Nano Malzemeler
Yukarıdan Aşağı Üretim

Nanomalzemelerin Üretimi

Her iki yöntem için en önemli kriter
partikül boyutu,
partikül şekli,
partikül dağılımı,
partikül kompozisyonu
partikül aglemerasyon kontrol yeteneği

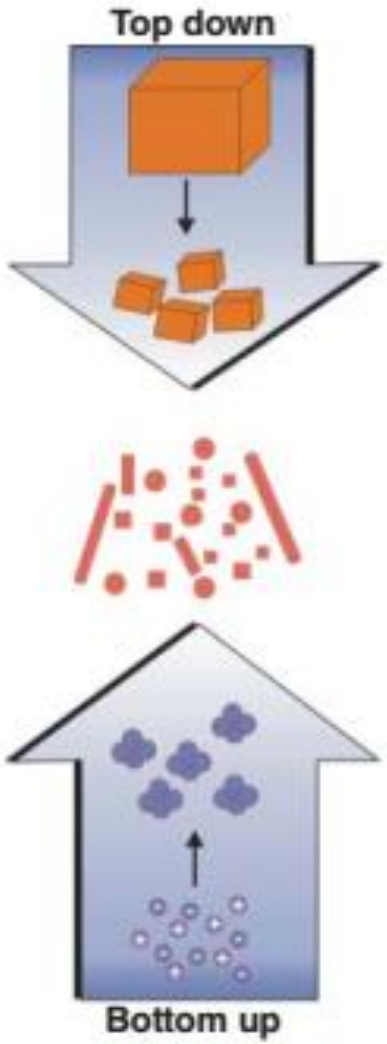


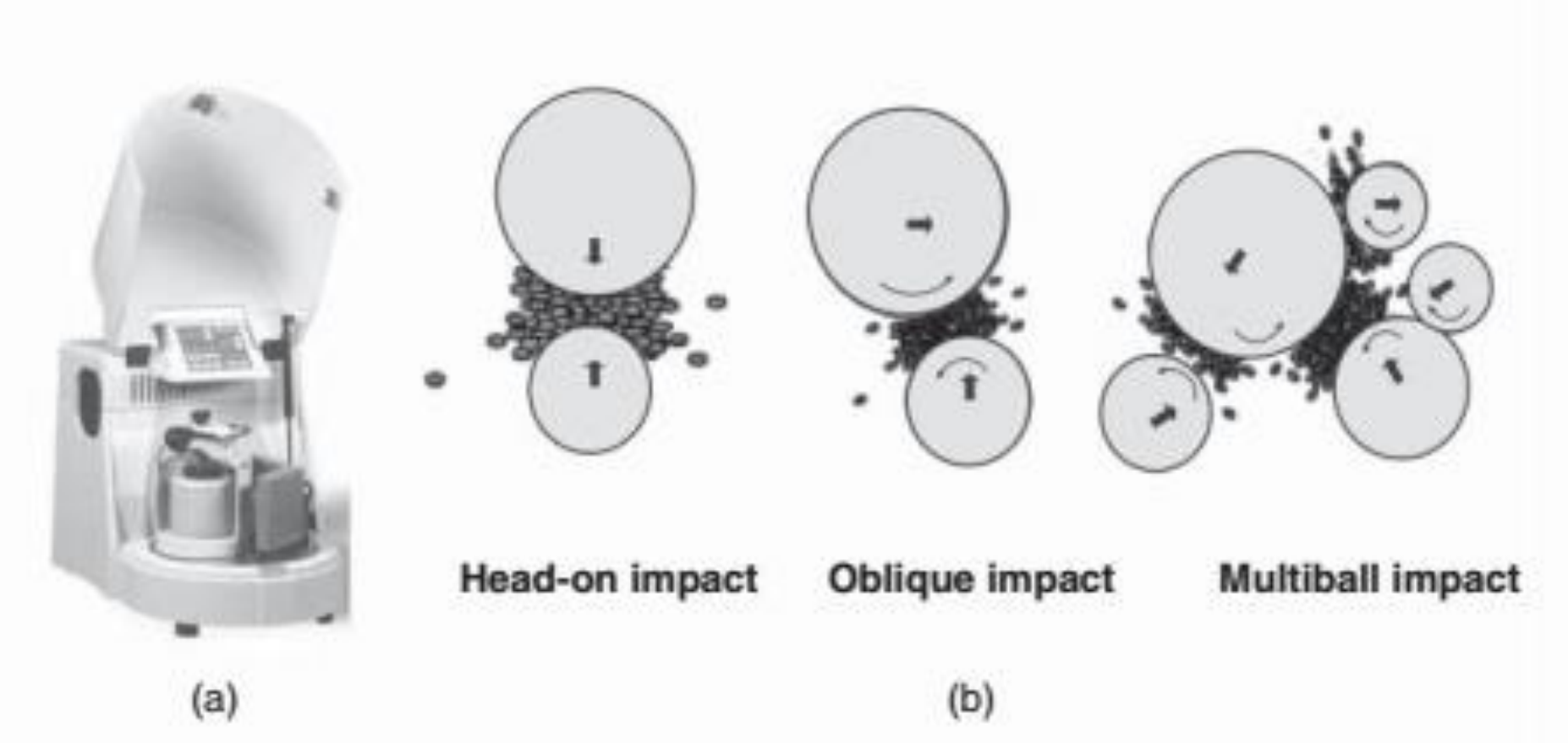
Figure 2.1 "Top-down" and "bottom-up" approaches for the synthesis of nanomaterials.

Yukarıdan Aşağı Üretim (Top-down)

Öğütme (Milling): Mekanik, mekanokimyasal
Dağlama (Etching): Sıvı kimyasal dağlama, kuru dağlama, reaktif iyonla dağlama, plazma dağlama
Elektropatlama (Electro-explosion)
Sıçratma (Sputtering)
Lazer ile uzaklaştırma (Laser ablation)
Litografi (Lithography): Fotolitografi, yumuşak litografi, taramalı litografi vb.
Aerosol temelli yöntemler (Aerosol-based techniques): Elektrospray, alev pirolizi

