

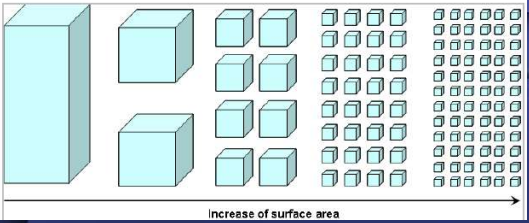
NANO ETKİNİN TEMELLERİ

Prof. Dr. Atilla EVCİN

Neden madde boyutu önemli?
Nanomalzeme – nanometre boyutunda tanecikler

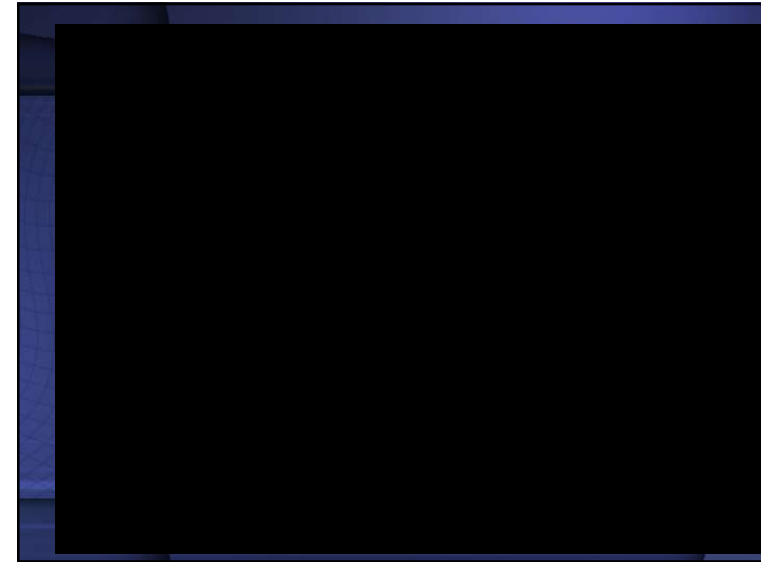
Nano ölçekteki malzemeler bulk malzemelerden sıklıkla farklı özelliklere sahiptir
örneğin renk ve reaktivite gibi

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



• Boyuttaki azalma yüzey alanında artışa neden olur.

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



Boyuta bağılı özellikler

Nanometre ölçeğinde özellikler keskin derecede boyuta bağlı olur.

Örneğin,

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

Yeni özellikler yeni uygulama alanları doğuracaktır.

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 genişleme katsayısı,
 - daha düşük termal iletkenlik ve
 - üstün nitelikli yumuşak manyetik özellikler olarak belirtilebilir

Ergime sıcaklığı

Nanokristal boyutu düşerse...

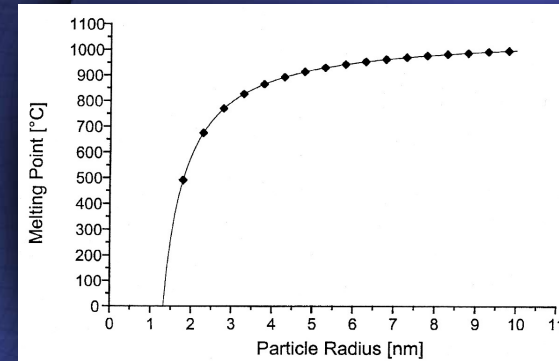
yüzey enerjisi artar...

...ergime noktası azalır.

