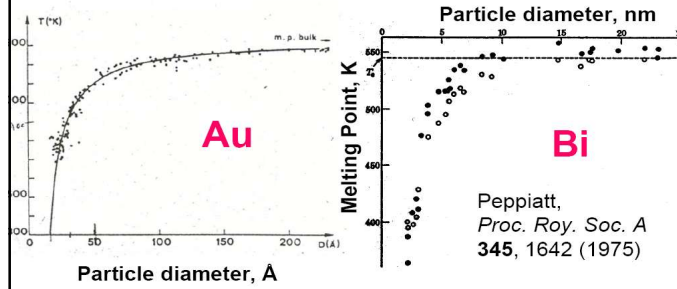
6

Altın taneciklerinin ergime noktası tane boyutu 5 nm altına indiğinde belirgin bir şekilde düşer.



Source: Nanoscale Materials in Chemistry, Wiley, 2001.

## The Melting Point Decreases with Decreasing Nanoparticle Size



uffat and Borel, *Phys. Rev. A* 13, 2287 (1976)

Eğer numuneyi kesmeye devam ederseniz, serbest bağların sayısının artmasıyla toplam yüzey serbest enerjisini ve Gibbs serbest enerjisini artırırsınız. Bu da ergime noktasının düşmesine neden olur.

- Nanomalzemeler belirgin derecede daha düşük ergime noktası ve faz geçiş sıcaklığına sahiptirler.
- Nedeni ; atomlararası boşluk azaldığından dolayı kafes sabitleri de azalır.
- Örneğin ; bulk Altının ergime noktası 1337 K iken, 5 nm altındaki çaplı nanotaneciklerinininki 300 K altındadır.

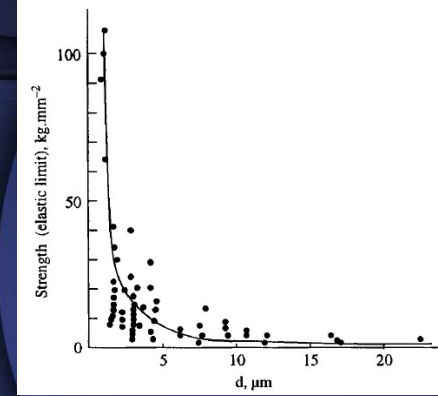
## Mekanik Özellikler

- Elastik Özellikler
- Sertlik ve Mukavemet
- Süneklik ve Tokluk
- Süperplastiklik Davranışı
- Nanoboyuttaki Malzemelerin Deformasyon Mekanizmaları

## Mekanik Özellikler

- Nanoyapılı malzemelerin Young (Elastisite) Modülü, Süneklik ve süperplastiklik gibi mekanik özellikleri birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır.
- Bununla beraber boyuta bağlılığı üzerine somut bir eşitlik ortaya konulamamıştır.

13



NaCl viskerslerin mekanik mukavemeti boyutları 1 mikron altına indikçe belirgin şekilde teorik mukavemete yaklaşır.

15

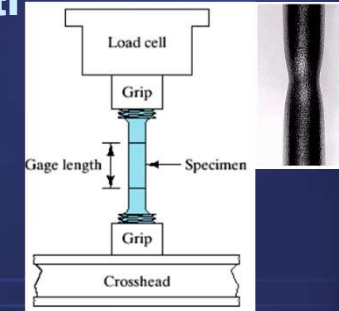
- Nanomalzemelerin mekanik özellikleri teorik mukavemete ulaşabilir.
- **Mekanik mukavemetteki artış muhtemel hataların azalmasındandır.**
- Daha küçük yapılar, daha az yüzey hatasına sahiptir.

