

TÜRKİYE CUMHURİYETİ
AVRUPA BİRLİĞİ BAKANLIĞI



REPUBLIC OF TURKEY
MINISTRY FOR EU AFFAIRS



Co-funded by the
Erasmus+ Programme
of the European Union



NANOTEKNOLOJİ 2

KARAKTERİZASYON VE UYGULAMALAR

UNINANO

Evrensel Nanoteknoloji Becerileri Geliştirme ve
Motivasyon Kazandırma

Proje no: 2016-1-TR01-KA2030034520

EDİTÖRLER

Prof Dr. Mustafa ERSÖZ
Dr. Mine SULAK
Dr. Massimo BERSANI

Dr. Arzum İŞİTAN
Meltem BALABAN
Dr. Zeha YAKAR
Dr. Cumhuri Gökhan ÜNLÜ
Dr. Volkan ONAR



Erasmus+ Programı kapsamında Avrupa Komisyonu tarafından desteklenmektedir. Ancak burada yer alan görüşlerden Avrupa Komisyonu ve Türkiye Ulusal Ajansı sorumlu tutulamaz.

NANOTEKNOLOJİ 2

EDİTÖRLER

Prof Dr. Mustafa ERSÖZ

Dr. Mine SULAK

Dr. Massimo BERSANI

Dr. Arzum İŞİTAN

Meltem BALABAN

Dr. Zeha YAKAR

Dr. Cumhuri Gökhan ÜNLÜ

Dr. Volkan ONAR

Denizli 2018

~ 1 ~

NANOTEKNOLOJİ 2

EDİTÖRLER

Prof Dr. Mustafa ERSÖZ
Dr. Mine SULAK
Dr. Massimo BERSANI

Dr. Arzum İŞİTAN
Meltem BALABAN
Dr. Zeha YAKAR
Dr. Cumhuri Gökhan ÜNLÜ
Dr. Volkan ONAR

(0258. 296 41 37 aisitan@pau.edu.tr)

ISBN 978-975-6992-81-4
1.Baskı – Eylül 2018



Her hakkı saklıdır

Bu kitap, Türkiye Ulusal Ajans Başkanlığı tarafından, Erasmus+ Ana Eylem 2 Yükseköğretim Alanı Stratejik Ortaklıklar (KA203) kapsamında desteklenmiş olan, 2016-1-TR01-KA203-034520 numaralı ve “Evrensel Nanoteknoloji Becerileri Geliştirme ve Motivasyon Kazandırma (Universal Nanotechnology Skills Creation and Motivation Development) / UNINANO” isimli projenin çıktısıdır.

"Erasmus+ Programı kapsamında Avrupa Komisyonu tarafından desteklenmektedir. Ancak burada yer alan görüşlerden Avrupa Komisyonu ve Türkiye Ulusal Ajansı sorumlu tutulamaz."

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	7
UNINANO PROJESİ	8
BÖLÜM 1 NANOMALZEME KARAKTERİZASYONUNA GİRİŞ	9
1.1 NANOMALZEME KARAKTERİZASYONU	11
1.1.1 Atomik Kuvvet Mikroskopisi [AFM]	13
1.1.2 Auger Elektron Spektroskopisi [AES]	13
1.1.3 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Mikroskopisi (FITR)	13
1.1.4 Helyum İyon Mikroskopisi [HIM]	13
1.1.5 Dinamik Sekonder İyon Kütle Spektrometrisi [SIMS]	14
1.1.6 X- Işını Floresan Analizi [XRF, EDX]	14
1.1.7 Sıyrılan X Işını Floresanı	14
1.1.8. Enerji Geri Saçılım Elektron Kırınımı [EBSD]	14
1.1.9 Taramalı Elektron Mikroskopisi [SEM]	15
1.1.10 Taramalı Tünelleme Mikroskopisi [STM]	15
1.1.11 Statik Sekonder Kütle İyon Spektrometrisi [S-SIMS]	15
1.1.12 Yüzey Raman Spektroskopisi	16
1.1.13 Geçirimli Elektron Mikroskopisi [TEM]	16
1.1.14 X Işını Kırınım ve Yansıma [XRD]	16
1.1.15 X Işını Fotoelektron Spektroskopisi [XPS]	16
1.1.16 X Işını Reflektometrisi [XRR]	17
BÖLÜM 2 MİKROSKOPİ	19
2.1 SEM ANALİZİ	21
2.1.1 Enstrümantasyon	23
2.2 Uygulama Durumları	26
2.2 TARAMALI SONDALI MİKROSKOPLAR (TSM)	34
2.2.1 Araçlar	35
2.2.2 Uygulama Alanları	41
2.3 HELYUM İYON MİKROSKOBU (HIM)	49
2.3.1 İlkeler	50
2.3.2 Enstrümantasyon	52
2.3.3 Nanoyapılı Ge Katmanı Uygulaması	53
BÖLÜM 3 SPEKTROSKOPİ VE SPEKTROMETRİ	59
3.1 X IŞINI KIRINIMI (XRD)	61
3.1.1 Uygulamalar	63
3.2 X-IŞINI FLORESAN ANALİZİ	67

3.2.2 X-Işını Floresan Analizi	72
3.2.3 Toplam Yansıma XRF, Yatay Geliş İnsidansı-XRF,	75
3.3 X IŞINI FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİ (XPS)	88
3.3.1 Tekniğin İlkeleri ve Enstrümantasyon	89
3.3.2 Uygulama Örnekleri	94
3.4 RAMAN SPEKTROSKOPİSİ	100
3.4.1. Klasik Dalga Yorumu	100
3.4.2. Kuantum Parçacığı Yorumlanması	103
3.4.3 Enstrümantasyon	105
3.4.4 Uygulamalar	105
3.4.5 Raman Spektrum Analizi Örneği	106
3.5 İKİNCİL İYON KÜTLE SPEKTROMETRİSİ (SIMS)	112
3.5.1 Temel İlkeleri	115
3.5.3 Derinlik Profillemesi	119
3.5.4 Uygulamalar	122

BÖLÜM 4 UYGULAMALAR **129**

4.1 YÜZEY PLAZMONLARI VE UYGULAMALARI	131
4.1.1 Yüzey Plazmon Polaritonları	132
4.1.3 Kimyasal ve Biyolojik Algılama İçin Yüzey Plazmaları	138
4.1.4 Plazmonik Fotodetektörler	139
4.2 ELEKTRONİK UYGULAMALARI	144
4.2.1 Nanoelektronik	145
4.2.2 Nanobilgisayarlar	150
4.2.4 Tıpta Nanoelektronik	153
4.3 BİYOMEDİKAL ve NANOBİYOTEKNOLOJİ UYGULAMALARI	157
4.3.1 Nanomalzemelerin Teşhis Uygulamalarında Kullanımı	157
4.3.2 Nanomalzemelerin İlaç Salım Uygulamalarında Kullanımı	164
4.4 TEKSTİL UYGULAMALARI	175
4.4.1 Nanoteknoloji İle Üretilen Akıllı Tekstiller	176
4.4.2 Nano Tekstil Üretim Yöntemleri	181
4.4.3 Lif ve İplik Üretimi Sırasında Nano Teknoloji Kullanımı	181
4.4.4 Nano Bitim İşlemleri	183
4.5 ÇEVRE UYGULAMALARI	192
4.5.1 Nanoparçacıkların Kullanımı	192
4.5.2 Sürdürülebilir Ürünler	193
4.5.3 Sensör Uygulamaları	199
4.6 ASKERİ UYGULAMALAR	204
4.6.1 Askerlere Yönelik Nanoteknolojiler	204
4.6.2 Asker Kıyafetindeki Biyokimyasal Algılama, Sağlık Durumu	210

4.6.3 Askerlerin takibi, izlenmesi ve uzaktan kimlik tanımı	211
4.7 AMBALAJ UYGULAMALARI	216
4.7.1 Ambalajlama	216
4.7.2 Nanoteknoloji ve Ambalajlama	217
4.7.3 Nanoteknoloji Ambalaj Tasarım Stratejisi	219
4.7.4 Geleceğin Ambalajları	221
BÖLÜM 5 ÇEVRE, SAĞLIK VE GÜVENLİK HUSUSLARI	231
5.1 ULUSLARARASI NÖRMLAR VE YÖNETMELİKLER	233
5.1.1 Neden belirli Standartlar geliştirmeliyiz?	233
5.1.2 Nanoteknolojiler için Hangi Yönetmelikler Mevcuttur?	234
5.1.3 Nanoteknolojilere İlişkin ISO/TC 229	235
5.1.4 Nanoteknoloji Amaçlarına İlişkin ISO/TC 229	236
5.1.5 Nanoteknolojiye İlişkin Normlar ve Düzenlemeler	238
BÖLÜM 6 NANOTEKNOLOJİ ve İNOVASYON	247
6.1 NANOTEKNOLOJİDE İNOVASYON	249
SORULAR	259

ÖNSÖZ

21. yüzyılın endüstriyel devriminin temel teknolojisi olan nanoteknoloji, maddeyi atomik ve moleküler seviyelerde kontrol edebilme bilimidir. En basit anlamıyla ve bilimsel belirleme ve tecrübelerle dayanarak, çevre, enerji, malzeme dayanıklılığı ve uygun tüketime olan katkısının bir sonucu olarak, nanoteknolojinin dünyanın yaşanabilirliğini korumadaki payı çok açıktır.

Bugün, yüksek katma değerli teknoloji, askeriye, tıp, otomotiv, tekstil uygulamaları gibi yoğun rekabet gerektiren iş hatları için önemlidir. Son yıllarda, nanoteknolojik keşifler, özellikle malzeme bilimi ve hayatımızda yer alan birçok yeni ürün veya işlemden önemli bir ilerleme sağlamıştır.

Genel olarak, nanoteknoloji eğitimi lisans-üstü seviyede yürütülmekte ve birçok üniversitede çok sayıda nanoteknoloji eğitim programı yüksek lisans ve doktora programlarında giderek artmaktadır. Bununla birlikte, nanoteknoloji eğitimi lisans eğitim düzeyinde birçok doğal bilim ve mühendislik alanlarında oldukça sınırlıdır.

Lisans öğrencileri ve genç öğrenciler için doğal bilimler ve mühendisliğe yönelik kitaplar nanoteknoloji ve uygulamaları açısından konuyla ilgili tüm hususları bir derleme olarak sunmaktadır. Ayrıca kitaplar lisans seviyesinde bu konunun alanıyla ilgili bir farkındalık yaratarak pratik-temelli bilgi sunmakta ve nanoteknoloji materyalleriyle ilgili görsel ve e-öğrenme şemalarını desteklemektedir.

Kitap 1 nanoteknolojinin temel prensipleri ve esas özelliklerinin bir teorik tanımını sunmak üzere hazırlanmıştır.

Kitap 2 ise karakterizasyon teknikleri, mikroskop, spektroskopi ve çevre, sağlık ve güvenlik konularında nanoteknolojinin uygulamalarını içermeye yönelik hazırlanmıştır.

Her iki kitabın bölümlerine katkıda bulunan tüm araştırmacılara ve yazarlara teşekkür etmek isteriz. Erasmus+ Programına “Universal Nanotechnology Skills Creation and Motivation Development KA203- Strategic Partnerships (2016-1-TR01-KA203-034520)” Projesini ve bu kitapların yayınlanmasını desteklediği için şükranlarımızı sunarız.

Prof. Dr. Mustafa Ersöz, Editör

UNINANO PROJESİ

Türkiye Ulusal Ajans Başkanlığı tarafından, Erasmus+ Ana Eylem 2 Yükseköğretim Alanı Stratejik Ortaklıklar (KA203) kapsamında desteklenmiş olan, 2016-1-TR01-KA203-034520 numaralı ve “Evrensel Nanoteknoloji Becerileri Geliştirme ve Motivasyon Kazandırma (Universal Nanotechnology Skills Creation and Motivation Development) / UNINANO” isimli projemizin temel ürünlerinden birisi olan Nanoteknoloji 2 kitabını okumaktasınız.

UNINANO Projesinde, Pamukkale Üniversitesi yürütücülüğünde Selçuk Üniversitesi ve Afyon Kocatepe Üniversitesi'nden nanoteknoloji konusunda uzman Öğretim Üyelerinin yanı sıra İtalya'dan Bruno Kessler Vakfı ve Cosvitec, Romanya'dan Cluj-Napoca Üniversitesi ve Yunanistan'dan CCS kuruluşları yer almıştır.

Türkiye'nin 2023 stratejik hedeflerinden birisi olan nanoteknoloji konusunda farkındalığı arttırmak UNINANO'nun temel hedefini oluşturmuştur. Bu hedef doğrultusunda, yazılı ve görsel eğitim-öğretim materyalleri hazırlanmış olup, öğrenci ve öğretim elemanlarının kendilerini nanoteknoloji konusunda ilerletmesine katkıda bulunmak amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda 2 tane ders kitabı basılı ve elektronik versiyonlar halinde hem Türkçe hem de İngilizce olarak hazırlanmıştır:

- Nanoteknoloji 1: Nanoteknolojinin Temelleri
- Nanoteknoloji 2: Karakterizasyon ve Uygulamalar

Kitapların elektronik versiyonlarına www.pau.edu.tr/uninano proje web sayfasından ulaşılabilir. Ayrıca, kitabın sonunda bulunan soruların cevaplarına, yine web sayfasında yer alan uzaktan öğrenme materyallerinden ulaşılabilir.