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

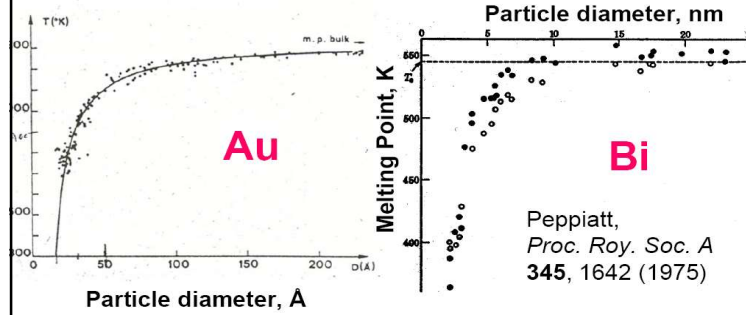
Örneğin 3 nm CdSe nanokristal 1678 K'de eriyen bulk CdSe ile kıyaslandığında 700 K'de erir.

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



Source: Nanoscale Materials in Chemistry, Wiley, 2001

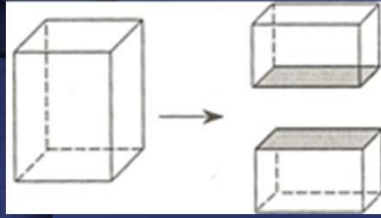
The Melting Point Decreases with Decreasing Nanoparticle Size



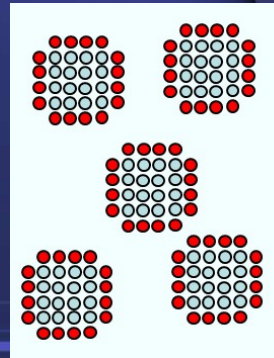
uffat and Borel,
Phys. Rev. A 13, 2287 (1976)

Peppiatt,
Proc. Roy. Soc. A
345, 1642 (1975)

- 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 nanotaneçiklerinininki 300 K altındadır.



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



Mekanik Özellikler

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

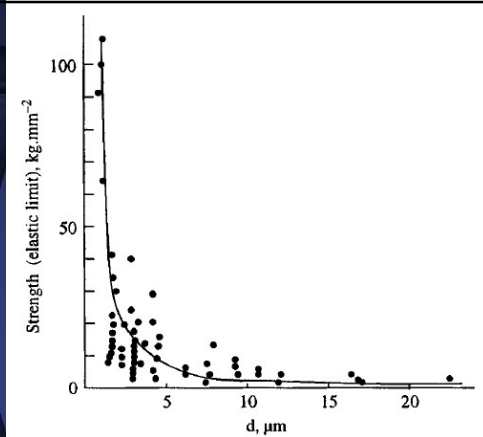
Mekanik Özellikler

- 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

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

14



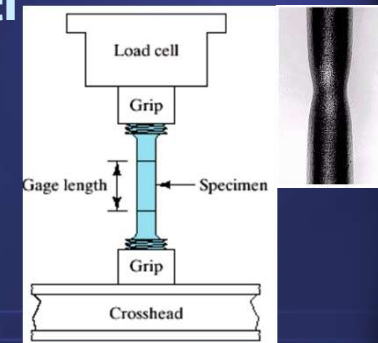
NaCl viskerslerin mekanik mukavemeti boyutları 1 mikron altına indikçe belirgin şekilde teorik mukavemete yaklaşır.