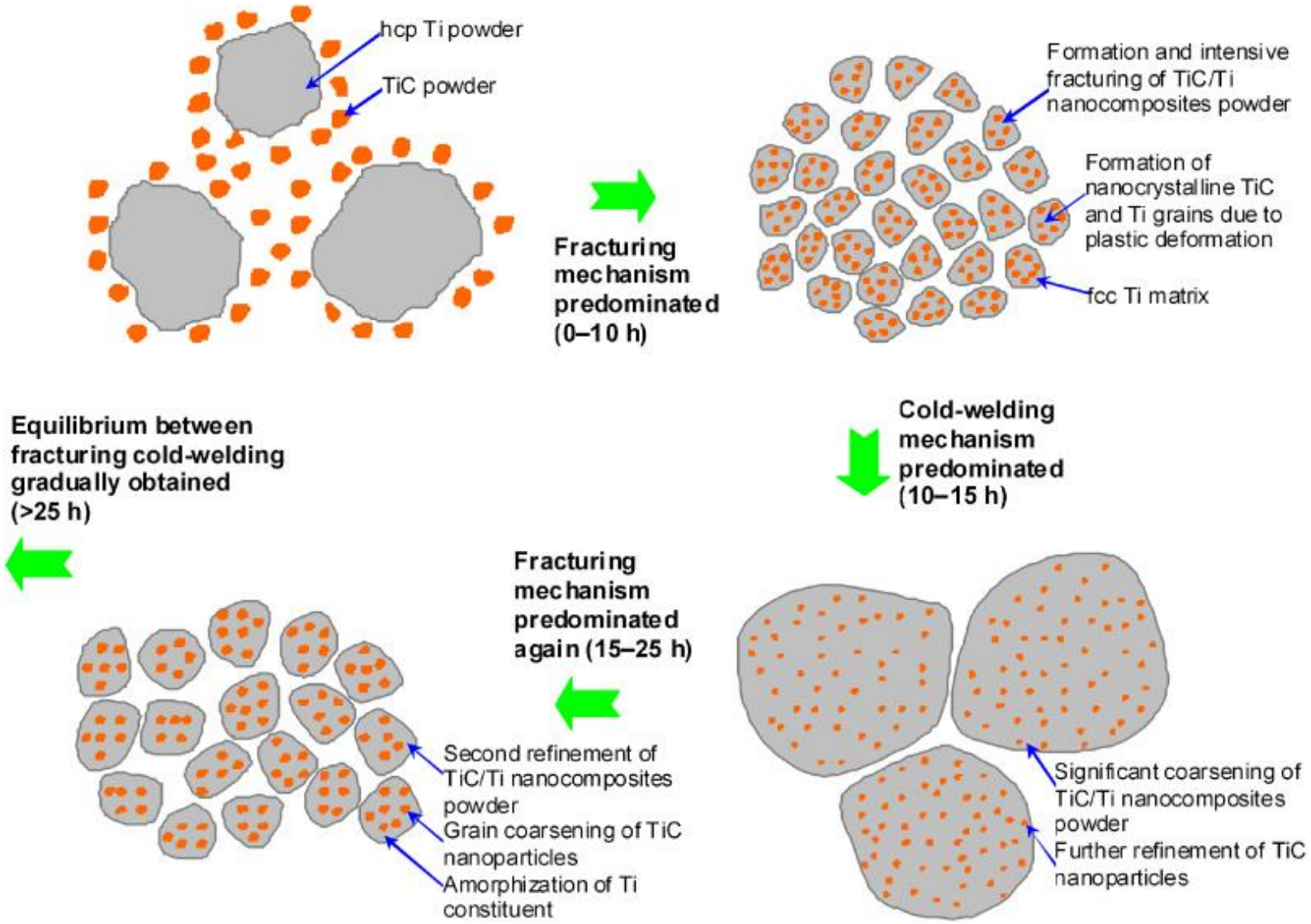
Sıvı faz teknikleri (Liquid-phase techniques): Elektro lif çekme yöntemi (electrospinning)

Mekanik Öğütme



- ✓ Tek fazlı yada intermetalik tozların 3-25 nm boyutlarına kadar küçültülebilmesi
- ✓ İşlem sıcaklığının düşük olması, yeni oluşan tanelerin yavaş büyümesine neden olma avantajı
- ✓ Döküm gibi geleneksel yöntemlerle elde edilemeyen alaşım ve kompozitlerin üretilebilmesi
- ✓ İntermetalik, alaşım, kompozit ve seramiklerin amorf veya nanoyapılı ve çözünürlük sınırlarının ötesinde alaşımlama yapılabilmesi

Mekanik Öğütme



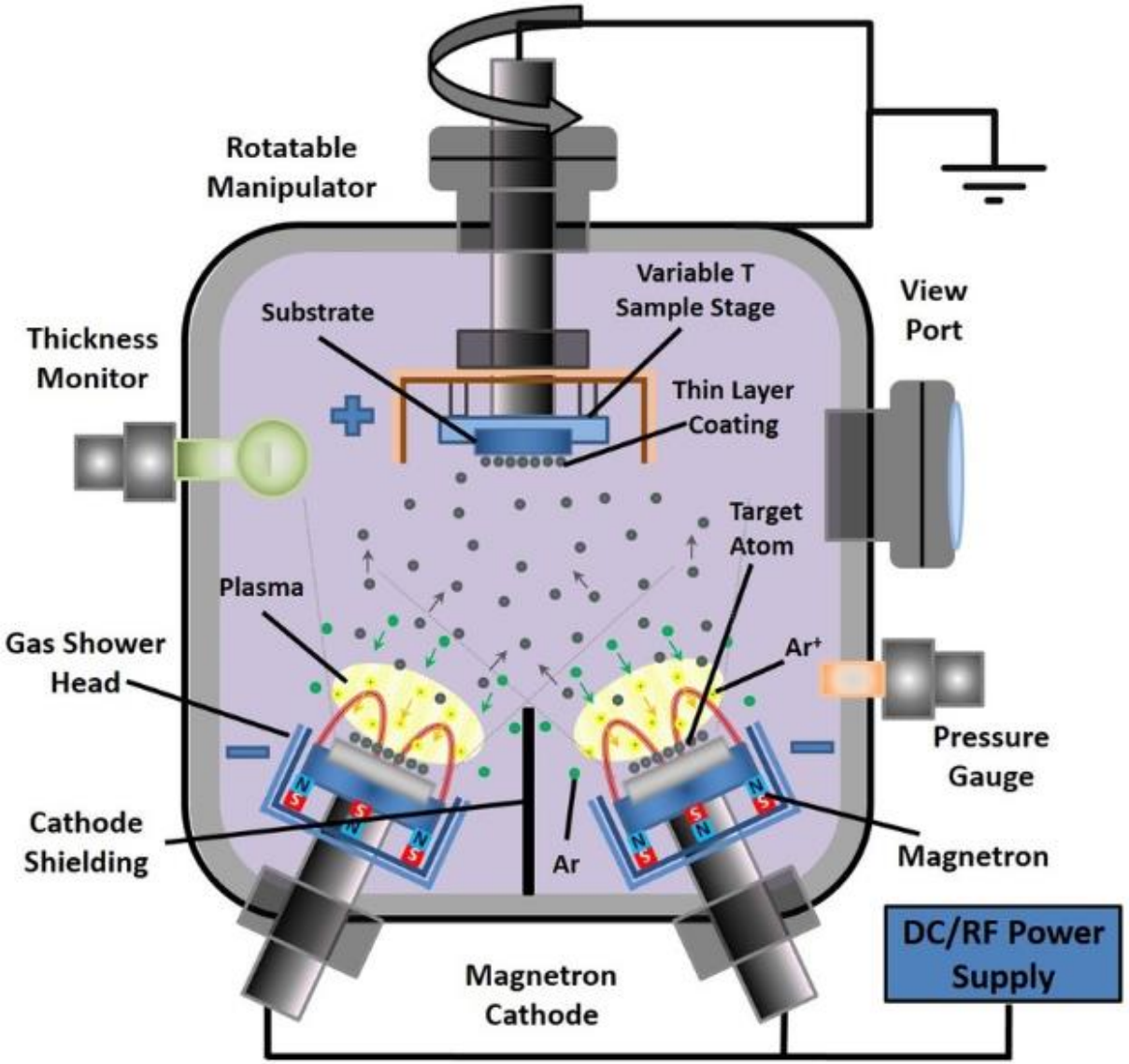
✓ **Metal-seramik kompozitlerin üretilmesinde çok etkili**