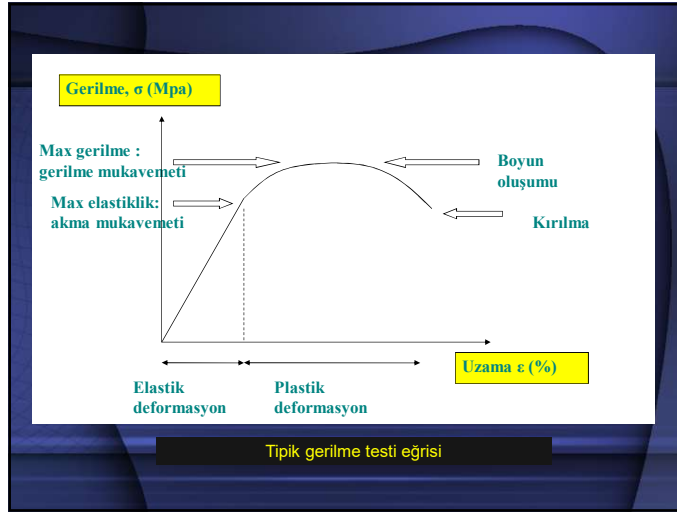
14

## Elastik Özellikler

### Gerilme testi

- Mekanik özelliklerin belirlenmesi
- Gerilme:  $\sigma = F/S$
- Uzama:  $\epsilon = \Delta l / l_0$

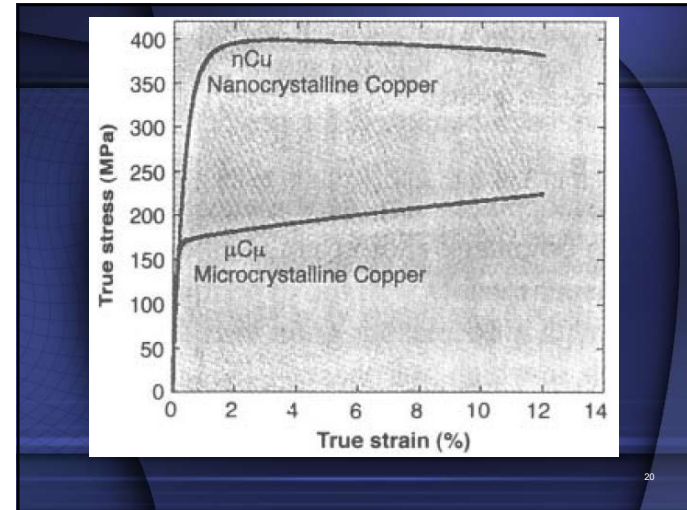
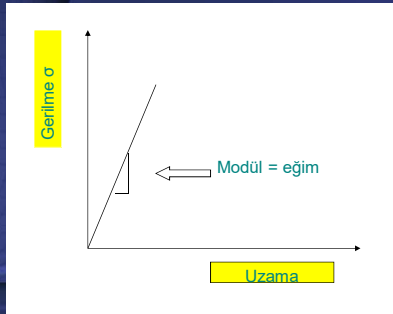




- Akma mukavemeti: kalıcı uzama öncesi maksimum gerilme
- Gerilme mukavemeti: maksimum gerilme
- Deformasyon ölçümü  $(L_f - L_0) / L_0$
- Tokluk: enerjiyi absorbe edebilme yeteneği: eğri altındaki alan

## Elastik Deformasyon

- Hooke kanunu:  $\sigma = E \cdot \epsilon$  E = Young modülü (Pa)



## Nanomalzemelerin mekanik özelliklerinin iri taneli malzemelerle kıyaslanması

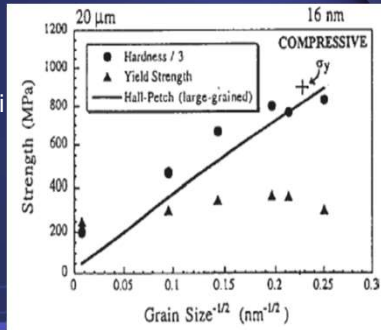
- Daha yüksek Young Modülü ve Gerilme Mukavemeti ( 4 kat daha yüksek)
- Daha düşük plastik deformasyon
- Daha kırılğan gevrek

## Young Modüllerinin Kıyaslanması

Malzeme	Young modülü(GPa)
Kauçuk	0.1
Al	70
Fe	200
SiC	440
Fe nanotanecekler (100 nm)	800
C nanotüpler	1000
Elmas	1200