Projemizi tamamlamanın mutluluğu ile birlikte;

Projemizi destekleyen Türkiye Ulusal Ajans Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

2 yıl süren projemiz boyunca bizlerden desteğini esirgemeyen Pamukkale Üniversitesi Rektörü ve Proje Yürütücüsü Sayın Prof. Dr. Hüseyin Bağ'a çok teşekkür ederiz.

Tüm ortaklarımıza projemizde göstermiş oldukları özverili çalışma ve gayret için teşekkür ederiz.

Kitabımızın Bilimsel Editörlüğünü yapan Prof. Dr. Mustafa Ersöz, Dr. Mine Sulak ve Dr. Massimo Bersani'ye teşekkür ederiz. Kitap bölümlerinin organizasyonunda ve kitap bölümü yazarlığında görev alan Meltem Balaban'a ve Pamukkale Üniversitesi proje ekibinin diğer üyeleri Dr. Zeha Yakar, Dr. Cumhuri Gökhan Ünlü ve Dr. Volkan Onar'a teşekkür ederiz. Ayrıca, kitabın yazımsal kontrolünde yardımlarını esirgemeyen Dr. Yasemin Öztekin'e çok teşekkür ederiz.

Kitap bölümlerinin hazırlanmasında görev alan Afyon Kocatepe Üniversitesi'nden Dr. Arzu Yakar'a; Cluj-Napoca Üniversitesi'nden Dr. Gratiela Dana Boca'ya; Selçuk Üniversitesi'nden Dr. Mustafa Ersöz, Dr. Gülşin Arslan, Dr. Serpil Edebali ve Dr. İmren Hatay Patır'a; Bruno Kessler Vakfı'ndan Dr. Massimo Bersani, Dr. Mario Barozzi, Dr. Erica Iacob, Dr. Giancarlo Pepponi, Dr. Lia Emanuela Vanzetti, Dr. Rocco Carcione ve Dr. Giovanni Paternoster'a çok teşekkür ederiz.

UNINANO logosunu hazırlayan Ali Gökçe, kitabın kapak tasarımını hazırlayan Aydın Uçar, kitabın dizgisinde yardımcı olan Can Kaya ile birlikte proje faaliyetlerine ve toplantılarına katkıda bulunan Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi öğrencilerine çok teşekkür ederiz.

Dr. Arzum Işıtan
Proje Koordinatörü

www.pau.edu.tr/uninano

<https://www.facebook.com/UninanoPAU/>

https://instagram.com/uninano_pau

https://twitter.com/Uninano_PAU

BÖLÜM 1

NANOMALZEME KARAKTERİZASYONUNA GİRİŞ

1.1 NANOMALZEME KARAKTERİZASYONU

Massimo BERSANI

bersani@fbk.eu

FONDAZIONE BRUNO KESSLER

“Görmezsen” yapamazsın.

GİRİŞ

Karakterizasyon, nanomalzeme gelişiminde temel araştırmadan üretim faaliyetine kadarki tüm aşamalarda çok büyük öneme sahiptir. Nanomalzemelerin ve ilgili teknolojilerin etkin bir doğruluk düzeyi ve verimlilik sağlaması gerekiyorsa, özel analitik tekniklerin de (nanometroloji) önemi göz ardı edilemez. Nanometrolojinin, kimyasal ve fiziksel özellikler, elektriksel ve yapısal özellikler, ısı ve tribolojik özellikler ve nanometre ya da altı seviyede üç boyutlu uzamsal çözünürlükle ilgili eksiksiz malzeme karakterizasyonu sağlamalıdır. Nanomalzeme özelliklerini ve davranışlarını anlamak için analitik cihazları ve ilgili metodolojiyi geliştirmek ve yükseltmek gereklidir. Temel araştırma, uygulamaların gelişimini anlamaya yönelik temel mekanizmalar ve endüstriyel üretimin izlenmesi, son derece güçlü ve eksiksiz bir analitik yaklaşım gerektirir. Mikroelektronik teknolojisindeki inanılmaz gelişim, zorunlu ve vazgeçilmez faktörleri ortaya koymuştur. Aslında mikroelektronik gelişim, başlangıçtan itibaren metroloji desteğiyle karakterize edilmiştir. Özel analitik tekniklerin ve spesifik yöntemlerin etkisi olmasaydı, mikroelektronik, hayatlarımıza bugünkü etkiyi ve gelişmeleri sağlayamazdı. Nanoteknoloji alanında, analitik tekniklerin etkisi, mümkün olduğunca, daha önemli olacaktır.

Şekil 1.1.1’de genel olarak kullanılan analitik tekniklerin şeması verilmiştir. Örneklerde yerel girdi oluşturmak için iyi tanımlanmış bir prob kullanılmıştır. Örnek geri beslemesi, spesifik bir bölgeden gelen çeşitli sinyal emisyonlarıdır. Analiz süreci, bu sinyallerin uygun bir analizör tarafından kaydedilmesidir.

Önemli konulardan biri de örnek üzerine verilen primer ışın modifikasyonları ile ilgilidir. Genelde, primer ışın ile ilişkili girdi enerjisi aşağıdaki gibi etkiler doğurur: kimyasal reaksiyonlar, difüzyon, yeniden kristallenme, morfolojik deformasyon.

Analizin gerektirdiği ortamla ilişkili ciddi kısıtlamalar da söz konusu olabilir. Pek çok teknik, biyolojik ve polimerik nanomalzemeler gibi çok sayıda numuneye uygun olmayan Ultra Yüksek Vakum ortamının kullanılmasını gerektirir. Diğer kısıtlamalar arasında ise örneklerin çok kez yalıtım özellikleri, genel morfolojileri ve kullanım olasılıkları açısından değerlendirilmesi bulunmaktadır. Bazı durumlarda büyük bir örnek gereklidir.

Birincil Işın:

- **Atomlar / iyonlar**
- **Elektronlar**
- **Fotonlar (X-ışınları, UV, IR...**
- **"Atomsal uyarılma"**

İkincil Işın:

- **Atomlar / iyonlar**
- **Elektronlar**
- **Fotonlar (X-ışınları, UV, IR...**
- **.....**



şekil 1.1.1. Karakterizasyon sürecinin temel şeması

Bu bölümde nanomalzemeleri karakterize etmek için kullanılan birkaç analitik teknik açıklanmıştır. Bu teknikler üç ana gruba ayrılır: Mikroskopi; Spektroskopi; Spektrometri.

- *Mikroskopi*, örnek morfolojisi hakkında bilgi verir; nanoyapı, şekil ve boyut belirlenmesine yardımcı olur.
- *Spektroskopi*, bileşim analizin yapılmasını ve kimyasal bilgilerin elde edilmesini sağlar.
- Kantitatif ve derinlik profili karakterizasyonu ise *spektrometri* teknikleri ile elde edilir.

Giriş ünitesinin sonraki bölümünde genel bir bakış açısı sunmak adına nanomalzemelerde kullanılan analitik tekniklerin bir özeti verilmiştir:

1.1.1 Atomik Kuvvet Mikroskopisi [AFM]

- Karakteristik parametre: Van der Waals kuvveti

- Bilgi tipi: Yüzey topografisi ve pürüzlülük; manyetik ve elektriksel alan dağılımı; yüzeyin elastisite ve viskozitesi
- Lateral çözünürlük: 2-5 nm (düşey çözünürlük ~Å)
- Ortam: Hava/vakum/kontrollü atmosfer
- Kullanıcı beceri düzeyi: yüksek
- Ölçüm için gerekli süre: 15 dakikadan saatlere
- Ekipman maliyeti: orta

1.1.2 Auger Elektron Spektroskopisi [AES]

- Karakteristik parametre: Elektron enerji spektrumu
- Bilgi tipi: Element bileşimi; harita analizi; derinlik profili
- Lateral çözünürlük: 30 nm
- Hassasiyet %0,1
- Ortam: UHV
- Kullanıcı beceri düzeyi: yüksek
- Ölçüm için gerekli süre: 3 saat
- Ekipman maliyeti: orta/yüksek

1.1.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Mikroskopisi (FITR)

- Karakteristik parametre: moleküler titreşim
- Bilgi tipi: Element ve molekül dağılımı
- Lateral çözünürlük: 5 mikron
- Ortam: hava
- Kullanıcı beceri düzeyi: yüksek
- Ölçüm için gerekli süre: 30 dakika
- Ekipman maliyeti: orta

1.1.4 Helyum İyon Mikroskopisi [HIM]

- Karakteristik parametre: yayılan elektron
- Bilgi tipi: morfoloji
- Lateral çözünürlük: 0,3 nm
- Ortam: vakum
- Kullanıcı beceri düzeyi: orta/yüksek
- Ölçüm için gerekli süre: 10 dakika
- Ekipman maliyeti: yüksek

1.1.5 Dinamik Sekonder İyon Kütle Spektrometrisi [SIMS]

- Karakteristik parametre: püsküren iyonlar

- Bilgi tipi: element bileşimi; kütle spektrumu; derinlik profili; çizgi ve harita analizi
- Lateral çözünürlük: 0,1-10 mikron
- Hassasiyet: ppb-ppm
- Ortam: UHV
- Kullanıcı beceri düzeyi: Yüksek
- Ölçüm için gerekli süre: 5 dakika ila birkaç saat
- Ekipman maliyeti: yüksek

1.1.6 X- Işını Floresan Analizi [XRF, EDX]

- Karakteristik parametre: İkinci x ışını floresanı
- Bilgi tipi: element bileşimi
- Lateral çözünürlük: 100 nm
- Hassasiyet %0,1
- Ortam: hava/vakum
- Kullanıcı beceri düzeyi: orta
- Ölçüm için gerekli süre: birkaç dakikadan 1 saate kadar
- Ekipman maliyeti: orta/düşük

1.1.7 Sıyrılan X Işını Floresanı

- Karakteristik parametre: yayılan karakteristik x ışını
- Bilgi tipi: element bileşimi; yoğunluk; tabaka kalınlığı
- Lateral çözünürlük: 1 cm
- Hassasiyet: $10E12 \text{ cm}^2$
- Ortam: hava
- Kullanıcı beceri düzeyi: yüksek
- Ölçüm için gerekli süre: 2 saat
- Ekipman maliyeti: Orta/yüksek

1.1.8. Enerji Geri Saçılım Elektron Kırınımı [EBSD]

- Karakteristik parametre: Elektron kırınımı ve absorpsiyonu
- Bilgi tipi: Kristal yapısı; yönlenme; gerinim; tane morfolojisi ve deformasyon
- Lateral çözünürlük: 10-100 nm
- Ortam: Yüksek vakum
- Kullanıcı beceri düzeyi: Yüksek
- Ölçüm için gerekli süre: saatler

- Ekipman maliyeti: Yüksek

1.1.9 Taramalı Elektron Mikroskopisi [SEM]

- Karakteristik parametre: saçılan ve yayılan elektronların dağılımı ve enerjisi
- Bilgi tipi: Topografi
- Lateral çözünürlük: 0,5 nm
- Ortam: Vakum
- Kullanıcı beceri düzeyi: Orta
- Ölçüm için gerekli süre: 5-10 dakika
- Ekipman maliyeti: orta/yüksek

1.1.10 Taramalı Tünelleme Mikroskopisi [STM]

- Karakteristik parametre: Elektron tünelleme akımının uzamsal varyasyonu
- Bilgi tipi: yüzey elektronik yapısının haritası
- Lateral çözünürlük: 0,1 nm
- Ortam: UHV
- Kullanıcı beceri düzeyi: Yüksek
- Ölçüm için gerekli süre: 1 saat
- Ekipman maliyeti: yüksek

1.1.11 Statik Sekoner Kütle İyon Spektrometrisi [S-SIMS]

- Karakteristik parametre: püsküren atomik ve moleküler iyonlar
- Bilgi tipi: Kütle spektrumu; kimyasal görüntü
- Lateral çözünürlük: 0,1 mikron
- Hassasiyet: $10E9 \text{ cm}^2$
- Ortam: UHV
- Kullanıcı beceri düzeyi: yüksek
- Ölçüm için gerekli süre: 10 dakika
- Ekipman maliyeti: yüksek

1.1.12 Yüzey Raman Spektroskopisi

- Karakteristik parametre: Optik emisyon

- Bilgi tipi: moleküler absorpsiyon
- Lateral çözünürlük: 10 mikron
- Ortam: hava
- Kullanıcı beceri düzeyi: yüksek
- Ölçüm için gerekli süre: 10 dakika
- Ekipman maliyeti: orta

1.1.13 Geçirimli Elektron Mikroskopisi [TEM]

- Karakteristik parametre: elektron saçılımı
- Bilgi tipi: morfoloji; kristal yapısı; defekt dağılımı
- Lateral çözünürlük: 0,1 nm
- Ortam: UHV
- Kullanıcı beceri düzeyi: yüksek
- Ölçüm için gerekli süre: 1 saat
- Ekipman maliyeti: Yüksek

1.1.14 X Işını Kırınım ve Yansıma [XRD]

- Karakteristik parametre: kırılan x ışını
- Bilgi tipi: yüzey kristal yapısı
- Lateral çözünürlük: 0,1 mm
- Ortam: hava
- Kullanıcı beceri düzeyi: orta
- Ölçüm için gerekli süre: 5-20 dakika
- Ekipman maliyeti: orta

1.1.15 X Işını Fotoelektron Spektroskopisi [XPS]

- Karakteristik parametre: fotoelektron enerjisi
- Bilgi tipi: element bileşimi; kimyasal bağlar; nanokatman kalınlığı
- Lateral çözünürlük: 3 mikron
- Ortam: UHV
- Kullanıcı beceri düzeyi: yüksek
- Ölçüm için gerekli süre: saatler
- Ekipman maliyeti: yüksek

1.1.16 X Işını Reflektometrisi [XRR]

- Karakteristik parametre: X ışını şiddeti
- Bilgi tipi: katman kalınlığı; yoğunluk; arayüz sertliği

- Lateral çözünürlük: 100 nm
- Ortam: hava
- Kullanıcı beceri düzeyi: orta
- Ölçüm için gerekli süre: birkaç saate kadar
- Ekipman maliyeti: orta

BÖLÜM 2

MİKROSKOPİ

2.1 SEM ANALIZI

Mario BAROZZI

barozzi@fbk.eu

FONDAZIONE BRUNO KESSLER

GİRİŞ

Tarama Elektron Mikroskobu, elektronları hem yüzey incelemesi için ışın demeti olarak, hem de mikroskobik yüzey görüntüsünün oluşturulması için sinyal olarak (sıklıkla) kullanılan tahribatsız yüzey analiz tekniğidir.