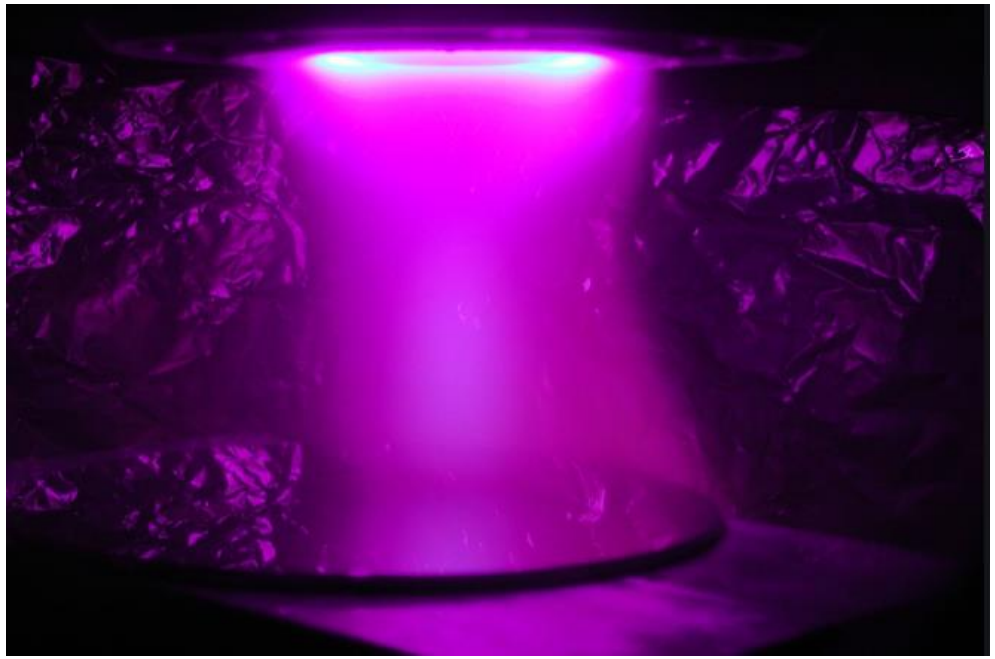
Dongdong Gu *et al* 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 135402

Mekanik Öğütme

Ata Dolatmoradi *et al* 2013 *Powder Tech.* **233** 208-214

Sıçratma Yöntemi

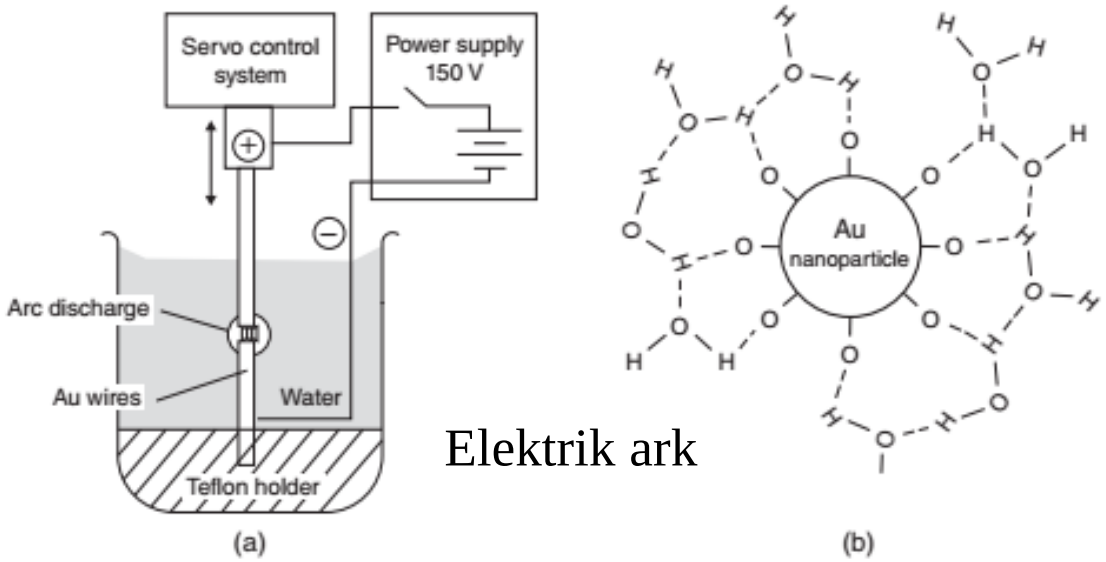




- ✓ İnce film üretiminde kullanılır.
- ✓ Momentum transferi mekanizması ile çalışır.

Dağlama Yöntemleri

Kelime anlamı olarak dağlama malzeme uzaklaştırma demektir ve çok sık kullanılan bir şekillendirme prosesidir. Dağlama, aynı zamanda nanomalzeme üretiminde de kullanılabilir. Malzeme uzaklaştırma işlemi kimyasal olarak, plazma ile ya da elektrik ark ile olabilmektedir.



Elektrik ark

Figure 2.3 (a) Set up for etching by electric arc discharge and (b) resultant water stabilization of Au NPs in solution. Tien et al. [4] © 2007 IPEM. With permission of Elsevier.

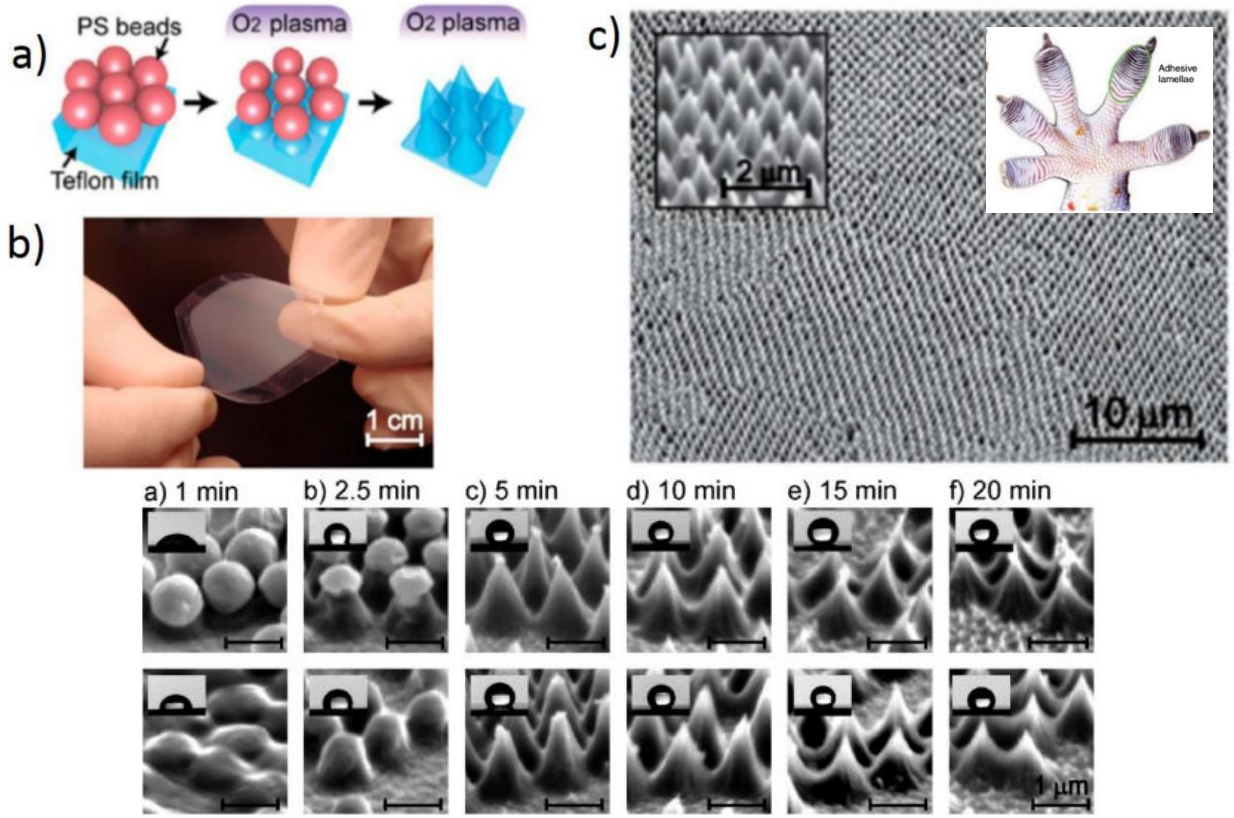


Figure 2. (a–f) SEM images of Teflon nanocones with PS beads (top row) and after dissolution of PS beads (bottom row). The structures are created with different etching times; (a) 1, (b) 2.5, (c) 5, (d) 10, (e) 15, and (f) 20 min. All scale bars indicate 1 μm. The insets show the photos of water droplets (10 μL) on the corresponding samples.