## Tane boyutuyla Mukavemet ve Sertlik

- Nanoyapılı malzemelerin mukavemet ve sertliği boyutun azalmasıyla artar
- Tane sınırlarının deformasyonu



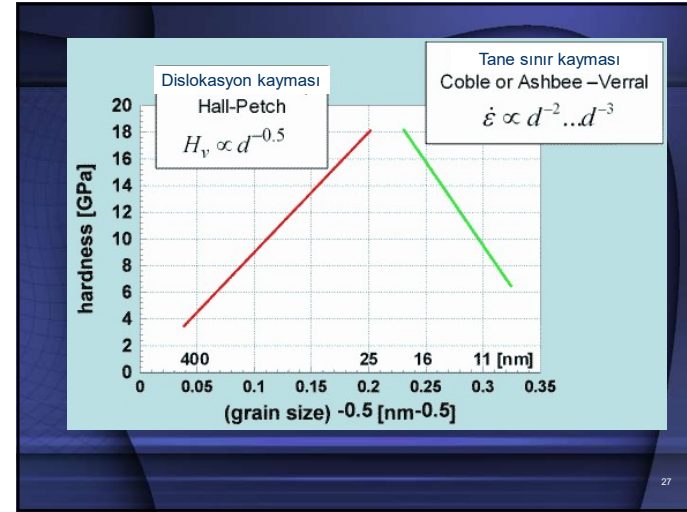
## Elastik Özellikler

- Asal gaz yoğunlaştırma metodu kullanılarak tespit edilen ölçümlerde elastiklik sabitleri, E (Elastik şekil değiştirmeye karşı direnç), geleneksel taneli malzemelere göre nanokristalli malzemelerin değerleri bazı malzemelerde daha düşük ölçülmüştür.
- Çıkan daha düşük E değerleri için bir çok neden gösterilmesine rağmen, tozların sıkıştırılması ile elde edilen nanokristalli malzemenin düşük E değerlerinin dışarıdan gelen hataların, örneğin gözenekler ve çatlakların varlığından kaynaklandığı öne sürülmüştür.

## Sertlik ve Mukavemet

- Konvansiyonel tane boyutlu malzemelerin ( $d > 1\mu\text{m}$ ) sertlik ve mukavemet değerleri deneysel olarak Hall-Petch eşitliği ile ifade edilebilir:
- $\sigma_0 = \sigma_i + k \cdot d^{-1/2}$
- Burada
- $\sigma_0$  = eğilme gerilimi,
- $\sigma_i$  = dislokasyon hareketine ters yönde sürtünme gerilimi,
- k= sabit
- d= tane çapı.
- Benzer sonuçlar sertlik içinde
- $H_0 = H_i + k \cdot d^{-1/2}$
- eşitliği ile elde edilebilir

25



27

- Nanokristalli malzemelere ait birçok bilgi sertlik değerleri üzerinedir, aynı zamanda çekme testi ile ilgili de bilgiler bulmak mümkündür.
- Şu açıktır ki, tane boyutu nano boyuta (<100 nm) doğru indikçe sertlik değerleri tipik olarak artmaktadır ve saf nanokristalli metallerin (10 nm tane boyutunda) sertlik değerleri iri tanelilerle (>1 $\mu\text{m}$ ) karşılaştırıldığında 2-7 kat daha fazladır.
- Sertlik ölçümlerinin deneysel sonuçlarında, tane boyutuna dayalı farklı davranışlar göstermektedir; pozitif eğim (Hall-Petch davranışı), sıfır eğim ve bazı durumlarda negatif eğim

26

## Süneklik ve Tokluk

- Tane boyutunun geleneksel tane boyutundaki (>1 $\mu\text{m}$ ) malzemeler için süneklik (kuvvet altında kopmaksızın kalıcı şekil değiştirme kabiliyeti) ve tokluk (enerji emebilme kapasitesi) değerlerinde çok kuvvetli etkisi olduğu bilinmektedir.
- Örneğin, yumuşak çeliğin sünek /gevrek geçiş sıcaklığı, tane boyutu 5 kat kadar azaltılarak, 40 °C düşürülebilir.