Numuneye çarpan elektronlar, armut biçimli etkileşim oylumunda saçılmış şekildedir ve elastik ya da elastik olmayan özelliğindedir. Elektronların çok az bir kısmı yüzeyden kaçabilmekte ve neticede SEM görüntüsünü oluşturan topografik ve bileşimsel kontrast verisini sağlamaktadır. Yüzey sinyal yanıtı, hedeften birçok yöne doğru yayılan ve çeşitli yapılandırmalarda yerleştirilen algılayıcılar aracılığıyla toplanan bir çeşit elektron akışıdır. Algılayıcı bir kamera değildir; sonrasında güçlendirilen elektrik sinyali parlaklık derecesi doğrultusunda dönüştürülürken elektronlar tutulur. SEM görüntüsü, ROI'daki PE tarama pozisyonlarını görüntü piksel koordinatları ile senkronize ederek toplanan, numunedeki her noktadan çıkarılan elektronların yoğunluğuna karşılık olarak gelen tüm ardışık parlaklık derecesi noktalarının toplamı olan iki boyutlu bir veri dizisinden oluşmaktadır.

SEM büyütme oranını belirleyen şey, yüzey görüntüsünün gösterildiği sabit ekran boyutu ve örnek üstündeki PE tarama alanının boyutu arasındaki orandan ibarettir. Bu da daha düşük bir tarama ve demet çapı, daha yüksek bir büyütme oranı anlamına gelmektedir. SEM tarafından sağlanan büyütme, optik mikroskoplarla elde edilebilecek değerlerden daha da yüksektir çünkü elektronlar dalga-parçacık ikiliği özelliği ile görünür ışığın dalga boyunun kırılma limitinin maksimum çözünürlük sınırını büyük ölçüde geçebilir. Günümüzde SEM, iyi yapılandırılmış elektron tabancası kaynağı, elektron optikleri ve algılayıcıları sayesinde 1nm çözünürlüklü 10 kattan 1 milyon kata kadar beş adet büyütme derecesine ulaşabilmektedir.

Olağan SEM analizlerinde oluşan elektron-madde etkileşimi çok türdür ve çeşitli şekillerde yer alan fenomenler, ilave analitik teknikler için kullanışlıdır. Elastik olmayan saçılma, elektronun kinetik enerjisini hedefe yaymada birçok farklı işlemler içerebilirken elastik saçılma sadece elektron yön bileşenini değiştirmektedir. Olası tüm elektron yörüngeleri tarafından doldurulmuş etkileşim oylumu Monte Carlo simülasyonu ile modellenebilmektedir. Üretilen sinyaller SE, BSE, Auger elektronları, belirgin X-ışınları, Bremmstrahlung ve

floresan X-ışınları, katot-luminesans ve hafif ESD olabilmektedir. Belirgin sinyaller etkileşim oylumundaki farklı noktalardan oluşmakta, farklı kaçış derinliklerine sahip olmakta ve böylece ilgili analizler için farklı çözünürlükler sağlamaktadır. İlişkili birçok tekniğin yanı sıra, bu bölümün konusu SEM ile sınırlı kalacaktır.

Kısaltmalar

BSE Geri Saçımlı Elektron

CCF Çapraz Korelasyon Fonksiyonu

CD Kritik Boyut

CFE Soğuk Tip Alan Salımı Elektron Tabancası

CL katodoluminesans

EBIC Elektron Demeti Uyarımlı Akım

EBL Elektron Işımlı Basım

EBSD Geri saçılmış Elektron Kırınımı

EDX veya EDS Enerji Dağılımlı (X-ray) Spektroskopi

EME Elektron Yansıtma Etkisi

ESD Elektron Uyarımlı Çıkarma

FEG Alan Salım Tabancası

FFT Hızlı Fourier Dönüşümü

MIP Moleküler Baskılanmış Nanoparçacıklar

PE Birincil Elektron

ROI İlgi Bölgesi

SE İkincil Elektron

SEM Tarama Elektron Mikroskobu

SNR Sinyal Gürültü Oranı

TFE Termal Tip (Destekli) Alan Salımı Elektron Tabancası

UHV Çok Yüksek Vakum

WD Çalışma Uzaklığı

WDS Dalga Boyu Dağılımlı Spektroskopi

2.1.1 Enstrümantasyon

Genel olarak, yeterli nitelikteki numunelerde elektronik görüntünün özel elektron-madde etkileşimleri sayesinde, kompleks bir elektron optiği olmadan da elde edilebileceği dikkat edilmesi gereken bir husustur. Örnek olarak, düşük enerjili elektron üç boyutlu resimlemesi, nano çözünürlüklü mikroskobinin,

uygun düşük enerjili bir elektron kaynağı ile basit bir lens tekniğı kullanılarak yapılabildiğıne dair yeni bir kanıt sunmaktadır [1].

SEM'in özelliğı, prob olarak kullanılan PE demeti ve ROI'nin taranması üzerinde durmaktadır. Kabul edilmiş bir modern SEM metodunun ilk uygulanması 1942 yılında Zworykin ve arkadaşlarına atfedilebilmektedir ve çalışma esasları günümüzde hala geçerlidir. Temel bir SEM enstrümanı UHV koşullarında çalışan elektron optiğı ve elektron kaynağı ile bir PE sütunundan oluşmakta ve bu düzen düşük vakum düzeylerinde ve SE ve BSE için bir veya daha fazla algılayıcılarla çalışabilmektedir [2].

En temel PE kaynakları, elektronların termiyonik yayılımını teşvik etmeye yeterli olan düzeyde ısıtılan katotlardır. Alternatif olarak, düşük sıcaklıklarda FEG'de elektronlar iş fonksiyonu bariyerinden geçer ve birkaç nanometrelik boyuttaki çok keskin uçta yoğunlaştırılmış güçlü elektrik alanından dolayı yayılır. FEG en yüksek parlaklığı ve düşük enerji yayılımını sağlar, bu da termiyonik emisyon veya lantan altıborür LaB₆ ile sıcak tungsten katotları gibi diğer elektron kaynaklarına kıyasla daha az kromatik sapma anlamına gelmektedir. Bu farklılık özellikle çok düşük elektron enerjilerinde belirgin olup, yalıtkanlar üzerindeki yüklenme etkilerini azaltmakta işe yaramaktadır. FEG'nin dezavantajı, artık gazlardan kaynaklı kontaminasyonlara karşı hassasiyetidir. Kontaminasyonları azaltmak için, UHV koşulları zorunludur ve yinelenen kısa süreli ısıtma ("flaşlar") gaz moleküllerini ayrıştırmak için FEG'ye uygulanır. Schottky FEG elektron yayılımının daha kararlı olması için, küçük ölçekli performans azalması pahasına termal olarak desteklenmesi şeklinde bir çözüm önerisi sunmaktadır.

En yaygın olarak bilinen elektron tabancası, PE enerjisini belirleyen kaynak voltaj görevindeki negatif potansiyelde bulundurulan bir katottan, biraz daha yüksek potansiyelde (ör. daha da negatif) bulundurulan bir Wehnelt'ten ve alt kısımda bulunan anot levhadan oluşan bir elektrostatik lenstir. Elektron tabancasından çıkan elektronlar ilk geçide odaklanır ve hemen sonrasında ayrılırlar, böylece ilave elektromanyetik lensler ve mekanik aralıklara sahip PE demeti daha hassas bir şekilde yönlendirmek ve numune yüzeyindeki şeklini kontrol etmek için sütuna eklenir.

SEM'de, numune yüzeyinde daha iyi çözünürlük sağlayan ve sonuç olarak SEM görüntüsünde iyileştirilmiş netlik derecesini sunan, daha küçük spot çapı ile en yüksek derecede demet hizalamasına sahip olmak arzu edilmektedir. Yüksek

derecede odak derinliği ve en az düzeyde sapma elde etmek için, tipik olarak elektromanyetik lensler, sütun içinde spiralel elektron yörüngelerinin yakınsama açılarını arttırarak çalışır. Bir yoğunlaştırıcı mercekle PE akımının miktarını denetlerken bir görüntü merceği ise son odağı kontrol eder. Buna ek olarak, mekanik aralıkların konumları PE akımı pahasına yakınsama açısını ve sapmaları azaltma amacıyla birbirleriyle değiştirilebilir. Tarama bobinleri, spiral olarak hareket eden elektron demetini son görüntü merceğine yönlendirir ve son olarak odaklanan PEler karşıt uç parçasının alt kısmından çıktığında numune yüzeyinde tarama görüntüsünü oluşturur.

Genellikle 3 mm ile 25 mm arasında değişen çalışma uzaklığı, numune ve son lens arasındaki mesafeyi tanımlamaktadır. Numuneyi barındıran bölge dönüşümsel, rotasyonel ve eğim hareketleri için genellikle motorlu araçlarla donatılmış olup, bir eğimli yüzey durumunda dinamik bir odak PE hizalamasında gerekli düzeltmeleri otomatik olarak sağlayabilmektedir. ROI'nin belirlenmesi söz konusu bölge hareketlerinin salt amacı değildir. Numune konumlandırması ve elektronların çıkış açısı SE'nin yoğunluğunu belirleyen kritik unsurlar olup, algılayıcıların ilgili düzenlemesinde de işlevli olarak SEM görüntü kalitesini büyük ölçüde artırabilmektedir. SEM görüntüsünün yorumlanması büyük ölçüde algılayıcı konumuna bağlıdır. Algılayıcılar hem hazne içinde hem de sütun içinde konumlandırılabilir ve farklı sonuçlar doğurur.

BSE'ler 50 eV ve neredeyse PE gücü miktarı arasında güce sahipken; numuneden çıkış yapan, elastik olmayan saçılmadan sonra 50 eV'den düşük güçlere sahip elektronlar SE olarak nitelendirilir. SE'lerin δ ve BSE'lerin η sabiti, sırasıyla SE'lerin sayısının ve BSE'lerin sayısının, PE'lerin sayısına oranını temsil etmektedir.

Ek nitelendirmeler SE'ler için oluşum mekanizmasını ayırt edebilmektedir. Birinci türdeki SE'ler PE insidans noktası ile çakışmadan dolayı numuneden çıkarılmıştır, böylece yüksek derecede uzamsal çözünürlük sağlayabilmektedirler. İkinci türden SE'ler numune içinde birden fazla BSE'nin saçılımından sonra, daha yüksek PE güçleri için PE insidans noktasına nazaran daha büyük bir mesafeden yayılmıştır, böylece daha düşük çözünürlükte bir sinyal veya bir arka plan sinyali üreteceklerdir. Üçüncü türden SE'ler, BSE'lerin numuneden çıkış yapıp SEM haznesinin iç çeperine çarptıkları zaman oluşur.

SEM görüntü kontrastı hem yüzey morfolojisine hem de hedefi oluşturan materyallere bağlıdır. SE emisyonu yüzey geometrisine ve çıkış bölgesine göre

değişiklik gösterir. "Kenar etkisi" terimi, PE demetinin dik yüzeylere çarpmasıyla daha fazla SE'nin çıkış yapabileceği, böylece kenarların daha parlak görünerek SEM görüntülerinin tipik topografik görünümünü oluşturabileceği anlamına gelmektedir. Hedefe eğim kazandırmanın kontrastı arttırabilmesi, dikkat çeken bir neticedir. Beynimiz, yukarıdan görünür ışıkla yapılan bir aydınlatma ile yüzey topografisini kolaylıkla algılayabilir. Dolayısıyla, bir doğal aydınlatma durumunu canlandırma amacıyla hazne içindeki SE algılayıcısı genellikle SEM görüntüsünün üstünde konumlandırılır. Bu taktik ile elektron algılayıcısı, mikroskopik numuneyi yukarıdan aydınlatan bir ışık kaynağı olarak görünmektedir.

Lens içi algılayıcılar da kullanılmaktadır. Bu yapılandırmada, algılayıcı son lensin içine yerleştirilir ve başlıca yüzeyin normaline göre yayılan elektronları toplar. Bu sebepten dolayı, derin oyuklardan yayılan elektronları da toplamak, bilhassa yararlıdır. Lens içi algılama işlevi, iletken olmayan numunelerdeki yükleme etkilerinden dolayı tetiklenen bozuklukları da en aza indirgeyebilir. Güç filtreleriyle donatılmış lens içi algılayıcılar SE'leri ve BSE'leri ayırt edebilmektedir.