Toma, M. ACS Appl. Mater. Interfaces **2014**, 6, 11110–11117.

1 mm Au tel,

70-100 V / 2-3 ms ve 20-40 V / 10 µs

Lazer Ablasyonu

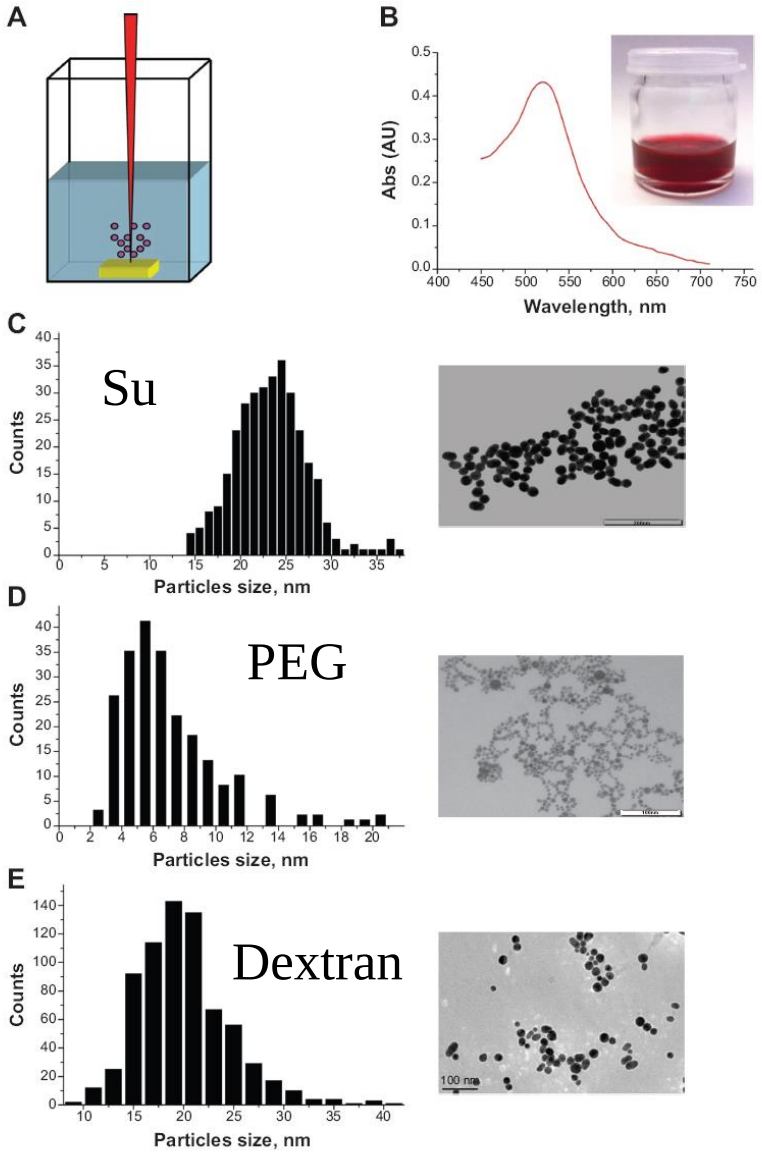
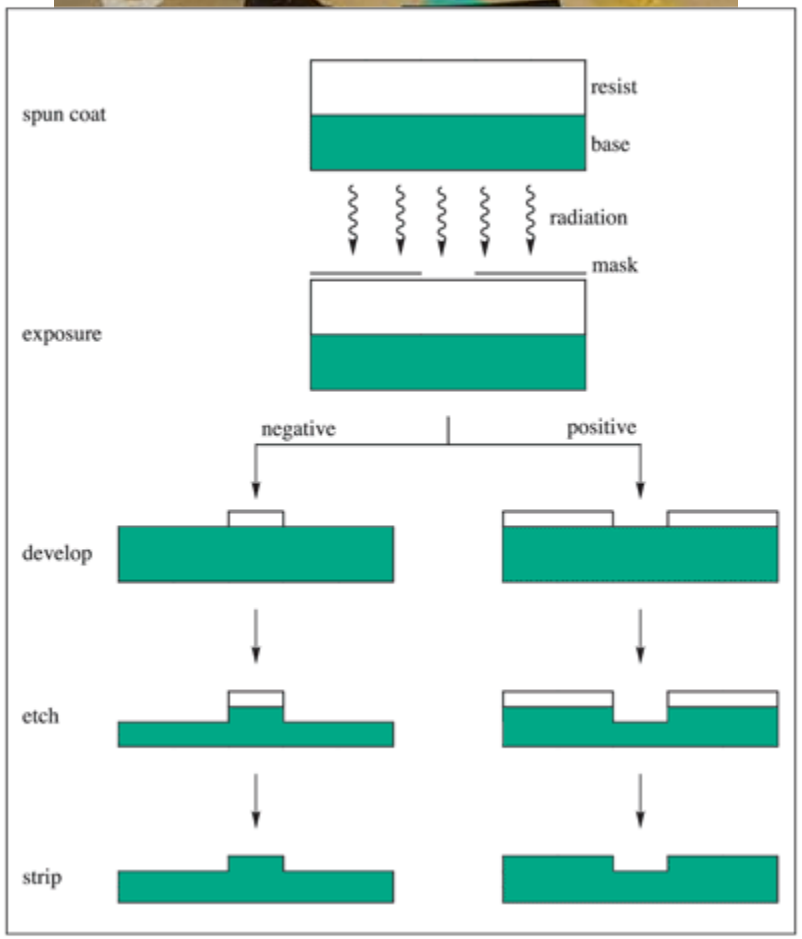


Figure 1 Synthesis of gold nanoparticles (Au-NPs) by laser ablation. (**A**) Schematics of laser ablation in aqueous solution. (**B**) Extinction spectrum of Au-NPs prepared by femtosecond laser ablation and further fragmentation in deionized water. The inset shows an image of a typical solution of Au-NPs. Transmission electron microscopy images and corresponding size distributions of laser-synthesized Au-NPs in deionized water (**C**), Au-NPs in solution of polyethylene glycol (**D**), and Au-NPs in solution of dextran (**E**).

Correard, Florian, et al. *International journal of nanomedicine* 9 (2014): 5415

Litografi (Basım)



Litografi aşamaları:

1- Bir altlığı (Si veya cam) hassas polimer tabaka (resist) ile kapla

2- Bu polimer tabakayı ışık, elektron ya da iyon demetine maruz bırak

3- İstenilen görüntüyü uygun bir geliştirici kimyasal ile elde et (pozitif ya da negatif)

Litografi uygulamaları **fotolitografi** ve **taramalı litografi** olarak 2 ana gruba ayrılır.