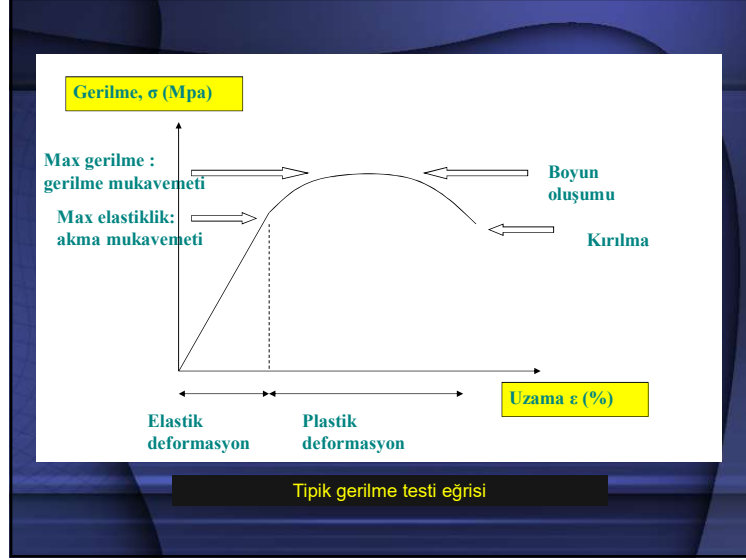
15

Elastik Özellikler

Gerilme testi

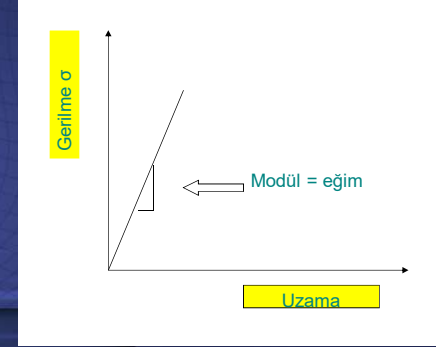
- Mekanik özelliklerin belirlenmesi
- Gerilme: $\sigma = F/S$
- Uzama: $\epsilon = \Delta l / l_0$



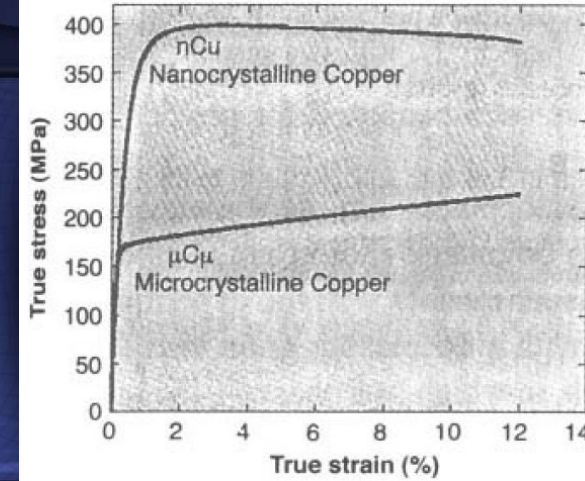


Elastik Deformasyon

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



- 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

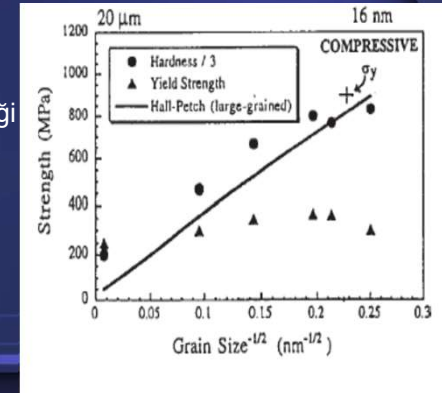


Nanomalzemelerin mekanik özelliklerinin iri taneli malzemelerle kıyaslanması

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

Tane boyutuyla Mukavemet ve Sertlik

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



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

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.

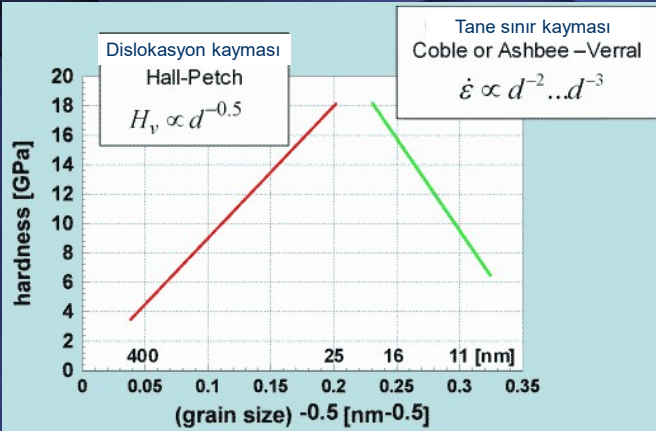
Sertlik ve Mukavemet

- 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
- σ_0 = eğilme gerilimi,
- σ_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