BSE algılayıcıları sütun ekseninde konumlandırılır ve atom numarası (Z) kontrastına karşı daha duyarlıdırlar, dolayısı ile bu algılayıcılar farklı elementler arasında niteliksel ayrım sağlayabilmektedir. Ağır elementlere karşı geri saçılım yapan elektronlar, hafif elementlere karşı geri saçılımda bulunanlardan daha verimlidir, bu yüzden SEM görüntüsü yüksek Z numaralarına karşılık olarak daha parlak görünecektir. Geri saçılımda bulunan elektronlar elastik saçılımdan sonra daha yüksek güce sahip olup, çıkış derinlikleri SE'nin değerinden yüz kat daha fazla olabilmektedir.

Yaygın türdeki algılayıcılar Everhart-Thornley yapılandırılmasına dayanmaktadır. Bu sistem temelde BSE'leri SE'lerden ayırmak için kullanılan bir güç filtresi görevi gören Faraday kafesi ile bir sintilatör ve fotoçoğaltıcıdan oluşmaktadır [2]. Aksi takdirde bir sinyal oluşturmak için, p-n jonksiyonlarına bağlı katı hal algılayıcıları, enerji yüklü elektronlarla çarpıştığı zaman yarı iletkenlerdeki elektron-delik çiftleri üretimini kullanmaktadırlar. Bu küçük elektronik sinyal, ilave akım güçlendirmesi gerektirmektedir.

Ayrıca, PE ile çarpışan, hedefin gövdesinden geçen numune akımı da tespit sinyali oluşturabilmektedir.

Herhangi bir algılayıcı ölçümü, tek bir birleşik harita oluşturma amacıyla çeşitli diğer analitik tekniklerin edinimlerine eklenebilir. Örneğin, topografi ve

bileşimsel görüntüler, SE+BSE, EBSD+SE, EDX+EBSD veya numune akım sinyali ve daha fazlasıyla birleşebilmektedir [3].

Bir SEM'deki performans düzeyini belirleyen ilgili diğer unsurlar demet çapı, görüntü çözünürlüğü ve netliğidir. Işın demeti noktasının boyutu ve şeklinin yanı sıra, bir elektron mikroskopunun nihai uzamsal çözünürlüğü elektron probunun numune ile etkileşim oylumuna bağlıdır. PE maksimum giriş derinlikleri, yüksek atom numaralı elementlerin gövdesine çarparken ve 1 keV düzeyindeki enerjilerde birkaç nanometre, daha hafif elementlerle ve 20 keV düzeyindeki PE enerjisinde birkaç mikrometre arasında değişkenlik gösterir. Genel olarak, ikinci türden olan SE'ler, gelen demetten uzakta oluşturdukları için görüntü çözünürlüğünü düşürebilmektedir.

Demetin şekli odak kayması veya kromatik (enerji) sapmaları kullanılarak değiştirilebilmekte olup, etkileşim oylumu SNR'yi etkilemektedir. PE demet akışı, elektronların numuneyle ve hazne duvarlarıyla çarpışmasının istatistiksel yapısı, çıkış açısı, algılayıcıların verimliliği, elektronik sinyal güçlendirmesi ve işlenmesi, SNR ile bağlı olan unsurların tümüdür.

Görüntü piksellerinin yoğunluğu sabit bir unsurdur, fakat bu unsurun da payı bulunmaktadır. Kullanılabilir maksimum büyütme değeri ancak PE demeti nokta boyutu piksel boyutundan küçükse ulaşılabilir, aksi halde görüntü bulanık olarak sonuçlanır çünkü her bir pikselde edinilen sinyal, komşu noktalardan kısmi düzeyde katılım alacaktır.

Netliği azaltan, sıklıkla görülen bir bozukluk ise numune yüzeyindeki hidrokarbon moleküllerinin veya analiz haznesindeki artık gazların PE'ler ile çarpışan ROI üzerinde etkileşime girmesiyle oluşan hedefin kontaminasyonudur.

2.2 Uygulama Durumları

SEM, yaygın olarak kanıtlanmış ve başarılı olan bir tekniktir ve günümüzde hala zorunlu olarak kullanılan bir metroloji aracıdır. Numune hazırlamadaki basitliği, diğer yüzey analiz teknikleri üzerinde bulunan dikkat çekici bir avantajdır.

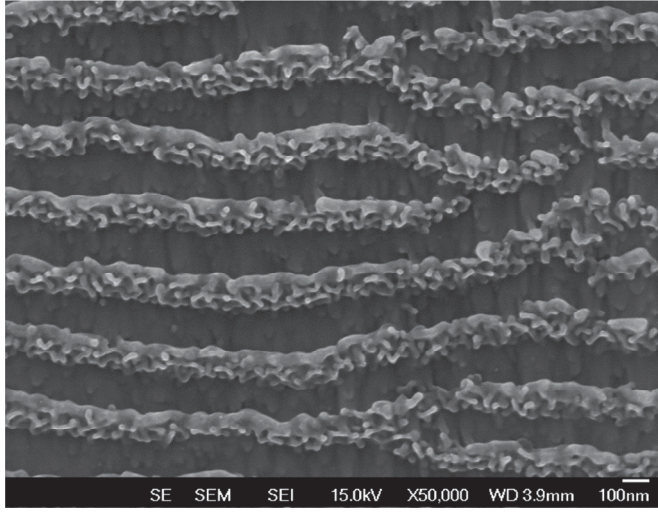
CD metrolojisi için, nihai uzamsal çözünürlük hayati derecede önemlidir ve 1nm düzeyinde veya daha az olmalıdır. Dolayısıyla, SEM'in nano materyallerde uygulandığı birçok durumda hedefin yüzey koşullarının bozulmamış ve değiştirilmemiş olarak tutulması mecburidir. Çözünürlük genellikle PE prob boyutu ve enerjisi tarafından belirlenir. Daha yüksek bir performans için soğuk FEG, yüksek parlaklık ve 5nm'den düşük kaynak boyutu ile elektron demetinin,

yeterli prob çaplarının edinilmesi için gerekli yüksek uzamsal ve zamansal tutarlılığı sağlamaktadır. Armut şeklindeki etkileşim oylumu enerjile beraber değişir ve ışın demetinin enerjisi geri saçılmış elektronların örnekleme derinlikleri, SE'lerin katsayısı ve yükleme etkileri gibi çeşitli parametreleri etkiler. Sonuç olarak, sadece çözünürlük olmamakla birlikte diğer unsurlar da SEM görüntülemesi için ilgili olup, bu durum aşağıdaki uygulama durumlarında açıklanmıştır.

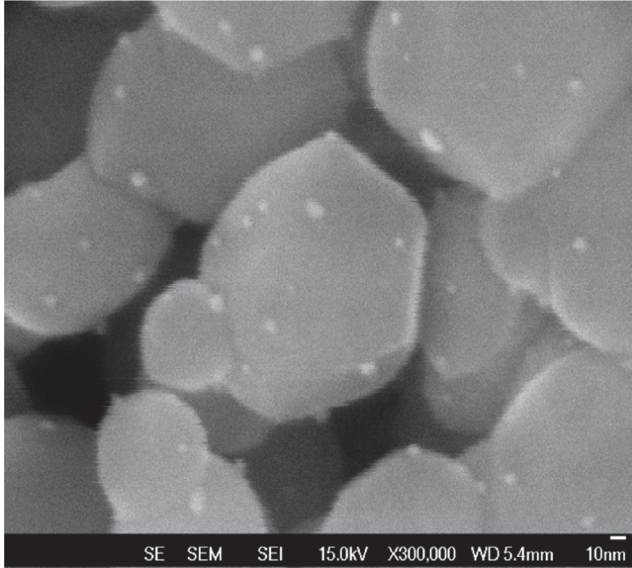
Şekil 2.1.1 ve 2.1.2'de iyi bir SNR elde etmek için gereken sinyal değeri ve elektron prob çapı değeri arasında iyi bir denge bulunmalıdır. Genel olarak kabul gören kural, küçük nokta boyutunun yüksek çözünürlük sağladığıdır. Mekanik aralıklar küresel sapmaları azaltmada fayda sağlar fakat sonuç olarak PE akımı da düşüş göstermektedir. Hatta daha küçük aralık çaplarında, elektronların dalgalı yapısından dolayı kırılma etkileri görülebilmektedir.

Şekil 2.1.1'de altın iyonlarının Ge elementi üstünde uygulanması sonucu ortaya çıkan periyodik nano dalgalanmalar rapor edilmiştir. Yapıların boyutları tepe uzunluğu için mikrometre düzeyinde, kıvrımlı nano teller ve dalgalanmaları bezeyen, altın bakımından zengin nano parçacıklar için nanometre düzeyinde değişkenlik gösterir. Bu hiyerarşi yapısı, nanoyapılı biyoyumlu iskeleler üzerindeki hücresel davranışta rol oynayabilmektedir [4]. İletken materyaller için SEM görüntüsü, bir nanometrelik boyutta PE çapı elde etmek için yüksek PE enerjisi kullanıldığında ve SE'lerin lens içi algılayıcılarla toplanmasını azami düzeye getirmek için düşük bir WD seçildiğinde en iyi SNR'ye sahip olur.

Benzer durumlar Au ile uyarılmış ZnO nano parçacıkları için kullanılmış olup, Şekil 2.1.2'de bildirilmiştir. Bu nanometre düzeyindeki tozlar gaz sensörleri için kullanışlıdır [5]. Bu SEM görüntüsünde, büyük ZnO kristallerini bezeyen Au nano parçacıkları hem yüksek altın BSE katsayısı ' η ' için hem de kayda değer, daha küçük parçalarda oluşan kenar etkisi için daha parlak ve net bir şekilde görünür haldedir. Daha yüksek büyütmelelerde, elektromanyetik karışımlar ve mekanik titremler nihai görüntüde daha da söz konusu olup, düzensiz dalgalı kenar şeklinde bozukluklar görülebilmektedir. Bu bozukluklar elektron optiğine dayalı değildir, ancak harici gürültü yalıtım sistemlerinin uygulanmasıyla azaltılabilir.

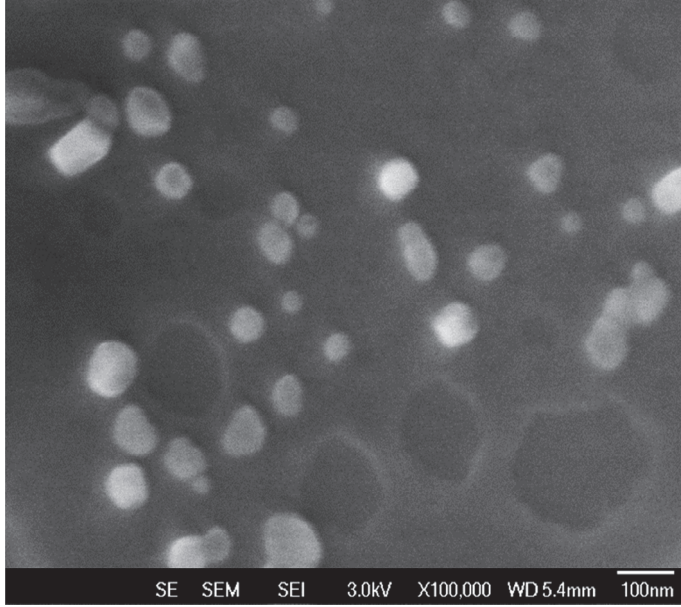


Şekil 2.1.1 Altın iyonlarının Ge elementi üstünde uygulanması sonucu ortaya çıkan periyodik nano dalgalanmalar



Şekil 2.1.2 ZnO nanoparçacıklarının Au üzerine uygulanması

SEM metrolojisinin uygulama örneklerinde materyallerin birçoğu iletken değildir. Buna ilaveten plastikler ve biyolojik materyaller, çarpışan PE'ler tarafından tetiklenen ısınma etkilerine karşı korunmasızdırlar. Bir örnek olarak, Şekil 2.1.3'de MIP'ler belirtilmiştir. Bu nano parçacıklar yüzey plazmon rezonans olayını arttırarak hormonların tespitinde kullanılmaktadır [6]. Bu durumda, düşük PE enerjileri, bozulmamış parçacık şekillerinin korunmasında tercih edilmektedir. Genellikle, yalıtkan parçacıklara çarpan PE'ler için düşük enerji kullanılarak, yerel yükleme etkilerinin oluşumu olmadan, ikincil elektron sonuçlarında iyi bir denge ulaşılabilir. Bu nano parçacıklar sıfır potansiyelde iletken bir alt tabaka üstünde bulundurulmalıdır. Örneğin, basit bir silisyum pul yongası hem iyi bir elektron iletkenliği, hem de eşit morfolojide düz bir alt tabaka sağlamaktadır.