Yarıiletken teknolojisinde entegre devrelerin üretilmesinde kullanılmakta

Yumuşak Litografi (Soft Lithography)

- ✓ Bu yöntemde çözünürlüğü belirleyen masterın yüzeyini dolduracak polimerin ıslatma karakteri ve van der Waals etkileşimleridir, optik özellikler değildir.
- ✓ Fotolitografi, izolasyonun, düzenin, sürekliliğin ve homojenitenin önemli olduğu yarıiletken teknolojisinde hala etkinliğini korumaktadır.
- ✓ Basit, esnek ve temiz ortamın kritik olmadığı bazı uygulamalarda (mikrof cihazlar) avantajlı
- ✓ Master oluşumu için fotolitografiye ihtiyaç duymakta

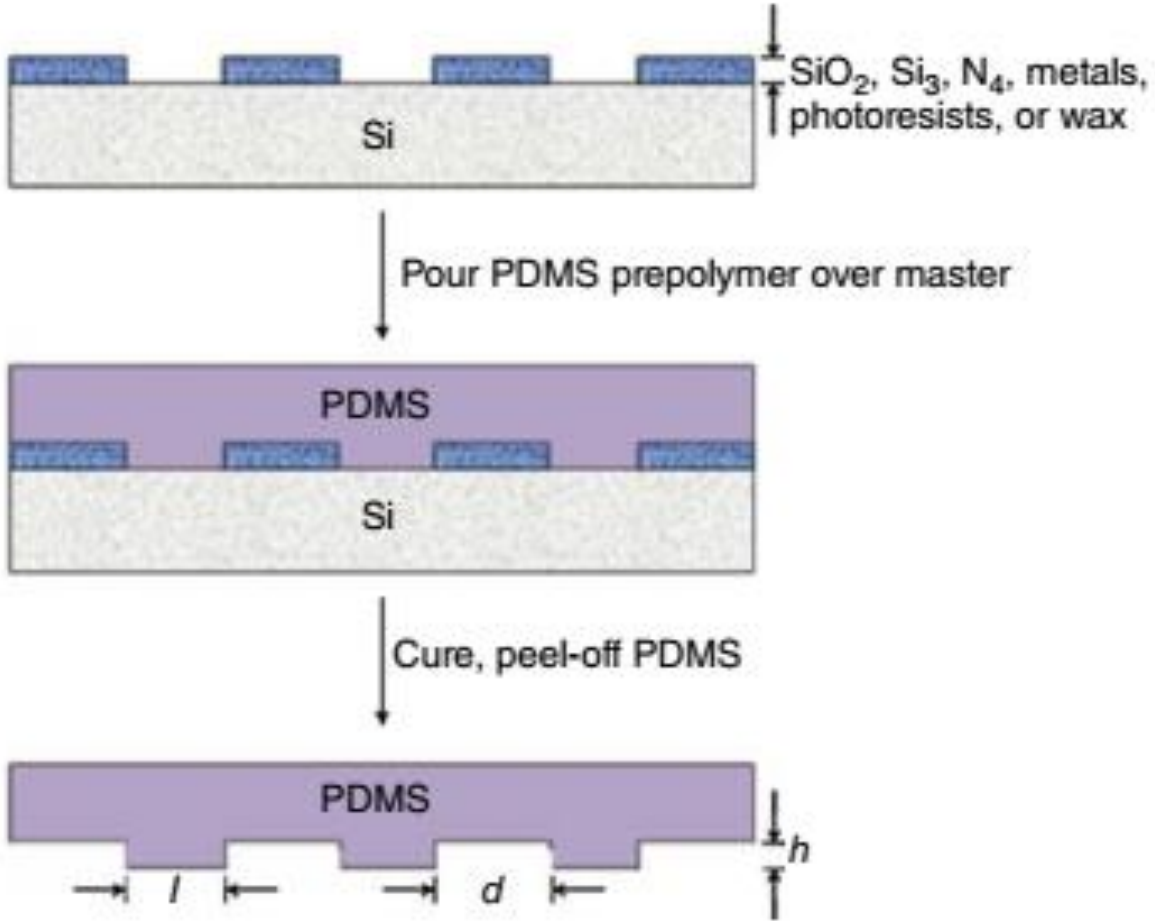


Figure 2.5 Soft lithography with polydimethyl siloxane (PDMS) molds. From Ref. [6].

Nanoimprint Litografi (NIL)

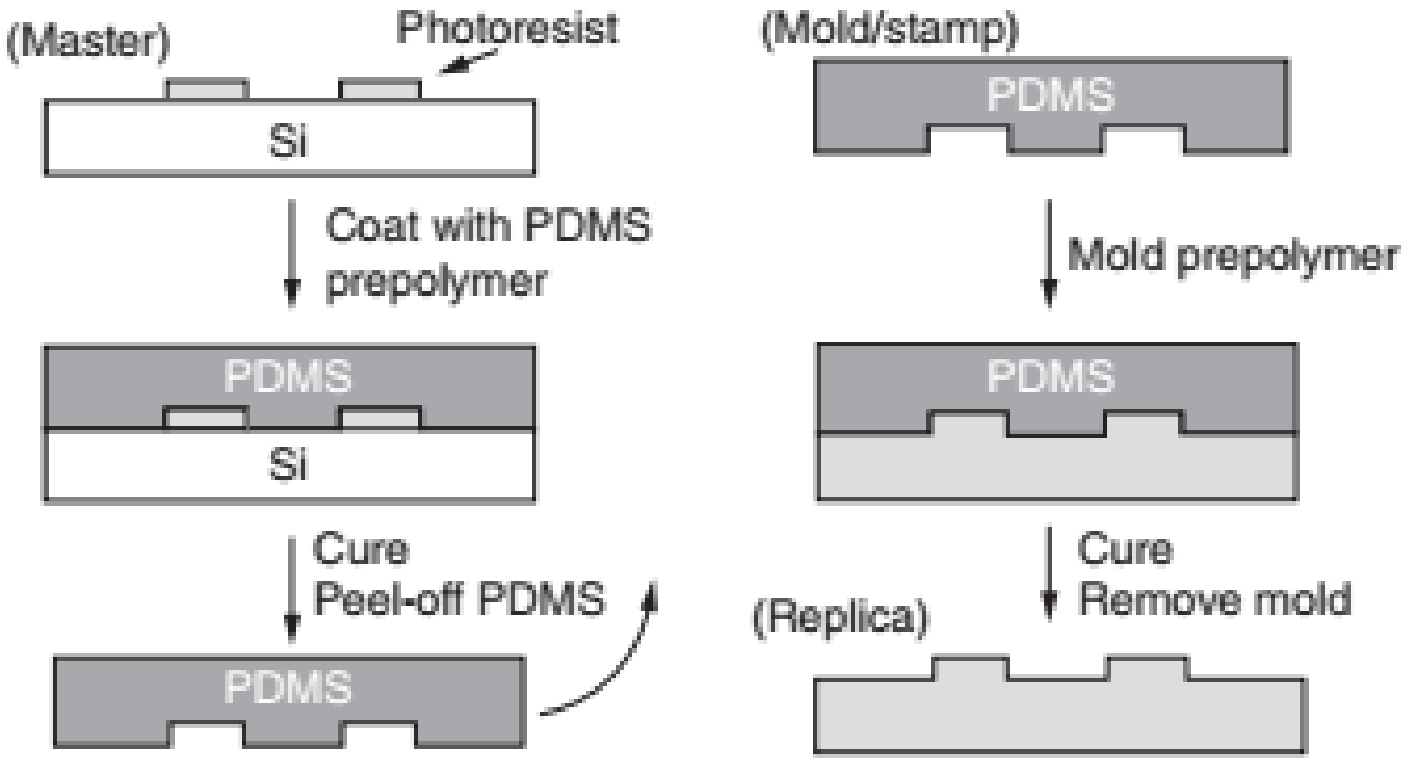


Figure 2.6 Schematic of nanoimprint lithography process.