- Nanokristalli malzemelere ait birçok bilgi sertlik değerleri üzerindedir, aynı zamanda çekme testi ile ilgili de bilgiler bulmak mümkündür.
- Şu açıktır ki, tane boyutu nano boyuta ($< 100\text{ nm}$) 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



27

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, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 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

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 çıkışı anındaki şekil değişimi oranı artar

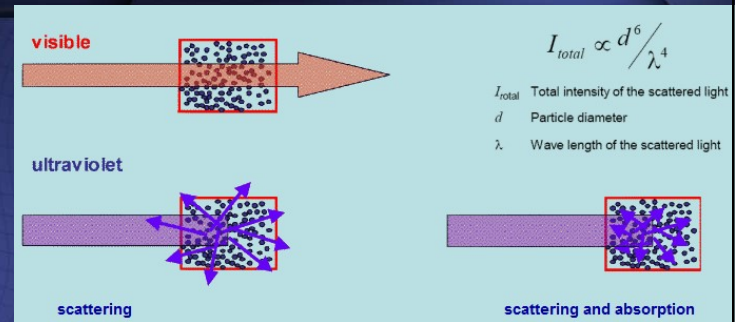
30

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

Optik Özellikler

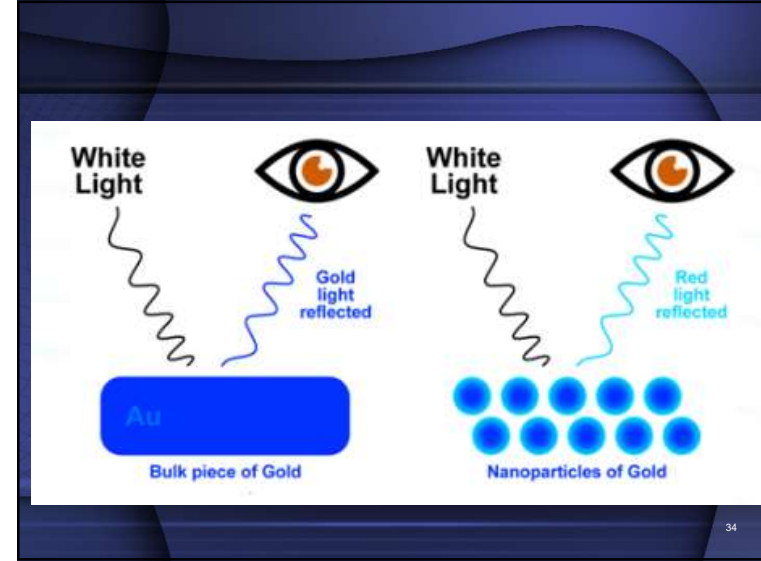


- Nanomalzemelerin tane boyutuna ve dalgaboyuna bağlılığı, görünür bölge için transparan ve UV ışık için ise opak ve bloklayıcı şeklindedir.