28

## Süneklik ve Tokluk

- Nano kristal metallerin süneklik ölçümlerinin sonuçları karışıktır, kristal hata ve poroziteye, yüzey işlemlerine ve test metoduna karşı oldukça duyarlıdır.
- Geleneksel tane boyutundaki saf bakırın uzama değeri %60 iken, nano kristal bakır <%4 uzama değeri göstermektedir.
- Geleneksel tane boyutlarında sünek davranış gösteren nanokristalli malzemeler, nanometrik boyuta indikçe daha düşük süneklik, bazen kırılğan davranış, gösterirler.

29

## Nano-Boyuttaki Malzemelerin Deformasyon Mekanizmaları

- Nanokristalli malzemelerin mekanik davranışları hakkında şu an **sınırlı** bilgi olmasına rağmen, deformasyon mekanizması üzerine bazı genellemeler yapılabilir.
- Nano boyutun sonundaki (50-100 nm) tanelerin, test sıcaklıklarında  $<0,5 T_m$  dislokasyon aktivitesi egemen olmaktadır.
- **Tane boyutu azaldıkça, dislokasyon aktivitesi de azalmaktadır.** Nano boyutun alt seviyelerine gelindikçe ( $< 10$  nm), yeni dislokasyonların oluşumu zorlaşmaya başlar

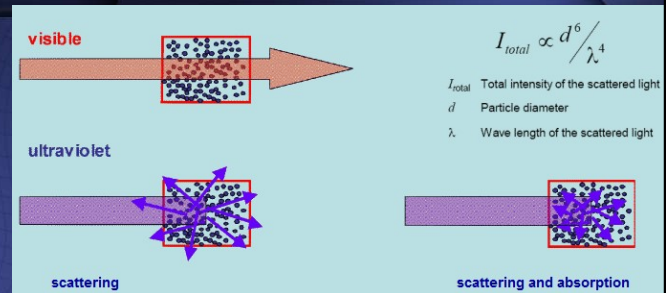
31

## Süper plastiklik Davranışı

- Süper plastiklik, polikristalli malzemelerin boyun vermeden veya kırılmadan çok yüksek çekme deformasyon değerleri gösterebilme kabiliyetidir.
- %100-%1.000 arasındaki tipik uzama değerleri, bu davranışın özelliklerini tanımlamada göz önüne alınır.
- Tane boyutu küçüldüğünde, **süper plastikliğin ortaya çıktığı sıcaklık düşer** ve ortaya çıkış anındaki şekil değişimi oranı artar

30

## Optik Özellikler



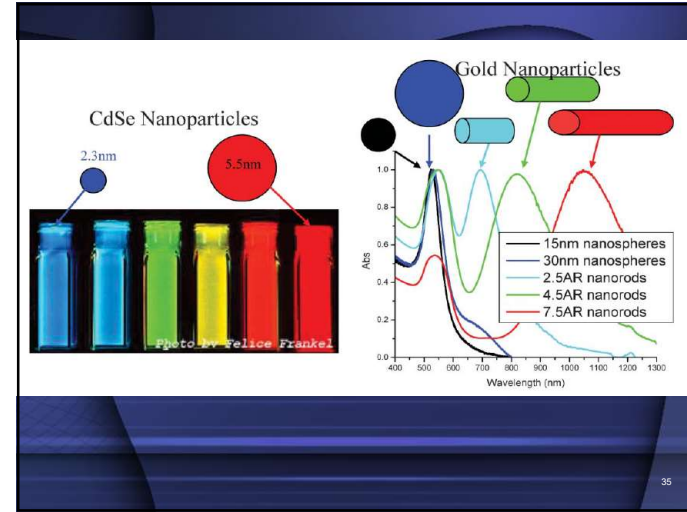
- Nanomalzemelerin tane boyutuna ve dalgaboyuna bağlılığı, **görünür bölge için transparan** ve **UV ışık için ise opak ve bloklayıcı** şeklindedir.