- ✓ Düşük maliyet ve yüksek üretim hızı
- ✓ Termoplastik malzeme kullanımı
- ✓ Farklı yükseklik seviyelerine sahip üretime uygun
- ✓ Üretilen şablonu ikincil bir dağlama işlemine gerek kalmadan son ürün şeklinde kullanımı
- ✓ Düşük maliyet yüksek hızda 10 nm çözünürlük
- ✓ Yalnızca entegre devrelerde değil biyoloji, sağlık, kimya ve diğer alanlarda kullanabilir

Nanoküre Litografisi (Nanosphere Lithography (NSL))

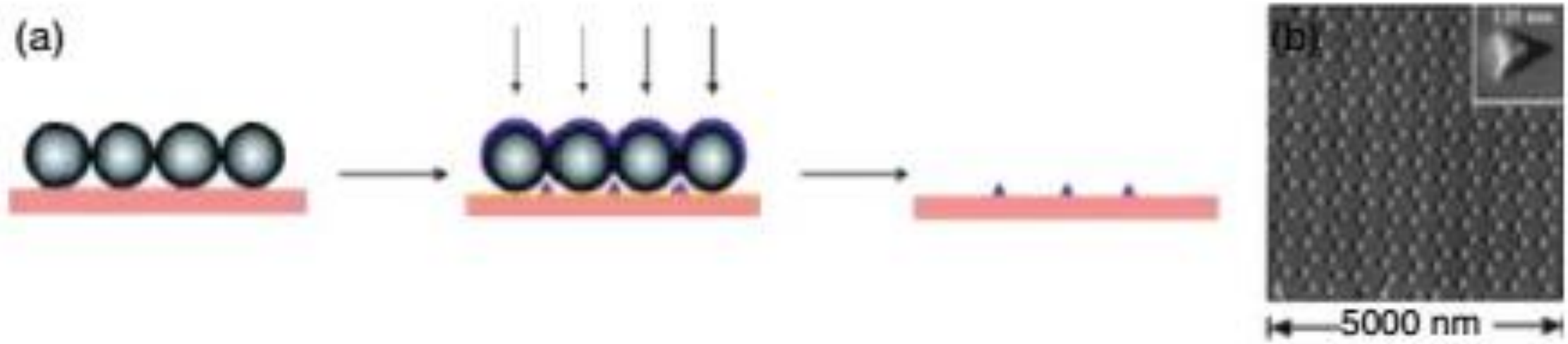


Figure 2.7 Nanosphere lithography. (a) Schematic illustration of the NSL process and (b) SEM image of triangular gold nanoprism as a product of nanosphere lithography. Liu et al. [8] © 2013. With permission of RSC.

- ✓ Sıvı ortamında disperse edilmiş nano küreler maske olarak kullanılmakta
- ✓ Disperse edici olarak kullanılan sıvıya ve yüzeyin özelliklerine göre şablon oluşmakta
- ✓ Nano kürelerle oluşturulan şablonun boşlukları altın, gümüş gibi malzemeler ile sıçratma yöntemiyle doldurulmakta
- ✓ Oluşturulan altın paternler nanatüp veya ZnO büyütmede kullanılabilmekte

Elektron Demeti Litografisi

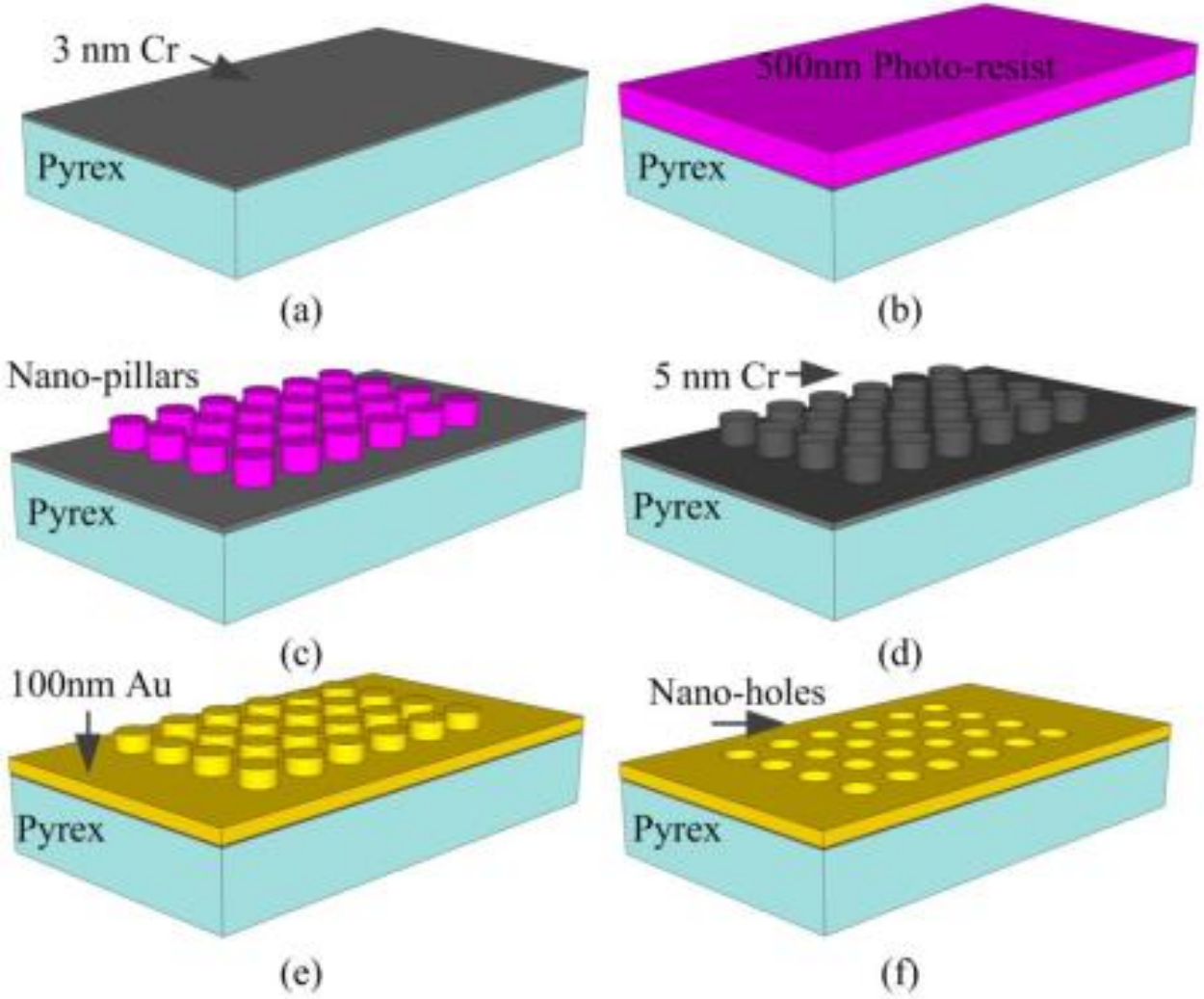
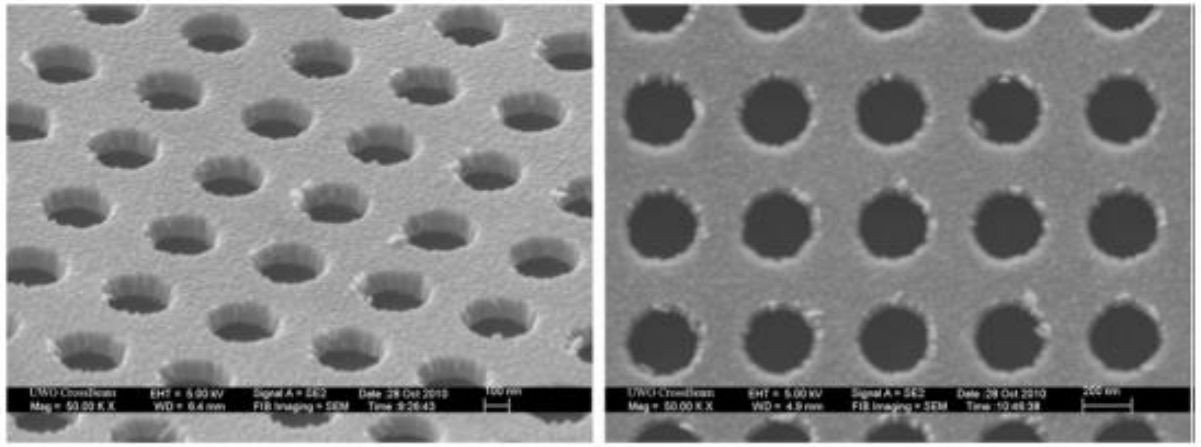