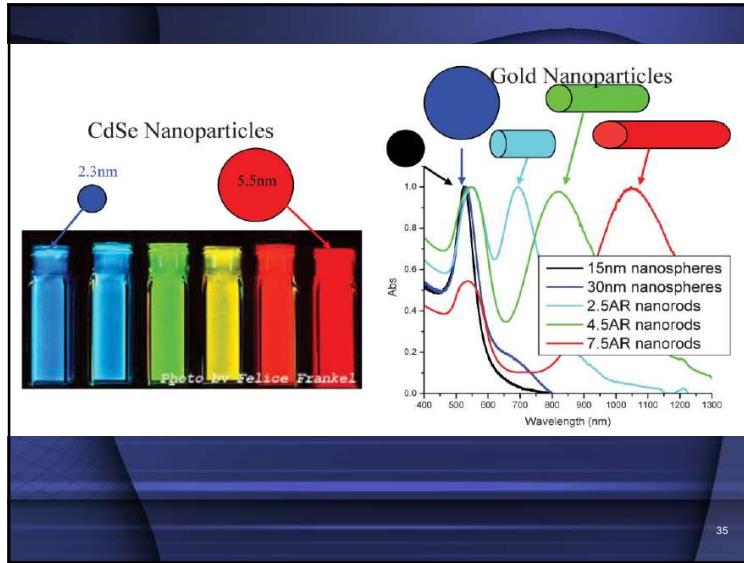
32

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

33

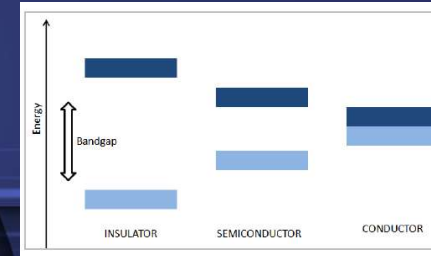


34



35

- 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

37

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 değildir.
 - Çünkü bu hareket sınırlıdır ve tanecikler ışıkla farklı şekilde reaksiyon verirler.

38

Çinko oksit (ZnO)

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

39

Elektriksel İletkenlik

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

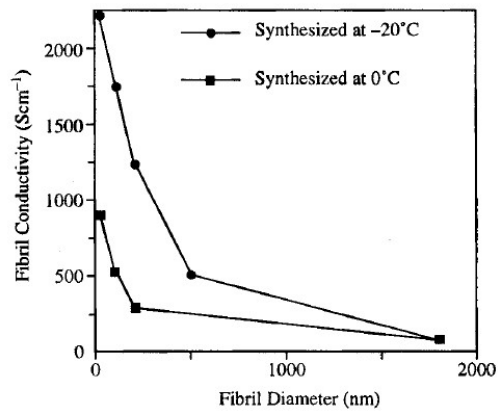
40

- 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

- 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

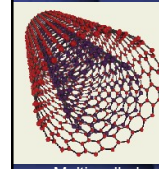


- Boyutun fonksiyonu olarak poliheterosiklik fiberlerin elektriksel iletkenliğinin değişimi

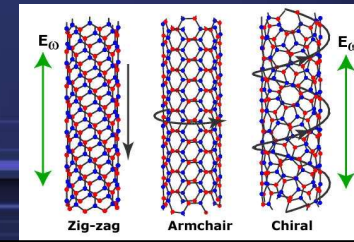
43

Nanotüplerin iletkenliği

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



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.

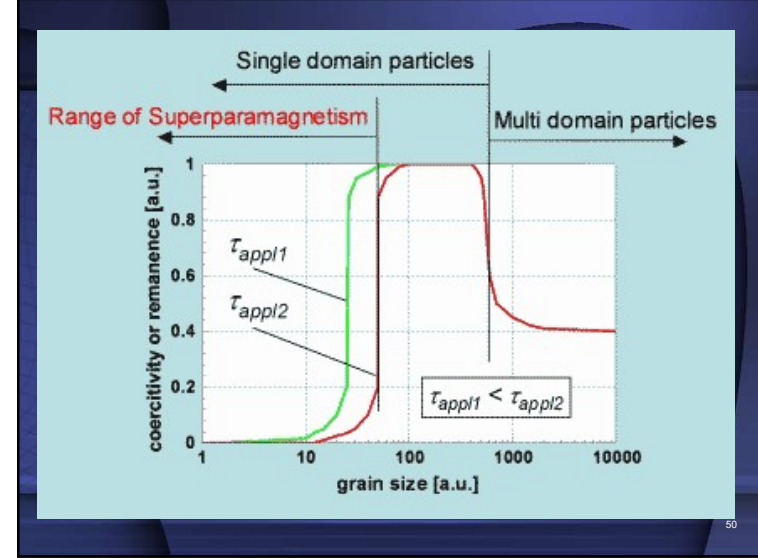


- Yumuşak Manyetik Malzemeler
- Yumuşak manyetik özellikler, amorf şerit halindeki alaşımın kristalleşmesiyle elde edilen nanokristalli Fe bazlı alaşımlar için gözlemlenmiştir.
- Özellikle, Nb ve Cu içeren amorf Fe-Si-B alaşımının kristalleşmesiyle oluşan nano boyutta ve bcc yapılı ve bcc/amorf yapılı 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 metodlarına ihtiyaç vardır. Bu nanokristalli alaşımların kohersiviteleri (coercivities) çok yüksek olduğunda, kalıcı manyetiklenme azalır