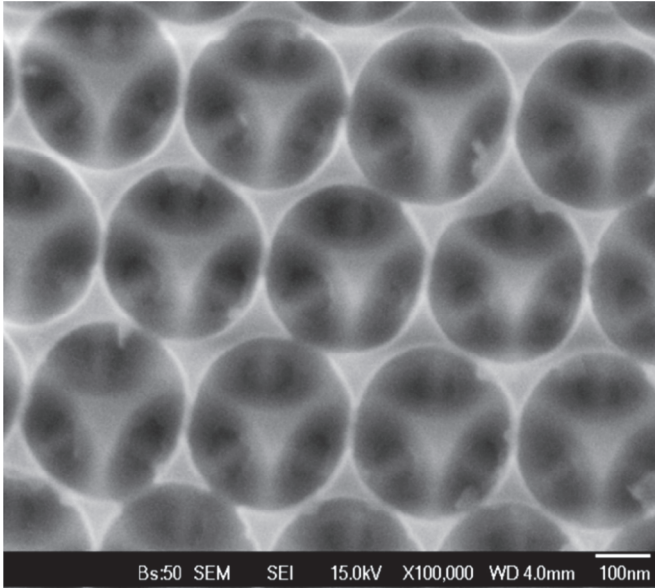
Şekil 2.1.3 Silisyum altlık üzerinde moleküler baskılanmış nanoparçacıklar (MIPs)

Elektriksel olarak yalıtkan materyallerde numune yüklemesi SEM doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini etkileyebilmektedir. İlk anda SEM görüntüsünde bükülmeler ve anormal kontrast görülebilir, fakat çok ender durumlarda EME oluşabilir [7]; elektronların hedef içindeki akışından katılan yük, çok yüksek düzeylere kadar artarak, yüklenmiş oylum etrafında oluşturulan eşit potansiyelli

yüzey elastik olarak PE ışın demetini geri yansıtır. Sonuç olarak PE taraması, ROI alanı yerine SEM haznesinin iç duvarlarına ait bir görüntü üretecektir.

1-5 nm düzeyindeki kalınlıklara sahip çok ince metal katmanların püskürtümlü kaplamayla uygulanması, yüzey yüklenmesini bastırabilmektedir. İlâveten, yüksek Z numaralı, Pd, Au veya W gibi iletken kaplamalar düşük atom numaralı hedeflerdeki SE sonucunu iyileştirmekte faydalıdır. Fakat CD çözünürlükleri kapsamında çok daha ince filmler dahi yüzey morfolojisini değiştirebilmektedir, bu yüzden düşük PE enerjili "yumuşak demet" gibi alternatif metotlar kaplama yapılmadan yük dengesi elde etmek için gereklidir. Bu durumda PE demeti, hedefe uygulanan bir yavaşlatıcı elektrik alanıyla, 100 eV kadar düşük enerjilerle numuneye çarpma kadar yavaşlatılabilir. Daha genel durumlarda ve özel yalıtkan materyaller ve PE akışı için, etkileşim oylumuna enjekte edilen elektronlar ve yüzeyden çıkış yapan SE'ler ve BSE'lerin sayıları arasında denge oluşturmak amacıyla uygun PE enerjileri tercih edilebilir. Denge koşullarına göre, toplam olarak yayılan elektronların katsayıları 1 olacaktır.

Şekil 2.1.4'de yaygın bir yalıtım malzemesi olan SiO₂ görülmektedir. Silika alt tabakasında bulundurulmuş, tersine çevrilmiş opal bir iskeletonun SEM görüntülemesi kolay olmamaktadır. Çok katmanlı filmi bulundurmak için kullanılan bozulmamış polistiren nano küreler bir tavlama işleminden sonra çözünmekte ve sadece yalıtkan opal yapı kalmaktadır. Yerel ve homojen olmayan yüklenme etkileri PE ışın demetinin yönünü saptırabilmekte ve nihai SEM görüntüsünü bozabilmektedir.



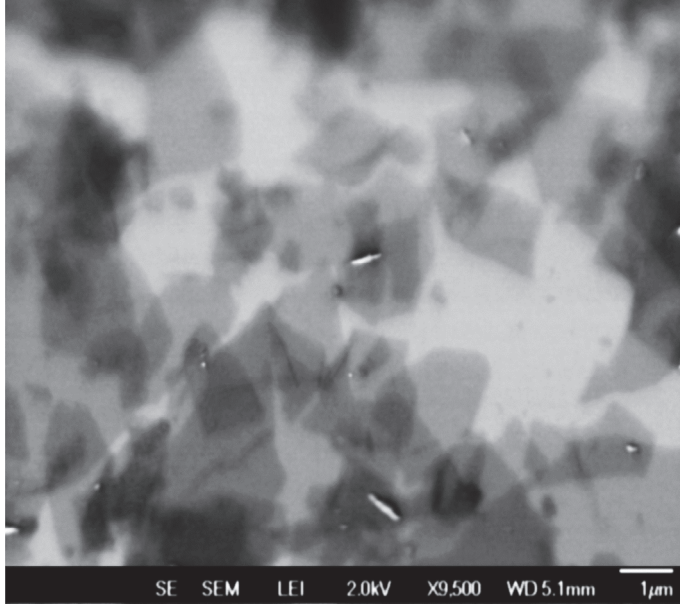
Şekil 2.1.4 Yalıtkan opal yapı halinde SiO₂ görüntüsü

İletken kaplamalar Şekil 2.1.4'te belirtilen durumda biriktirilememektedir [8]. Bununla birlikte, PE'nin düşük akışı ve çokça karenin birleşimi ile hızlı tarama, aşırı yüzey yüklemesini önlemek için alınması zorunlu tedbirlerdir. PE ışın demeti tersine çevrilmiş opal materyale çarptığında, yapı iskelesi tarafından bir miktar yük dağılımı teşvik edilmektedir. Ters opal yapılandırma SE'nin yayılımını destekler türdendir, dolayısıyla çarpışan ve çıkış yapan elektronlar arasında bir yük dengesi durumu oluşabilir. Aksi takdirde PE silika alt tabakanın gövdesiyle çarpıştıktan sonra EME hızlıca tetiklenir.

Yüksek enerjili PE'ler yerel yükleme tarafından tetiklenen saptırmalara karşı daha az düzeyde hassaslardır, bunun yanı sıra azaltılmış WD, SE'lerin lens içi toplanmasını iyileştirir. BSE için kullanılan lens içi algılayıcı, derin oyuklardan yayılan elektronları toplayabilmekte, böylece gözeneklerin üçüncü yüzeyi dahi detaylı olarak, opal iskeledeki camlardan görülebilmektedir.

Geçmişte, SEM görüntülerindeki çözünürlük, ölçülebilir parçacıkların en küçük genişlik ölçüsü veya bu parçacıklar arası mesafe olarak tanımlanmıştır. Yakın zamanda, özünde Hızlı Fourier Dönüşümü FFT veya CCF Çapraz Korelasyon Fonksiyonu kullanılmış, SEM görüntüsünün uzamsal sıklığının iki boyutlu temsilinden oluşan kırınım görüntüleri sunulmuştur. Yüksek PE enerji düzeylerinde yüksek çözünürlük, yüksek büyütmelede çalışılırken genel olarak birinci türden SE'ler ile belirlenir, çünkü PE insidans noktasından uzak konumda yayılan ikinci türden SE'ler sadece bir rastgele gürültü olarak katkı göstermektedir. Aksi durumda, 5 keV'den az veya 1 keV düzeyindeki düşük PE enerji düzeylerinde yüksek çözünürlük, ikinci türden SE'lerden daha fazla katkı görmektedir çünkü etkileşim oylumu azaltılmıştır.

SEM nano levhalara uygulandığı zaman (Şekil 2.1.5), gri ton düzeylerde görünen farklı kalınlıklarda çözünme kabiliyetine göre kıyaslandığında yanal çözünürlük daha az alakalı olmaktadır. Genel olarak, elektron ışın demetlerinin giriş derinlikleri arttığı zaman, yani yüksek PE enerji düzeylerinde yüzey detayları gizlenmektedir. Bu durumda SEM görüntüleme ana hedef her bir atomik katman tarafından sağlanan hafif kontrastta kayda değer ölçüde iyileştirme elde etmektir. Burada, silisyum üzerinde bulundurulmuş grafen oksit levhaları bildirilmiştir. Çok ince levhalar için, SE'lere ait orta seviye çıkış açısında konumlandırılan hazne içi algılayıcı kullanılırken, nispeten düşük PE enerji düzeyi katmanlarda başarılı kontrast sunmaktadır. Bu durumda her bir birleştirilmiş karbon tek katman sonuç olarak, düşük enerjili bir miktar SE'ye karşı kalkan görevi görerek daha karanlık bir düzeyde bir alan verir.



Şekil 2.1.5 Silisyum altlık üzerinde Grafen nanolevha uygulaması

Biyolojik dokular hariç olmak üzere; metaller, jeolojik numuneler ve burada ele alınmayan birçok diğer türdeki numuneler haricinde, SEM geniş ölçüde, yarı iletken üretimindeki imalat hattından cihaz incelemesine, hata analizlerinden ters mühendisliğe kadar birçok aşamada kullanılmaktadır. CD-SEM'deki çeşitli metroloji sorunları hala çözülmemiştir ve referans nano materyallerde standardizasyon hedeflendiği zaman AFM gibi diğer tekniklere de ihtiyaç duyulmaktadır. Kimyasal mikroanaliz veya mikroyapısal-kristalografik yetenekler SEM'in numune haznesine EDX (EDS) veya WDS ve EBSD gibi tümleyici tekniklerin eklenmesi ile SEM'e kolaylıkla eklenebilmektedir. SEM'e büyük ölçüde bağlı olan, burada ele alınmayan ama bilinmesi önem taşıyan diğer teknikler ise katodoluminesans CL, EBIC, manyetik kontrast ve EBL'dir. Nano materyallerin incelenmesindeki ilerlemenin yolunu açmak, doğruluğun, tekrarlanabilirliğin ve izlenebilirlik zincirinin çoklu tekniklerin karşılıklı incelenmesi sürecinde korunmasını gerektirmektedir.

Kaynakça

[1] Low energy electron holographic imaging of individual tobacco mosaic virions, JeanNicolas Longchamp, Tatiana Latychevskaia, Conrad Escher, and HansWerner Fink, Applied Physics Letters 107, 133101 (2015)

[2] Scanning Electron Microscopy and XRay Microanalysis, J.I. Goldstein et al., Plenum Press New York.

[3] Advanced Scanning Electron Microscopy and XRay Microanalysis, Dale E. Newbury et al., Plenum Press New York.

[4] Rossana Dell'Anna, Cecilia Masciullo, Erica Iacob, Mario Barozzi, Damiano Giubertoni, Roman Böttger, Marco Cecchini and Giancarlo Pepponi; Multiscale structured germanium nanoripples as templates for bioactive surfaces, RSC Adv., 2017, 7, 9024–9030

[5] Gaiardo, A., Fabbri, B., Giberti, A., Guidi, V., Bellutti, P., Malagù, C., Valt, M., Pepponi, G., Gherardi, S., Zonta, G., Martucci, A., Sturaro, M., Landini, N. ZnO and Au/ZnO thin films: Room temperature chemoresistive properties for gas sensing applications (2016) Sensors and Actuators, B: Chemical, 237, pp. 10851094.

[6] Lucia Cenci, Erika Andreetto, Ambra Vestri, Michele Bovi, Mario Barozzi, Erica Iacob, Mirko Busato, Annalisa Castagna, Domenico Girelli and Alessandra Maria Bossi; Surface plasmon resonance based on molecularly imprinted nanoparticles for the picomolar detection of the iron regulating hormone Heparin. Journal: Journal of Nanobiotechnology. MS: 3155145631487099

[7] Clarke, D.R. & Stuart, P.R. (1970); An anomalous contrast effect in the Scanning Electron Microscope. J. Phys. E: Sci. Instrum. 3, 705707.

[8] Glass Micro- and Nanospheres: Physics and Applications. Giancarlo C. Righini, Ed. Pan Stanford, 2018.

2.2 TARAMALI SONDALI MİKROSKOPLAR (TSM)

Erica IACOB

iacob@fbk.eu

FONDAZIONE BRUNO KESSLER

GİRİŞ

1980'lerin başından beri, G. Binning ve H. Rohrer ilk gerçek-alan atomik ölçekli yüzey görüntüleriyle dünyanın gözünü kamaştırdı. Onların fikri atomik çözünürlüklü yüzeyleri "görmek" için tünel efektinin bir aygıt/sisteme uygulanmasıydı. Bu keşif, mucitlerine 1986'da Nobel Fizik Ödülünü kazandırdı. Tünel efektine dayalı mikroskopiye Taramalı Tünelleme Mikroskopisi (TTM) denir. TTM, tüm taramalı sonda tekniklerinin (TSM'lerin) atasıdır.

TSM, morfoloji ve diğer yerel özellikler gibi yüzey bilgilerinin görelisi olarak kolay bir şekilde yakalanmasına olanak tanıyan modern güçlü araştırma tekniklerinden biri olarak düşünülür. TSM'ler, temel yüzey bilimi, rutin yüzey pürüzlülüğü analizi ve silisyum atomlarından canlı hücrenin yüzeyindeki mikron boyutlu çıkıntılara kadar göze çarpan üç boyutlu görüntüleme gibi çok çeşitli disiplinlerde kullanılır. Bazı durumlarda taramalı sondalı mikroskoplar, yüzey iletkenliği, statik yük dağılımı, lokalize sürtünme, manyetik alanlar ve elastik modül gibi fiziksel özellikleri ölçebilir. Dolayısıyla, TSM uygulamaları çok çeşitlidir.