Fig. 1. Electron beam lithography (EBL) for fabrication of nano-hole arrays

- ✓ Kullanılan parçacığa göre elektron-demeti litografi veya iyon-demeti (H, He, Li) litografi olarak adlandırılmakta
- ✓ Elektron-demeti litografinin fotolitografiye göre avantajlı yanı yüksek (50 nm) çözünürlüktür. Bu etki iyon-demetinde azalmakta, ancak fotolitografiden iyidir.
- ✓ Düşük üretim hızı temel dezavantaj



Najiminaini, Mohamadreza, et al. *Optics express* 19.27 (2011): 26186-26197.

Fig. 2. SEM images of a nano-hole array in a 100 nm gold film: a) angle view, and b) top view.

Ultrasonik Spray Pirolizi

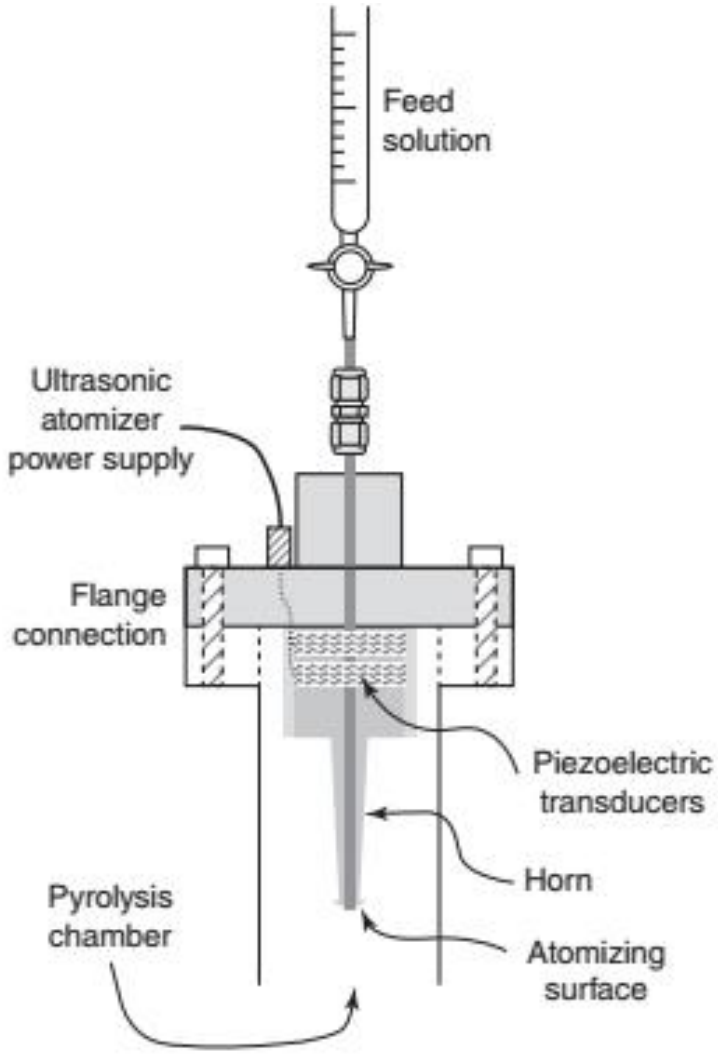
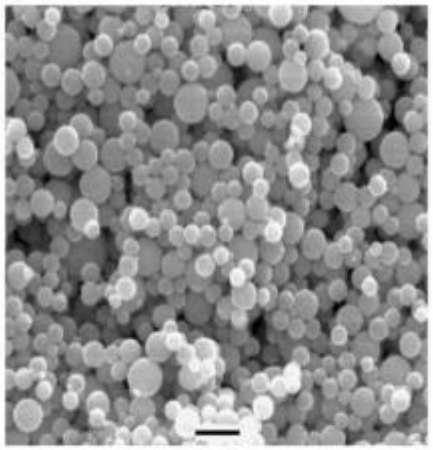


Figure 2.9 Schematic of ultrasonic spray pyrolysis setup. Pingali et al. [10] © 2005. With permission of AAAR.