49



50

Kimyasal Özellikler

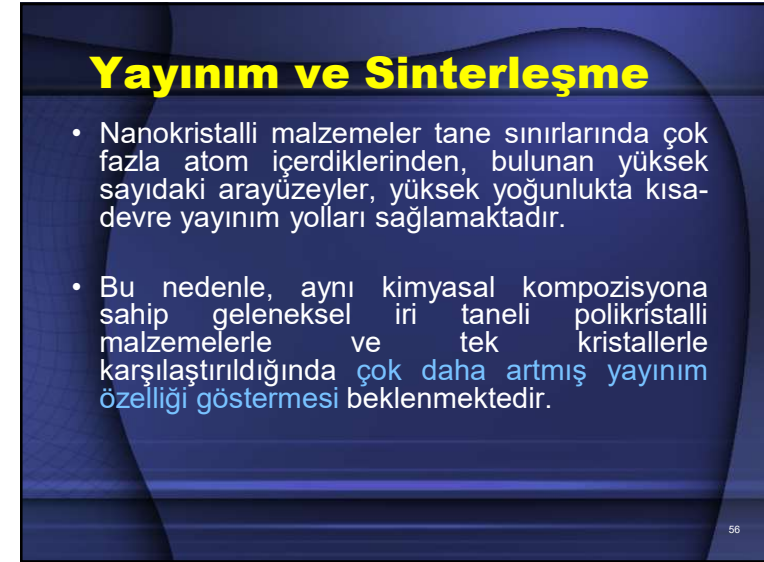
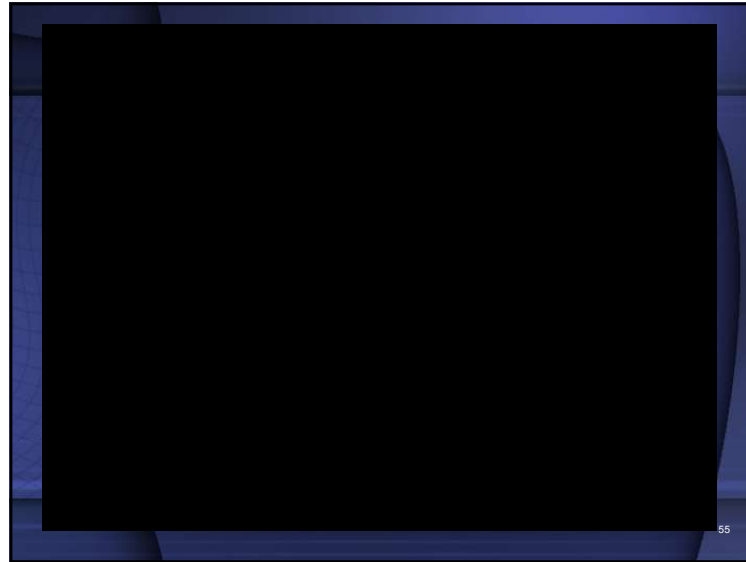
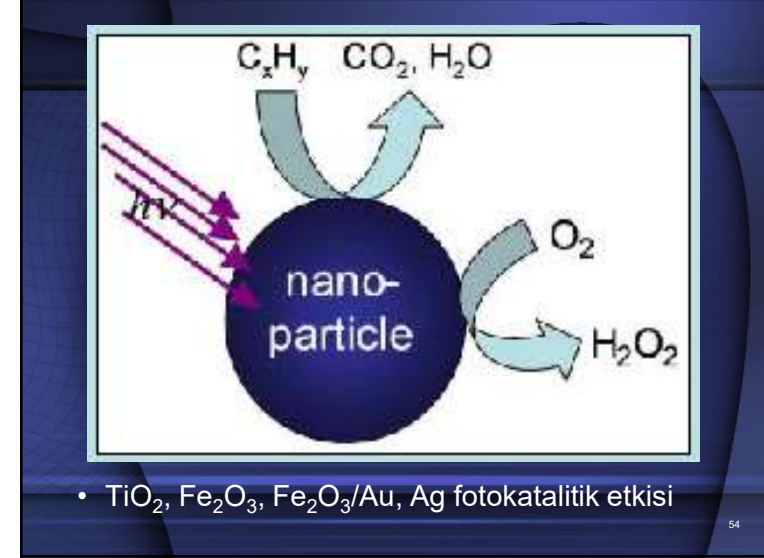
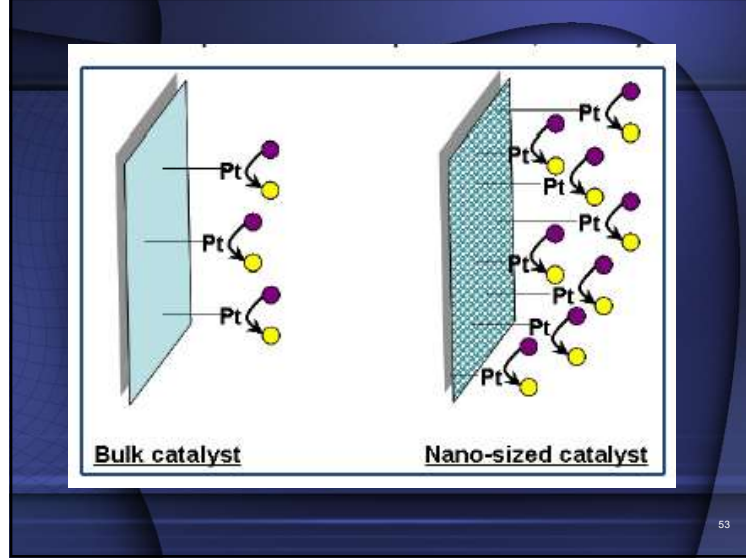
Nanomalzemelerde boyutun nanoölçeğe inmesi yapıda mükemmelliği artırır. Artan mükemmellik kimyasal kararlılığı artırır.