32

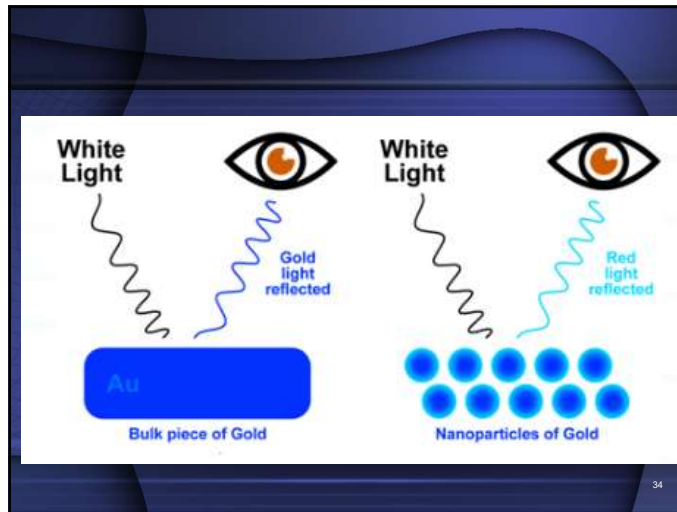


- Nanomalzemelerin optik özellikleri bulk kristallerdekinden belirgin derecede farklı olabilir. Bu **kuantum boyut etkisi** nedeniyle olur.
- Yarı iletken nanotaniciklerde kuantum boyut etkisi belirgindir. **Burada boyut azalmasıyla band genişliği de artar.**
- Nanoboyutta altının soğurduğu ışık dalga boyu farklıdır. Bu nedenle farklı renkte görünür.

33

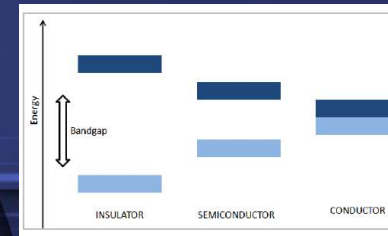


35



34

- ZnO, CdS ve Si gibi yarıiletkenler için band genişliği taneciğin boyutuyla değişir.
- Band genişliği; değerlik bandından iletkenlik bandına bir elektronu geçirmek için gereken enerjidir.
- Band genişliği görünür bölgede yayılırsa, boyutla band genişliğindeki bir değişim renkte değişime yol açar.



36

- **Yığın Altın**
  - Parlaktır
  - İnerttir
  - Elektriği iletir
  - Daima altın rengindedir
- **Altın Nanoparçacıklar**
  - Boyut ve kümesine bağlı olarak görünüşü değişir
  - Asla altın renginde değildir
  - Bir renk aralığında bulunur
  - Çok iyi bir katalizördür
  - Metal değildir fakat yarıiletkenidir

MACRO → NANO

37

## Çinko oksit (ZnO)

- Büyük ZnO tanecikleri
  - UV ışığı bloke eder
  - Görünür ışığı dağıtır
  - Beyaz görünür
- Nanoboyutlu ZnO tanecikleri
  - UV ışığı bloke eder
  - Görünür ışık dalgı boyuyla karşılaştırıldığında öyle küçüktür ki, onları dağıtmaz
  - Transparan görünür
- **Güneş koruma kremlerinde kullanılır**

Geleneksel ZnO

Nano ZnO

40

## Nanoaltın

- Bulk altın sarı renklidir.
- Nanoboyutlu altın ise kırmızı, mavi sarı gibi renklerde görünür.
  - Tanecikler öyle küçüktür ki, elektronlar bulk altındaki gibi hareket etmek için serbest değillerdir.
  - Çünkü bu hareket sınırlıdır ve tanecikler ışıkla farklı şekilde reaksiyon verirler.