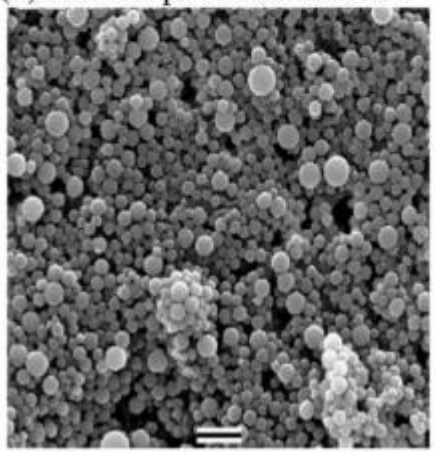
(a) 1.0wt% precursor solution



1 μm

Mean particle diameter: 0.3 μm

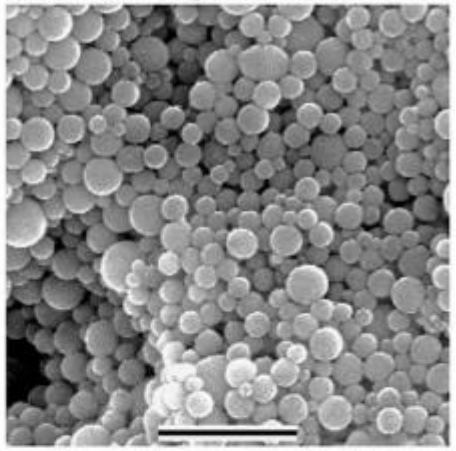
(b) 0.2wt% precursor solution



1 μm

Mean particle diameter: 0.2 μm

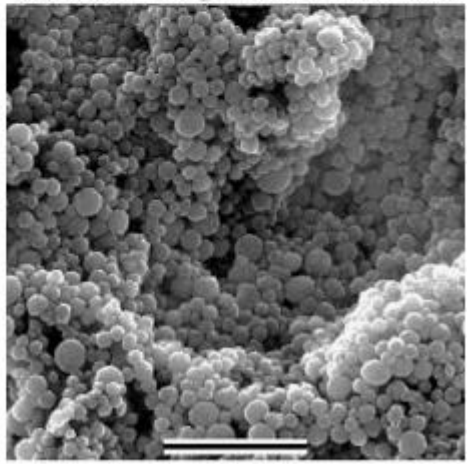
(a) 0.05wt% precursor solution



1 μm

Mean particle diameter: 150 nm

(b) 0.01wt% precursor solution

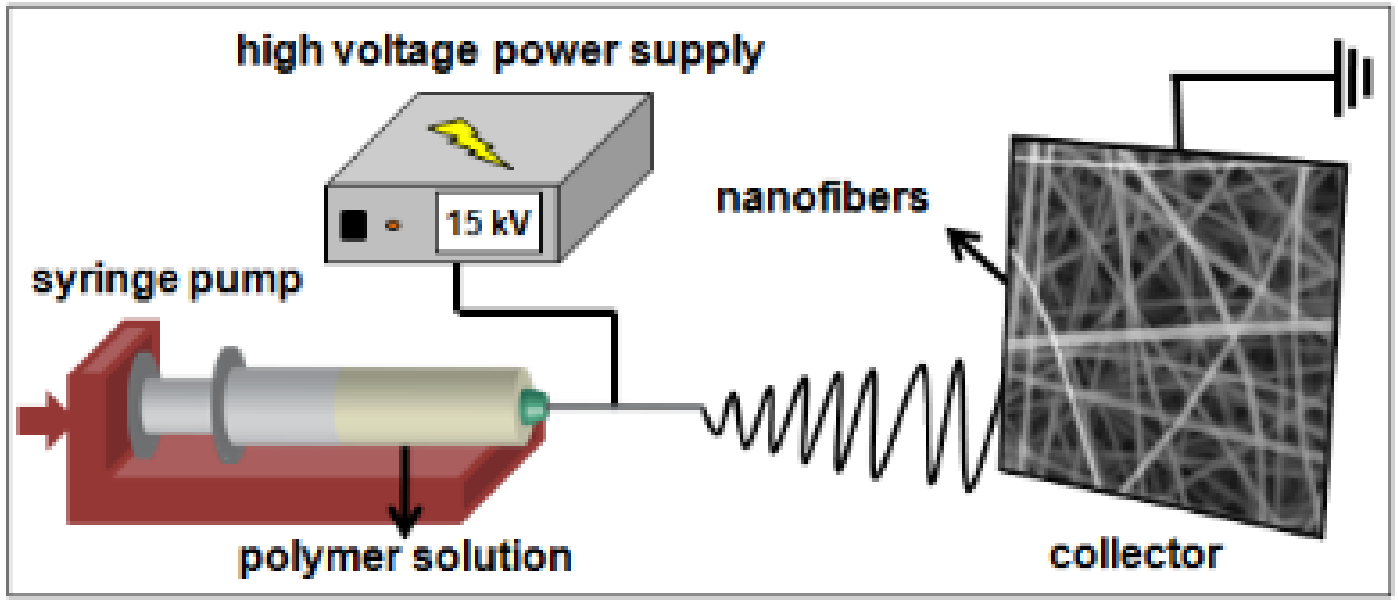


1 μm

Mean particle diameter: 90 nm

Tsai, S. C., et al. *Journal of materials science* 39.11 (2004): 3647-3657.

Lif Çekme - Electrospinning



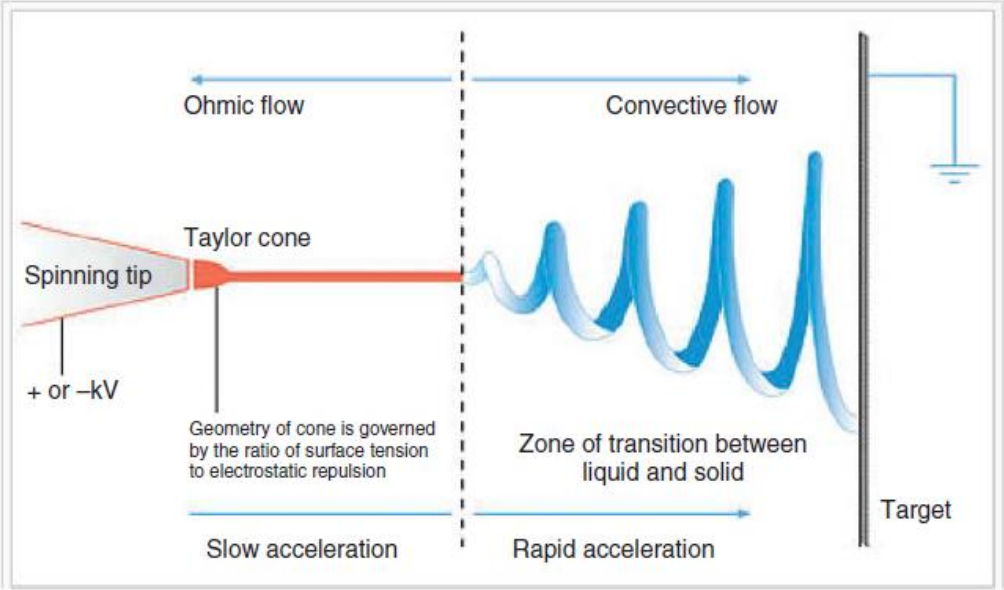
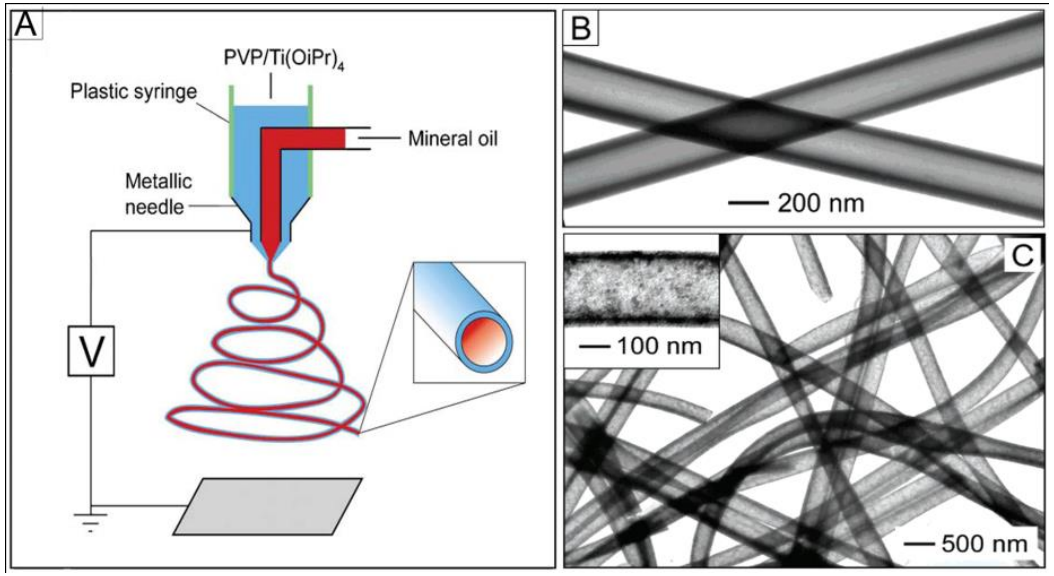


Figure 2.11 Schematics of electrospinning process for nanofibe synthesis. Li and Xia [13]. © 2004. With permission of Wiley-VCH.



Electrospun Nanofibers: From Rational Design, Fabrication to Electrochemical Sensing Applications
http://dx.doi.org/10.5772/57099

- ✓ Fiber oluşumu mekanik bir kuvvet ile değil elektriksel etkileşimlerin sonucudur.
- ✓ Fiberlerin topraklanmış yüzeyde birekeceği şekilde, elektriksel yükler polimer çözeltiyi fibere çekmektedir.
- ✓ Tasarıma göre poroz veya çekirdek-kabuk fiberler üretilebilir.