Tüm TSM teknikleri iki temel bileşene dayanır: sonda ve tarayıcı. Sondalar, yüzeyleri belli bir mesafede (tip yarıçapı 5-10 nm) tarayan iğneler gibidir (operatif boyut aralığı 10 nm). Çeşitli tekniğe göre tungsten, platin-iridyum, altın (TTM), silisyum (AKM), Ti veya Pt kaplı silisyum (TKM, SKM, SEM), Ni veya Co manyetik kaplı silisyum (MKS) ile yapılabilirler. Bir TSM sondası yüzeyin yakınına yerleştirildiğinde, algılanan etkileşim, uç konumuyla ilişkilendirilebilir ve bu arada ucu yüzeyi tarar, bir 3 boyutlu harita oluşturulur. Numune ve/veya uçun konumlandırma kontrolü tarayıcı ile yapılır. Tüm TSM tarayıcıları piezoelektrik seramik malzemeye dayanmaktadır. Bir voltaj uygulandığında boyutlarını orantılı olarak değiştirirler ve bu, çok hassas bir şekilde sonda-numune mesafesine ve sondanın yüzey üzerindeki pozisyonunu kontrol etmeyi sağlar.

Kısaltmalar:

AKM Atomik Kuvvet Mikroskobu

EKM Elektrik Kuvvet Mikroskobu

TGYM Tam Genişliğinde Yarım Maksimum

YKM Yanal Kuvvet Mikroskobu

TSM Taramalı Sondalı Mikroskoplar

TTM Taramalı Tünelleme Mikroskopisi

TKM Taramalı Kapasitans Mikroskopisi

OK Ortalama Karekök

2.2.1 Araçlar

Tarama Tünelleme Mikroskopisi (TTM)

Tarama Tünelleme Mikroskopisi (TTM), uç ve numune yüzeyi arasında oluşan tünel akımını ölçen bir yüzeyin topografyası hakkında bilgi verir. Bu yöntem, sadece iletken numunelerin, metal veya yarı iletkenlerin, ölçülmesine imkan veren bir teknik olmasına rağmen yine de çok güçlüdür. Çünkü ortam koşullarında bile bazı numunelerde gerçek atomik çözünürlüğü elde edebilmektedir.

Cihaz, yüzeyi sadece birkaç angstrom yükseklikte tarayan keskin bir iletken uça dayanır. "Sabit Akım" veya "Sabit Yükseklik" modları. "topografik" veri edinimi için ana TTM teknikleridir. Uç ve numune arasında polarlama gerilimi uygulandığında tünel akımı oluşur. Sabit Akımlı Modda (SAM) tarayıcı, geri besleme devresi ile akımı sabit tutar. Bu nedenle, tarayıcının dikey yer değiştirmesi (geri besleme sinyali) yüzey topografyasını yansıtır. Tersine, Sabit Yükseklik modunda (SYM) TTM tarayıcısı ucu sadece düzlemlerde hareket ettirir, böylece ucu ve numune yüzeyi arasındaki akım, numune kabartmasına göre değişir. Bu modda daha yüksek bir hız elde edilebilir, çünkü yükseklik ucu üzerindeki bir geribesleme gerekli değildir, ancak 5-10 Å'dan daha yüksek olan yüzey olukları uca ciddi şekilde zarar verebileceğinden, CHM sadece numune yüzeyi çok düzse uygulanabilir.

Bu teknik iletken yüzeylere veya ince iletken olmayan filmlere ve iletken alt tabakalara çökelmiş küçük nesnelere uygulanabilir.

Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AKM)

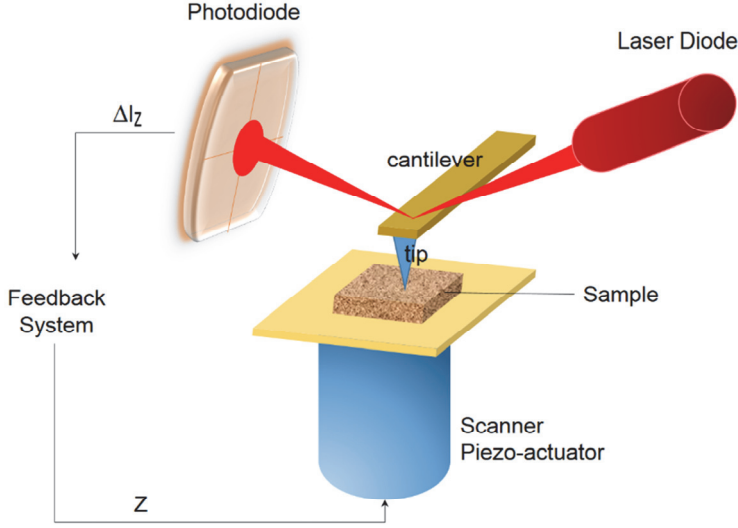
Atomik Kuvvet Mikroskopisinde, numune bir silisyum uçla sondalanır (Şekil 2.2.1). Genellikle 10 nm'den daha az bir ucu olan bu kalem, genellikle 80 ila 300 mikron uzunluğunda bir silisyum konsolun serbest ucu üzerine monte edilir. Lazer diyotunun kırmızı noktası konsolun arka tarafından yansıtılır (Şekil 2.2.1). İpucu konumu, bir fotodiyot ekranda konsol tarafından yansıtılan lazer diyodu kırmızı ışığının konumu ile elde edilir/kazanılır. Tarama sırasında geri besleme sistemi, numunenin düşey konumunu ayarlayan sapmayı en aza indirir. AKM yanal çözünürlüğü uç boyutu ve fotodiyot üzerindeki nokta lazer konumunun algılanmasındaki duyarlılıkla tanımlanır.

Uç atomlar ile numune atomlar arasındaki ana kuvvet, van der Waals kuvveti olarak adlandırılan atomlararası bir kuvvettir. Numune uç mesafesine bağılı olarak, iki ölçüm sistemi mümkündür: Temas sisteminde, uç, atomlar arası itici kuvvet oluşturan yüzeyden çok yakın (birkaç angstrom) kayar. Temassız sistemde, konsol numune yüzeyinden onlarcadan yüzlerce angstroma kadar düzende tutulur ve atomlar arası kuvvetler çekim oluşturur [Garcia et. al, 2002]. Van der Waals kuvvetine ek olarak, başka kuvvetler de oluşur. Örneğin, kontak modunda kılcal kuvvetler çok önemlidir. Katkısı, çoğunlukla bir çevre ortamında bulunan ince su katmanına bağılı olduğundan ucu, numune yüzeyi ile temas halinde tutar. Özetle, dış alan yokluğunda baskın kuvvetler Van der Waals etkileşimleri, kısa menzilli itici etkileşimler ve uzun menzilli yapışma kuvvetleri olmakla birlikte kılcal kuvvetler ve elastik konsol kuvvetleridir. Kısacası, mesafe sistemi (yani uç-numune aralığı) algılanacak kuvvetin türünü belirler.

Atomik ölçekli görüntülere ihtiyaç duyulduğunda temas (kontakt) modu tercih edilir, çünkü bu modda uc numune ile yakın temasta bulunur ve daha iyi bir yanal çözünürlük elde edilebilir. Uç ve numune yüzeyi arasında güçlü bir mekanik etkileşim olduğundan, temas modu sert ve görelî düz yüzeyler için uygundur, ancak organik veya biyolojik nesne gibi yumuşak numune için uygun değildir.

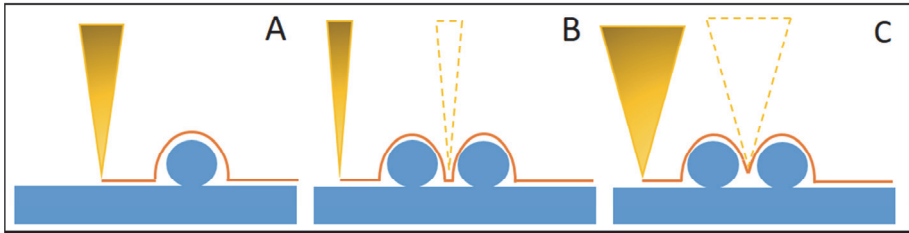
Temassız sistemde, ucu onlarla yüzler arasındaki Angstrom uzaklığında numune yüzeyinin yakınında titreşim (konsol rezonans frekansına yakın) yaptırır. Temassız, aralıklı temas modu, salınım tekniğı, yarı temas modu, kılavuz çekme modu vs. gibi birçok tarama titreşim modu mevcuttur. Ucu tutulduğu mesafeye ve uç salınımının geri besleme kontrolüne göre farklılık gösterirler. Yüzeyle sınırlı temas, ucun yıpranmasını ve yüzey hasarını azaltır, bu nedenle bu teknik,

numune topografyanın büyük bir varyasyonunda yumuşaktan sertliğe kadar her türlü numune için uygundur.



Şekil 2.2.1. Atomik Kuvvet Mikroskopi tekniğinin şematik görünüşü.

Çözünürlük: AKM bir "temas tekniği" olduğu için, birçok faktör görüntü çözünürlüğünü etkileyebilir. Göz önüne alınması gereken ana bileşenler, uç etkileşimi ve tarayıcı özellikleridir.

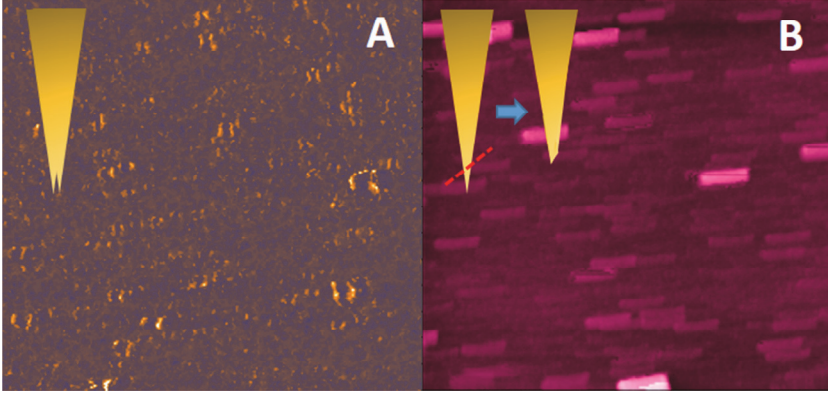


Şekil 2.2.2. Uç-numune tarama çözünürlüğünün grafik gösterimi.

Uç etkisinden başlayarak, son resim (profil taraması) uç tepe noktası, koni açısı, yüzey morfolojisi boyutunun kıvrımıdır. [Eaton et. al, (2010)]. Şekil 2.2.2'de, uç koni açısının nihai AKM görüntü çözünürlüğünü nasıl etkilediği gösterilmektedir: A) bir uç, bir yüzeye yapışmış bir küre taraması yapar. Uç tepe boyutları ve uç koni açısı, gerçek küre boyutuna kıyasla ölçülen profilin genişlemesine neden olur. B) ve C) düz bir yüzeye yapışmış iki kürenin tarama profilini göstermektedir: taramalar farklı koni açısına sahip iki ucu ile

gerçekleştirilir. B)'de keskin uç iki şekli çözebilir, C)'de iki küre, kalın kafalı sonda tarafından çözülmez.

Dahası; tepe ucun (çift/çoklu uç, kırık uç, yüzeyden yapışan parçacıklarla kirlenmiş/kontamine olmuş uç, küt uç) öngörülemeden herhangi bir hasarı, son AKM görüntüsünde morfolojik suni yapılara neden olabilir (Şekil 2.2.3).



Şekil 2.2.3. Uç kırılmasından dolayı oluşan suni yapılar

Birçok diğer faktör tarama işine müdahale edebilir. Bunlar, piezoelektrik tarayıcının özelliklerinden kaynaklanmakta olan sürünme, gecikme ve tarayıcı kayması (görüntünün bozulmasına neden olabilir) ile kenar aşımıdır (adım yüksekliğinin artmasına neden olabilir).

Ayrıca, uç ve tarayıcıların dışındaki yapıların diğer nedenlerinden de söz etmeye değer. Örneğin, tarayıcı esnasında (kolaylıkla) sondanın iç eğrisel hareketi veya numune montajından dolayı iç eğilme nedeniyle, arka plan yay/eğimini listeleyebiliriz. Bu iki yapı da 1. ve 2. derece düzlem çıkarma ile düzeltilebilir. Ayrıca, geri besleme yeterli olmadığında ve yaklaşım doğru değilse, "savrulmuş ucun" olması mümkündür.

Bahsedilen yapıların her biri her gün meydana gelebilir. Elektronik düzeltme, işleme sonrası yazılım düzeltme, uç değiştirme, topraklama örneği vb. yöntemlerle olabildiğince iyi tanınmalı ve kaldırılmalıdır. Deneyimler, sorunların en iyi çözümü için yol gösterici olabilir.

Elektrik kuvvet mikroskopi (EKM)

Elektrik kuvvet mikroskopisinde (EKM); metal kaplı bir silisyum uç olan sonda, yüzeyin bazı elektrik özelliklerini 'hissedebilir' [Stangoni, 2005; Girard 2001].

Ana konfigürasyonda, topraklanmış bir numune DC taraflı bir konsol tarafından taranır. Bunun aksi de mümkündür; DC taraflı bir numune topraklı bir konsol tarafından taranabilir. Bu şekilde, aynı anda bir topografik görüntü ve elektrik kuvvetlerinin mekansal dağılımını elde etmek mümkündür.

EKM ölçümü, tek bir tarama veya "iki geçiş tekniği" olarak adlandırılan şekilde elde edilebilir. Birinci yöntem, topografik ve elektriksel bilgileri tek bir taramada elde etmeye imkan verir, farklı olarak, "iki geçiş tekniği" ile ölçüm iki aşamada yapılır. Temas modunda yapılan ilk taramada uç, yüzey morfolojisini elde eder, sonra uç yüzeyden sabit bir mesafede (10-100 nm) kaldırılır ve EKM ölçümü yapılır. "İki geçiş tekniği", ölçümler sırasında topografik etkiyi dışarıda bırakmaya ve iletken kaplama katının uç tepe noktasından çıkarılmasından dolayı uç hasarlarını azaltmaya imkan verir. Bu yöntem yarı iletken cihazlar ve kompozit iletkenler gibi numune yüzeyinin iletkenliğini ve elektrik modelini incelemeyi mümkün kılar.