38

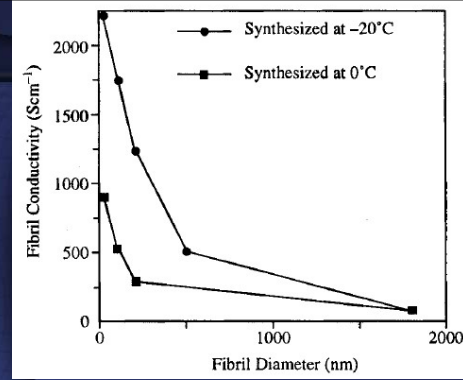
## Elektriksel İletkenlik

- Nanomalzeme ve nanoyapıların elektriksel iletkenliği üzerine boyutun etkisi de karmaşıktır.
- Nanoölçekte elektriksel yalıtkanlar, elektrik akımının akışını bloke etmeye başlar. Yalıtkanın kalınlığı azaldığı için akım katlanarak artar.

40

- Nanoyapılar ve nanomalzemelerin elektriksel iletkenliği üzerine boyutun etkisi karmaşıktır ve farklı mekanizmaya dayanır.
- Safsızlık atomları, boşluk ve tane sınırları gibi hatalar kafesin elektrik potansiyelini dağıtır ve etkili olarak elektron saçılmasına neden olur. **Yüzey saçılmasının artması nedeniyle elektriksel iletkenlik azalır.**

41



- Boyutun fonksiyonu olarak poliheterosiklik fiberlerin elektriksel iletkenliğinin değişimi

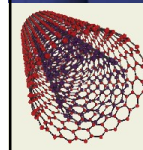
43

- Boyut nanometre ölçeğine indiğinde, **elektriksel iletkenlik düzenli mikroyapının oluşması nedeniyle değişebilir.**
- Örneğin fiberlerin çaplarındaki azalmayla elektriksel iletkenlikteki belirgin artma, 500 nm altındaki çaplarda elde edilmiştir.

42

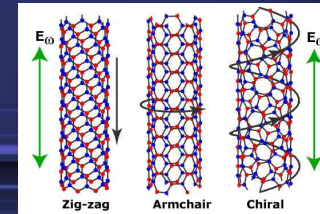
## Nanotüplerin iletkenliği

- Nanotüpler uzundurlar ve karbonun ince silindirlere şekildedirler
  - Onlar çelikten 100 kat daha mukavemetlidir, çok esnek ve eşsiz elektriksel özelliklere sahiptir.
- Elektriksel özellikleri çaplarıyla değişir.
  - Onlar elektriksel davranış olarak ya iletken ya da yarı iletken olabilir.



Multi-walled

Elektrik akımı tüpün yapısıyla değişir



Source: <http://www.weizmann.ac.il/chemphys/kral/nano2.jpg>

## Manyetik Özellikler

- Temel Özellikler
- Nano boyuttaki ferromanyetik malzemelerin manyetik özelliklerindeki değişimi, onların küçük hacimli olmalarının ve tane sınırlarında / ara yüzeylerde bulunan büyük miktardaki atom sayısının neden olduğu söylenebilir.
- Eğer tek hücreli nano boyutlu ferromanyetik parçacıklar ( örneğin Fe, Co veya Ni ) manyetik olmayan matris içine konulursa, süper paramanyetik malzeme elde edilir.

45

- Nanomalzemelerin magnetik özelliği, bulk malzemelerinkinden farklıdır.
- Nanometre mertebesinde ferromagnetizma yok olur ve süpermagnetizmaya transfer olur. Bu da yüzey enerjisi nedeniyledir.



- Yumuşak Manyetik Malzemeler
- Yumuşak manyetik özellikler, amorf şerit halindeki alaşımın kristalleşmesiyle elde edilen nanokristalli Fe bazlı alaşımlar için gözlemlenmiştir.
- Özellikle, Nb ve Cu içeren amorf Fe-Si-B alaşımının kristalleşmesiyle oluşan nano boyutta ve bcc yapılı ve bcc/amorf yapılı alaşımları iyi yumuşak manyetik özellikler gösterirler

48

- *Sert Manyetik Malzemeler*
- **Nb-Fe-B** malzemelerin manyetik özelliklerini artırmak için nano boyutta mikro yapılar üretmek için ilk çalışmalarda, manyetik malzemelerin karışım tozlarının mekanik alaşımı kullanılmış ve devamında ısıtılarak işlenmiştir.
- Tane yapısı herhangi bir kristalografik yapı göstermezse, kristalografik anizotropiyi sağlamak için özel üretim metotlarına ihtiyaç vardır. Bu nanokristalli alaşımların kohersiviteleri (coercivities) çok yüksek olduğunda, kalıcı manyetiklenme azalır