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

51

- 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



Yayınım ve Sinterleşme

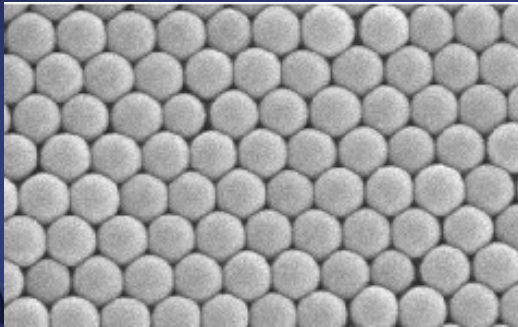
- Bu artan yayınım özelliği,
 - mekanik özelliklerde (sürünme ve süper plastiklik),
 - göreceli olarak daha düşük sıcaklıklarda nanokristalli malzemelerin safsızlıklarla daha etkin katkılama kabiliyetinde,
 - karıştırılmaz metallere çok daha düşük sıcaklıklarda alaşım fazları sentezlemede önemli işleve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

57

- 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 μm boyutundaki TiO_2 için gerekli sıcaklıktan 400-600 $^{\circ}C$ daha düşük sıcaklıkta ve herhangi bir sıkılaştırma veya sinterleşirmeyi kolaylaştıracak katkı malzemesi kullanmadan, sinterleştiği gözlenmiştir.

58

- Benzer şekilde nanokristalli titanyum aluminatların tam konsolidasyonu için HIP sıcaklığı 400 $^{\circ}C$ daha düşüktür



59