Taramalı Sığaç Mikroskopisi (TSM)

Malzeme yüzeyleri üzerinde elektriksel bilgi toplamaya imkan veren bir diğer teknik de Taramalı Sığaç Mikroskopisi (TSM)'dir. TSM numune kapasitans dağılımını yansıtır. Bu teknikte metal kaplamalı uç gereklidir. Bu ölçüm "iki geçiş tekniği"nde yapılır. İlk geçişte uç, numune yüzeyinin topografyası üzerine yarı-temas modu bilgisi toplar; ikinci geçişte uç-numune sabit yükseklik modunda çalışır. Zamanla değişen bir polarlama gerilimi, bir metal kaplamalı uç ve numune arasında uygulanır. Sonda-numune ayırımı sabit kaldığı için, uç titreşim genliğinin değişimi, sonda-numune kapasitansındaki değişime bağlıdır. Tarama, seçilen alanın her yerinde gerçekleştirilir ve sonuçta ortaya çıkan kapasitans değişimi haritalanır. Bu teknik yarı iletken endüstrisinde yaygın olarak uygulanmaktadır. Dopant dağılım haritaları, arıza analizi, yarı iletken bir alt katman üzerindeki bir dielektrik malzemenin kalınlığındaki değişiklikler, alt yüzey yük taşıyıcı dağılımları gibi birçok uygulama için ekonomiktir [Stangoni, 2005; Girard 2001].

Kelvin Sonda Mikroskopisi (SKM) veya Yüzey Gerilimi Mikroskopisi (KPFM)

Kelvin Sonda Mikroskopisi (SKM) olarak da bilinen taramalı yüzey gerilimi mikroskopisi (KPFM) yüzey gerilimi dağılımı hakkında bilgi edinmek için kullanılan bir yöntemdir. Elektrik sinyali metal kaplı bir silisyum ucuyla elde edilir.

Tarama "iki geçiş tekniği" ile gerçekleştirilir. İlk geçişte uç yarı temas modunda (mekanik olarak rezonant frekanstan çıkarılmış) numune yüzeyinin topografyasını alır, ikinci geçişte ucu numuneden sabit bir mesafede yükselir, uç elektrik rezonant frekansından çıkar ve DC polarizasyon gerilimi ve konsolda bir AC bileşeni uygulanır. DC bileşeni, ucun salınım genliğini geçersiz kılmak için cesitlendirilir/değiştirilir. Bu koşul sağlandığında, DC bileşenleri yerel yüzey potansiyeline eşittir. Numune yüzeyinin taranmasıyla numune yüzeyinin yüzey potansiyel haritasını elde etmek mümkündür.

SKM, metalik nano yapıların elektriksel özellikleri hakkında bilgi almaya imkan verir. Dahası, yüksek çözünürlüklü KPFM, temiz yarı iletken yüzeylerdeki kusurların elektronik özelliklerinin araştırılmasının yanı sıra, yüksek çözünürlüklü potansiyel profillerin eldesi için yarıiletken cihazların taramasında kullanılmıştır [Wilhelm vd, 2011].

Manyetik Güç Mikroskopisi (MFM)

Bu teknik, manyetik alanı manyetik materyallerde saptayabilir. Gerekli uç genellikle Co veya CoCr'den ince bir manyetik filmle kaplanmış silisyumdan veya silisyum nitrürden yapılır. Topografik etkiyi en aza indirmek için ölçüm "iki geçiş tekniği" ile gerçekleştirilir. İlk taramada yüzey profili edinildikten sonra, uç numuneden sabit bir mesafede yükselir ve yüzey topografya konturunu takiben yüzey üzerinde hareket eder. Mesafe "yeterince büyük" ise, uç yüzey topografyası etkisinden etkilenmez, sadece numunenin manyetik kuvvetleri gibi uzun menzilli kuvvetleri "hisseder". Kontrolör, mıknatıs alanının uzamsal değişiminden dolayı orantılı olarak konsol salınımının genlik ve faz değişimini kaydeder.

MFM'yi kullanarak boyutları birkaç ila birkaç on santimetre arasında değişen manyetik alanları gözlemlemek mümkündür. Bazı uygulamalar kayaçlardaki manyetizma, manyetik materyal inklüzyonları, sabit disklerin MFM çalışmalarından farklılık gösterebilir.

Yanal Güç Mikroskopisi (LFM)

Uç bir numune yüzeyinde kayarken, yanal kuvvetler oluşur. Eğer araştırmanın amacı topografik bilgiler ise, bunlar dezavantaj olarak kabul edilebilir. Ayrıca, numune yumuşak ise, uç, temas modunda tarama yüzeyi çizebilir ve yüzeye tutunan parçacıkları toplayabilir. Aksine, örnek silisyum veya metal gibi sert ise, uç görüntü çözünürlüğünü değiştirerek ya da bazı eserler sunarak kayar.

Yüzeylerin kimyasal kompozisyonundaki değişiklikler hakkında bilgi toplamak için konsolun burma hareketini kullanan bir yöntem olsa bile. Yanal kuvvet modunda (veya burulma modu veya sürtünme modu) sistem, bir yüzey boyunca tararken yanal yönde prob ucuna uygulanan kuvvetler hakkında bilgi kaydeder. Bu bilgiler, topografya ile eş zamanlı olarak, temas modunda toplanır. Bir yüzey mükemmel düz ise, faz sinyalindeki değişim bileşimdeki değişikliklerle veya sürtünme kuvvetlerindeki değişim hakkında bilgi verebilir. Uç ve konsol boyutlarını bilen sürtünme değerleri ve konsol yay sabiti hakkında niceliksel bilgi vermek de mümkündür. Bu yöntem, nanotriboloji alanında yüzey kontaminasyonu, kimyasal türleşme ve sürtünme özelliklerini incelemek için yarıiletkenler, polimerler, ince film tabakaları, veri depolama aygıtları gibi birçok farklı malzemeye uygulanabilir.

2.2.2 Uygulama Alanları

Önceki bölümde açıklandığı gibi AKM, farklı konularda uygulama bulan çok yönlü bir tekniktir. AKM, nihai üretim yüzey özelliklerini belirlemek için metalurjik açıdan yardımcı olabilir. Biyolojik numunelere, sıvı ve fizyolojik sıvıdaki hücreleri ve molekülleri inceleme imkânı için uygulanabilir veya morfolojiyi araştırmak için mikroelektronik malzemelere uygulanabilir, ancak yüzey iletkenliği veya katkı aktif alanları hakkında bilgi de verebilir. Aşağıdaki örnekte uygulama hakkında bir fikir verilmiştir.

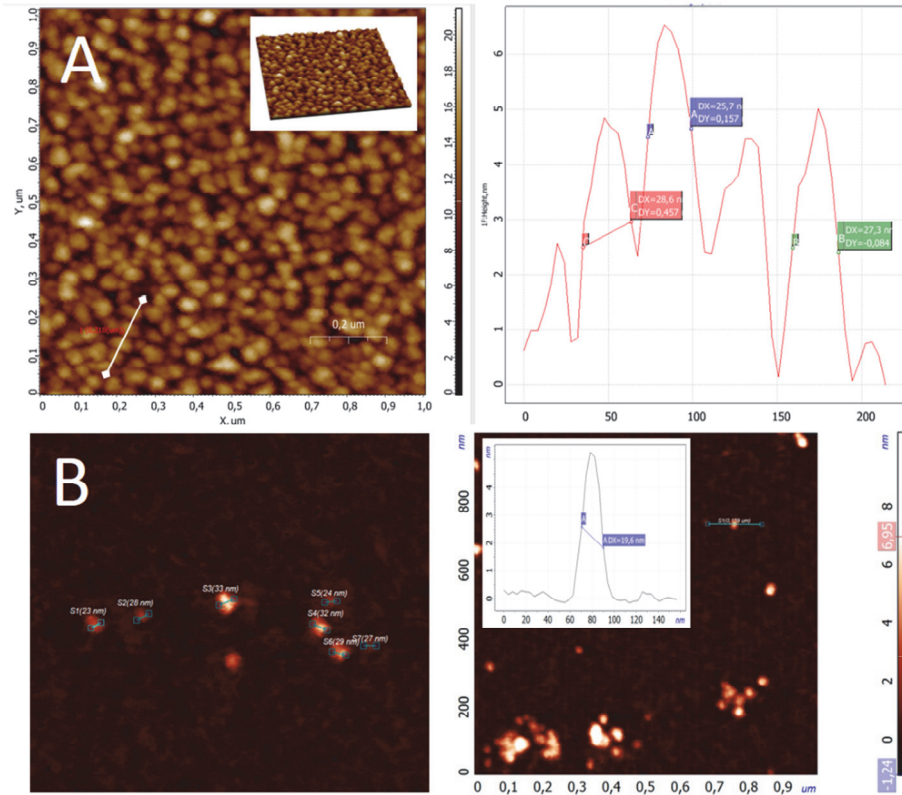
Nanoparçacıkların Boyutunun Belirlenmesi

Bu örnekte, demir dis-metabolizması ve doping hakkında bilgi verebilen Hcpidin-25 hormonunu hedeflemek için akrilamid esaslı nanopartiküller (NP) kullanılmıştır. Çökeltme polimerizasyonu ile üretilmiş bu parçacıkların üretim sonrası boyut karakterizasyonu gerekmiştir. Parçacık sulu çözeltide yüksek bir yoğunlukla sağlandığından, numune hazırlama çalışmanın sorunlu kısmını oluşturmuştur.

Birincisi, yazarlar bir damla NPs çözeltisini bir silisyum alt tabakaya

çöktürülmüş ve vakum içinde kurutulmuştur. Şekil 2.2.4.A alt tabakanın kapsa- kapsama alanını göstermektedir. NP'ler sürekli bir tabaka halinde çöktürülür ve yoğunlukları nedeniyle kesitten boyutlarını (yükseklik ve FWHM) değerlendirilir, bu güvenilir değildir. Yazarlar çözeltinin seyreltilmesine karar vermişlerdir. 1: 10'da iki ardışık seyreltmeden sonra biriken parçacıklar izole edilmiş gibi görünmüştür (Şekil 2.2.4.B) ve kesit analizi, doğru çap ve yükseklik bilgisini verebilmiştir (istatistiksel bir analiz yapılmıştır) [Cenci vd, 2015].

AKM görüntüleri, NT-MDT'den bir Solver Px Taramalı Sondalı Mikroskop ile elde edilmiştir. AKM verileri, 10 nm'den daha düşük bir nominal yarıçapa sahip bir silisyum uçu ($\sim 5.5 \text{ N / m}$, $\sim 120 \text{ KHz}$) yarı temas modunda elde edilmiştir. Analizler, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ tarama alanlarıyla gerçekleştirilmiştir.

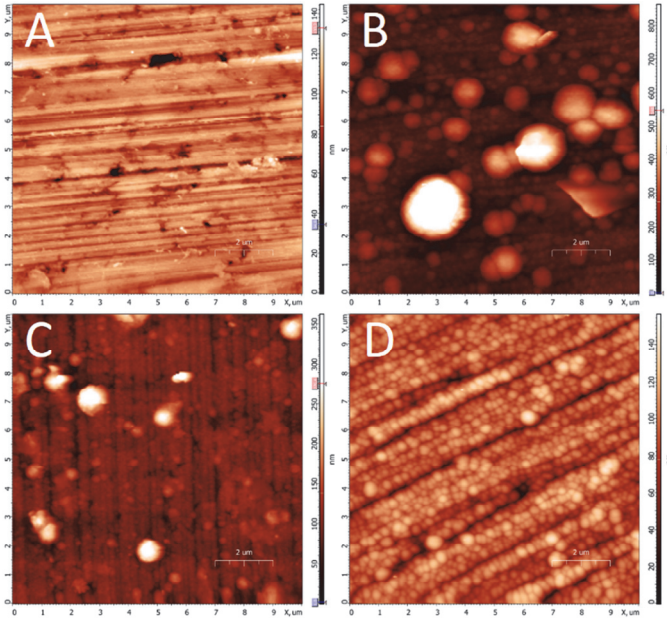


Şekil 2.2.4. Düz bir silisyum yüzeye tutturulmuş nanopartikül AKM görüntüleri. (A) Yüksek yoğunluklu elde edilmiş. Sağda, bazı nanoparçacıkların çizgi halinde kesiti. B) 1: 100 seyreltme sonrasında dağılım. Solda, büyütülmüş alan. Sağda

1x1 mikron bir tarama alanı, z çubuğu dikey çubukta)

Paslanmaz Çelik

Topografik çalışmalar çoğunlukla sertlik veya sürtünme gibi kütle özellikleri hakkında bilgi verebilir. Özellikle yüzey pürüzlülüğü sertlik ölçümünü etkileyebilir. Amorf karbona dayanan, elmas benzeri karbon (EBK) kaplamalar olarak adlandırılan kaplamalar, orijinal malzemenin sertliğini arttırmak için yaygın olarak kullanılır. Ayrıca EBK kaplamaları, ciddi çalışma şartlarına maruz kalmış bileşenlerin aşınma direncini arttırmaya imkan verir, iyi korozyon direncine ve yüksek biyoyumluluk özelliğine sahiptir. Mikro veya nano ölçekli topoğrafik çalışmalar, fonksiyonel ince kaplamaların karakterizasyonu için gereklidir [Borrero vd, 2010]. Bu örnekte, gerekli analiz, çeşitli koşullarda hazırlanan EBK ile kaplanmış çelik yüzeylerin morfolojik karakterizasyonunu oluşturmaktadır. Bu çalışma, aslında, mikro iz oluşturucunun konvansiyonel kullanımından başka nano sertlik değerlendirmesi için orijinal bir alternatif yöntem bulmaya adanmıştı [Onorati vd, 2017]. İkincil Yükümlü Kütle Görünge Spektrometresi (İYKGS) ile iyon demeti püskürtme yöntemini kullanılarak kaplamaların sertliğini değerlendirme imkanı test edilmiştir. Şekil 2.2.5'de orijinal alt katman A (Widia: genellikle kesme takımlarında ve diğer endüstriyel uygulamalarda kullanılan çok sert bir malzeme) ve B'de, C'de ve D'de üç farklı EBK kaplamada gösterilmektedir.