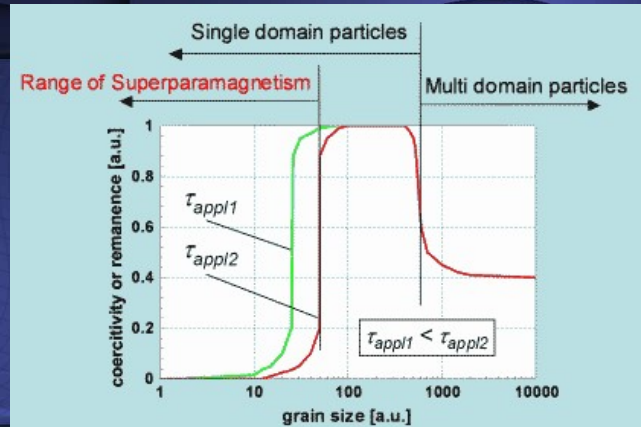
49

## Kimyasal Özellikler

Nanomalzemelerde boyutun nanoölçeğe inmesi yapıda mükemmelliği artırır. Artan mükemmellik kimyasal kararlılığı artırır.

Altın kolaylıkla oksitlenmeyen, reaksiyona girmeyen bir metal iken, nano boyutta çok reaktif olmaktadır.

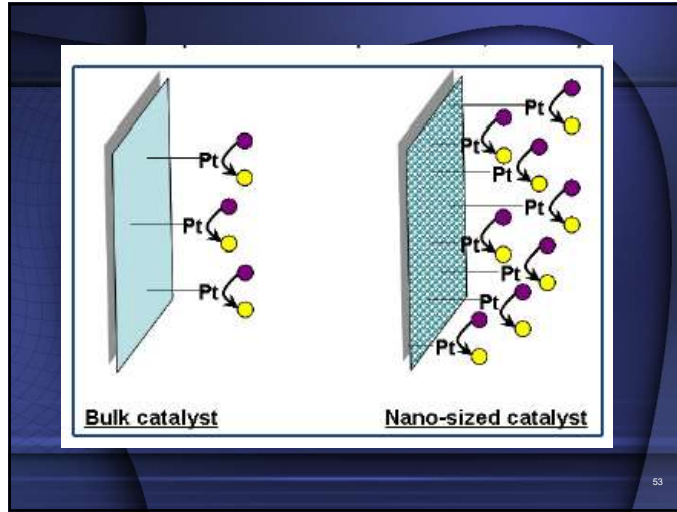
51



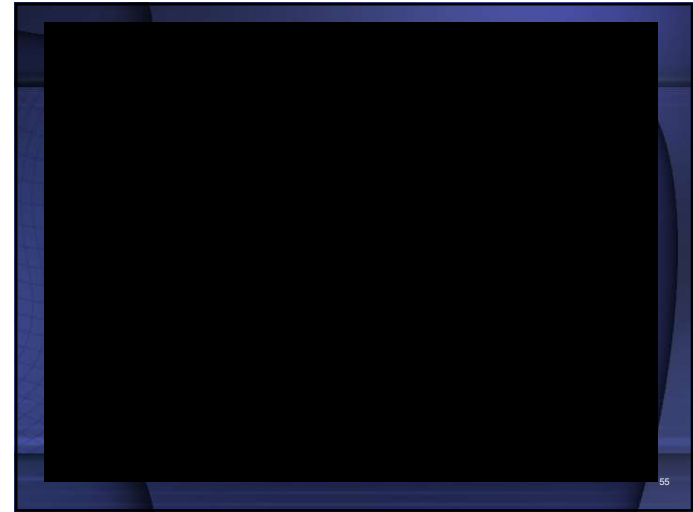
50

- Azalan tane boyutu ile yüzey atomlarının oranının artışı, yüzey atomlarının temel katalitik prosesler için aktif merkez haline gelmesinden, küçük metal partikülleri **katalitik** açıdan yüksek oranda reaktif hale getirir.
- Yüzey atomlarının arasında, köşelerde ve sınırlarda bulunan atomlar düz bölgedekilere göre daha **aktiftir**.
- Tane boyutu azaldıkça sınırlardaki ve köşelerdeki atomların oranı da artmaktadır ve bu çok küçük taneli metallerin **katalizör** olarak tercih edilme nedenidir

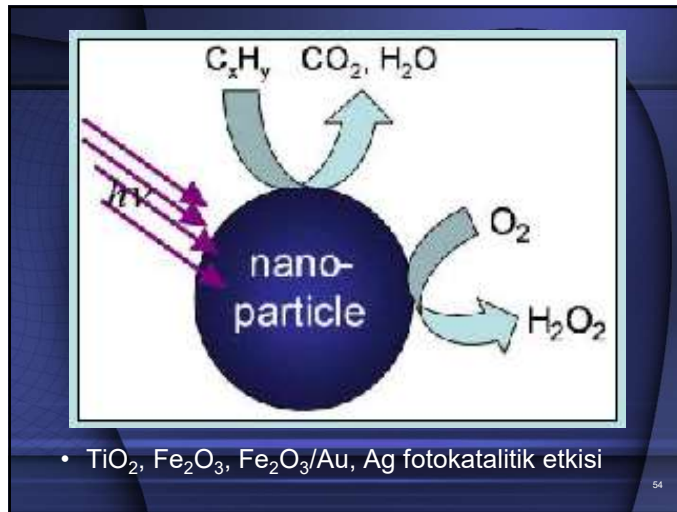
52



53



55



54

## Yayınım ve Sinterleşme

- Nanokristalli malzemeler tane sınırlarında çok fazla atom içerdiklerinden, bulunan yüksek sayıdaki arayüzeyler, yüksek yoğunlukta kısa-devre yayılım yolları sağlamaktadır.
- Bu nedenle, aynı kimyasal kompozisyona sahip geleneksel iri taneli polikristalli malzemelerle ve tek kristallerle karşılaştırıldığında çok daha artmış yayılım özelliği göstermesi beklenmektedir.

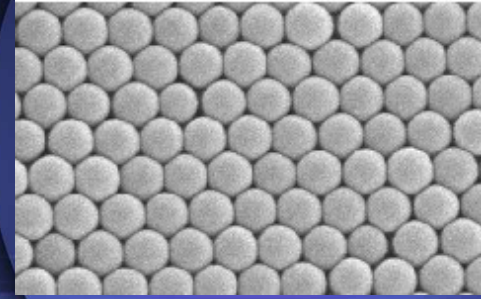
56

## Yayınım ve Sinterleşme

- Bu artan yayınım özelliği,
  - mekanik özelliklerde (sürünme ve süper plastiklik),
  - göreceli olarak daha düşük sıcaklıklarda nanokristalli malzemelerin safsızlıklarla daha etkin katkılama kabiliyetinde,
  - karıştırılamaz metallerden çok daha düşük sıcaklıklarda alaşım fazları sentezlemede önemli işleve sahiptir

57

- Benzer şekilde nanokristalli titanyum aluminatların tam konsolidasyonu için HIP sıcaklığı 400 °C daha düşüktür



59

- Artan yayınım özelliğinin bir diğer önemli sonucu, nanokristalli tozların iri taneli polikristalli malzemelere göre çok daha düşük sıcaklıklarda sinterleşmesidir.
- Sinterleşmede önemli gelişme nanokristalli rutilin ( $TiO_2$ ) iri taneli rutil yerine kıyaslanması ile elde edilmiştir.
- Örneğin 12 nm tane boyutundaki  $TiO_2$ 'nin, çevre basınçlarında 1.3  $\mu m$  boyutundaki  $TiO_2$  için gerekli sıcaklıktan 400-600 °C daha düşük sıcaklıkta ve herhangi bir sıkılaştırma veya sinterleştirmeyi kolaylaştıracak katkı malzemesi kullanmadan, sinterleştiği gözlenmiştir.

58