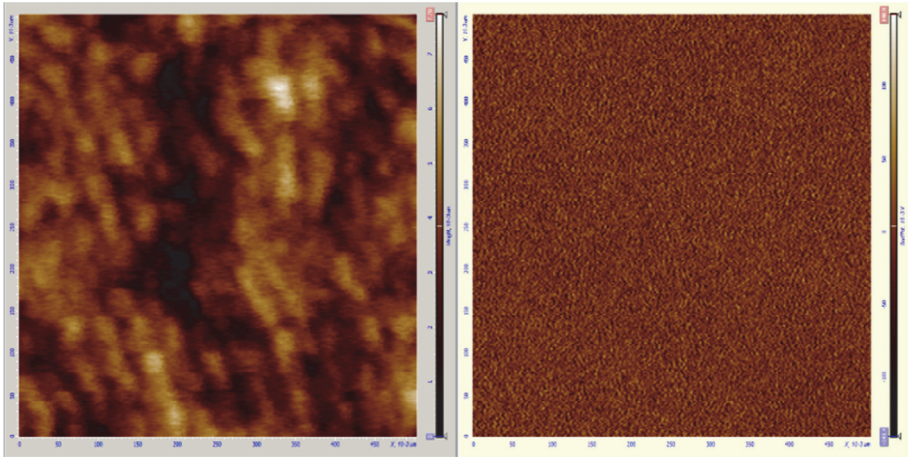


Şekil 2.2.5. AKM görüntüleri, 10x10 tarama alanları: Görüntü A) Bozulmamış duvarlı yüzey (RMS = 9 nm), B'den D'ye görüntüler, aynı yüzeyin üç farklı EBK kaplamalarının görüntüleri [Onorati vd, 2017]. RMS sırasıyla 155.6 nm, 95.6 nm ve 20.5 nm'dir.

Farklı kaplamaların yüzeylerinin morfolojisi, NT-MDT'den (UniSolver) alınan bir Atomal Kuvvet Mikroskopisi (AKM) aleti kullanılarak karakterize edilmiştir. Analizler yarı temas modunda nominal yarıçapı 10 nm'den az olan bir silisyum ucuyla yapılmıştır. Numuneler üzerindeki farklı konumlardaki taramalar, 20x20, 10x10, 5x5 ve 1x1 μm^2 tarama boyutu ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen her tarama alanı için ortalama yüzey pürüzlülüğü (S_a) ve kök ortalama kare yüzey pürüzlülüğü (S_q) [UNI EN ISO 4287, UNI EN ISO 4288] ölçülmüştür.

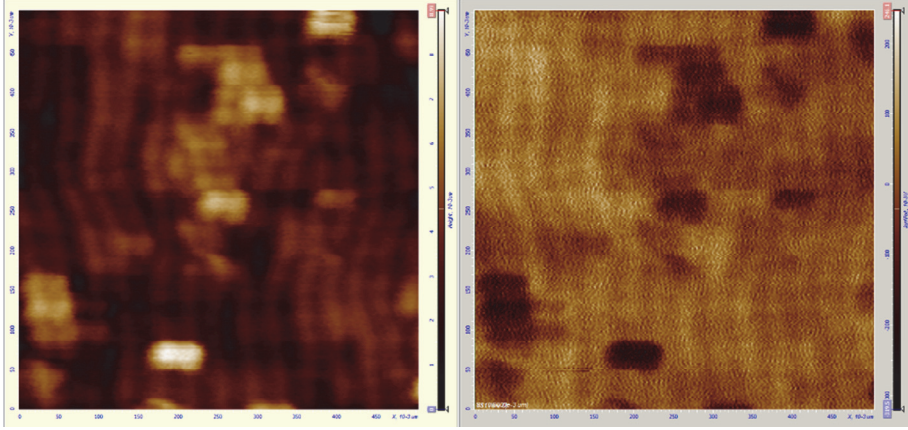
Elektriksel Ölçümler

Bazen malzemelerin sadece nanoboyutlu yapıları değil, diğer fiziksel özellikleri de önemlidir. Grafen esaslı kaplama günümüzde çok çekici bir hale gelmiştir, çünkü grafenin özellikleri alt katman malzemelerin özelliklerini ciddi şekilde değiştirebilmektedir. Grafen esaslı kaplamaların ilgi çekmesinin ana nedenlerinin başında, etkileyici elektriksel özellikleri olmasının yanı sıra, aynı zamanda yüksek dayanım, sertlik ve düşük sürtünme gibi mekanik özelliklere sahip olması gelmektedir. Structures show a period of 20-30 nm and a ripple height of 2-3 nm. Şekil 2.2.6.A'daki örnekte, silisyum periyodik dalgacıkların bir AKM tepe görüntüsü (500x500 nm²) verilmektedir. Yapılar 20-30 nm'lik bir süre ve 2-3 nm'lik bir dalgacık yüksekliğini göstermektedir. Sağdaki resimde (Şekil 2.2.6.B), aynı alanın SKM görüntüsü vermiştir. Hiç yüzey potansiyeli sinyali elde edilememiştir.



Şekil 2.2.6. A) Nanoyapılı silisyum yüzey üzerinde AFM görüntüsü, B) Aynı yüzeyde SKM görüntüsü. (500x500 nm²)

Şekil 2.2.7, bir tek katlı grafen tabakasının CVD ile çöktüldüğü aynı örneği göstermektedir. Soldaki görüntü yarı temas modunda, sağdaki de SKM modunda alınmıştır. Bu durumda, grafen katmanının bulunduğu yerde, yüzey potansiyel sinyali mevcuttur. Analiz, NT-MDT'den bir Solver Px Taramalı Sondalı Mikroskop ile gerçekleştirilmiştir. AKM verileri 35 nm nominal yarıçapa sahip Pt kaplı bir silisyum ucuyla ($\sim 11.8 \text{ N / m}$, $\sim 240 \text{ KHz}$) elde edilmiştir. İlk geçiş yüksekliği taraması yarı temas modunda gerçekleştirilmiş olup, ikinci geçişte SKM modunda yüzey profilinden 10 nm uzakta yüzey potansiyel verileri elde edilmiştir.



Şekil 2.2.7. A) Nanometrik silisyum yüzeyindeki Grafen üzerinde AKM görüntüsü, B) Aynı yüzeyde SKM görüntüsü. ($500 \times 500 \text{ nm}^2$)

Sonuçlar

TTM, atomik-nanoölçek aralığında numune morfolojisinin hızlı ve nispeten ucuz araştırılmasına imkan veren çok güçlü bir tekniktir. Bununla birlikte, bu teknik yalnızca iletken numuneler için geçerlidir ve genellikle bir vakum ortamı ve harici ortam titreşimlerinden etkin bir izolasyonu gerektirir. Bunun aksine, AKM, morfolojik pürüzlülüğü düşük mikron aralığında olan her türlü numuneye uygun çok yönlü bir tekniktir. AKM, aslında, bir yüzey üzerindeki atomlar ve moleküller de dahil olmak üzere birkaç nanometre boyut aralığında, 3 boyutlu görüntüsünde görselleştirme imkanı sağlar. Son yıllarda, uç kaplama ve geri besleme kontrolü sonucu morfolojiyle birlikte diğer yüzey özelliklerini ölçmek için birçok uygulama geliştirilmiştir. Fiziksel boyutun ölçülmesinin ötesinde, sertliği, sürtünmeyi, elektriksel veya manyetik sinyali analiz etmenin yanı sıra, aynı zamanda nesneyi yüzey boyunca manipüle etmek (hareket ettirmek) mümkündür.

Kaynakça

[Mironov, 2004] Mironov V. L. (2004), Fundamentals of scanning probe microcopy, the Russian academy of sciences institute, Retrieved from http://ip-ras.ru/UserFiles/publications/mironov/Fundamentals_SPM.pdf.

[Garcia, 2002] Garcia R. and Perez R. (2002), Dynamic atomic force microscopy methods, Surface science reports 47, 197-301.

[Bowen, (2009)] Hilal N. (2009), Atomic Force Microscopy in process engineering. An Introduction to AFM for Improved Processes and Products. Hardcover ISBN: 9781856175173 eBook ISBN: 9780080949574.

[Stangoni, 2005] Stangoni M. V. (2005), Scanning Probe Techniques for Dopant Profile Characterization, Diss. ETH No. 16024, retrieved from <http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:28140/eth-28140-02.pdf>.

[Girard, 2001] Girard P. (2001), Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors, Nanotechnology 12(4), 485-490.

[Wilhelm, 2011] Melitz W., Shen J., Kummel A. C., Lee S., (2011), Kelvin probe force microscopy and its application, Surface Science Reports 66, 1–27.

[Eaton, 2010] Eaton P. and West P. (2010), Atomic Force Microscopy, ISBN:9780199570454.

[Cenci, 2015] Cenci L., Andreetto E., Vestri A., Bovi M., Barozzi M., Iacob E., Busato M., Castagna A., Girelli D. and Bossi A. M., (2015). Surface plasmon resonance based on molecularly imprinted nanoparticles for the picomolar detection of the iron regulating hormone Heparin-25, J. Nanobiotechnol 13:51 DOI 10.1186/s12951-015-0115-3.

[Onorati, 2017] Onorati E., Iacob E., Bartali R., Barozzi M., Gennaro S., Bersani M., (2017) Experimental study by Secondary Ion Mass Spectrometry focused on the relationship between hardness and sputtering rate in hard coatings, Thin Solid Films 625, 35–41.

[UNI EN ISO 4287] UNI EN ISO 4287, Geometrical Product Specifications (GPS) -- Surface texture: Profile method -- Terms, definitions and surface texture parameters.

[UNI EN ISO 4288] UNI EN ISO 4288, Geometrical Product Specifications (GPS) -- Surface texture: Profile method -- Rules and procedures for the assessment of surface texture.

[Borrero, 2010] Borrero-Lopez O., Hoffman M., Bendavid A., Martin P. J. (2010), Substrate effects on the mechanical properties and contact damage of diamond-like carbon thin films, *Diamond and Related Materials*, 19 1273–1280.

[Jacob, 2016] Jacob E., Dell'Anna R., Giubertoni D., Demenev E., Secchi M., Böttger R., Pepponi G., (2016) Nanofabrication of self-organized periodic ripples by ion beam sputtering, *Microel Eng*, 155, 50–54.

2.3 HELYUM İYON MİKROSKOBU (HIM)

Massimo BERSANI

bersani@fbk.eu

FONDAZIONE BRUNO KESSLER

Giriş

2000'li yılların ortalarında yeni bir tarama mikroskobu tanıtılmış olup, bu mikroskop helyum iyonlarından oluşan demeti odaklayıp numune boyunca taratarak çalışır. Helyum İyon Mikroskobunun (HIM) ana özellikleri ve kullanım alanları, klasik bir Tarama Elektron Mikroskobununkine (SEM) benzerdir, HIM'de ise birincil demet iyonlar olmak üzere ikincil demet için elektronlar yayılır. Ancak, HIM söz konusu SEM teknikleri olunca birtakım avantajlar bulundurmaktadır:

- İlk olarak, elektron maddesine kıyasla tüm etkileşim iyonu maddesi tamamen farklıdır. İyonlar kırılma etkilerine maruz kalmazlar ve madde ile olan etkileşim oylumu daha kısıtlıdır [1].
- İyonlar her insidans parçacığına karşılık olarak daha fazla ikincil elektron (SE) üretir, böylece daha hızlı bir edinim mümkündür.
- Helyum iyon kaynak, daha fazla parlaklık ($4 \times 10^9 \text{ A/cm}^2\text{sr}$) ve daha küçük bir enerji yayılımı ($\Delta E/E \sim 3 \times 10^{-5}$) sunarak demetin daha küçük prob boyutlarında odaklanabilmesini sağlar [2].
- HIM, TEM performansları ile karşılaştırıldığında nanometre altında bir çözünürlük sunar, fakat numune hazırlama süreci nispeten daha kolaydır ve daha geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir.

HIM, diğer iyon mikroskobu araçlarına kıyasla dahi birçok avantaj sunmaktadır. Aslına bakıldığında, Galyum sıvı metal iyon kaynağı (LMIS) tabanlı mikroskoplar yanal çözünürlük [3], püskürtüm ve yüzey altı hasar [1] bağlamında çokça sınırlamaya maruz kalmaktadır.

HIM tekniği üç farklı aşamaya dayanır:

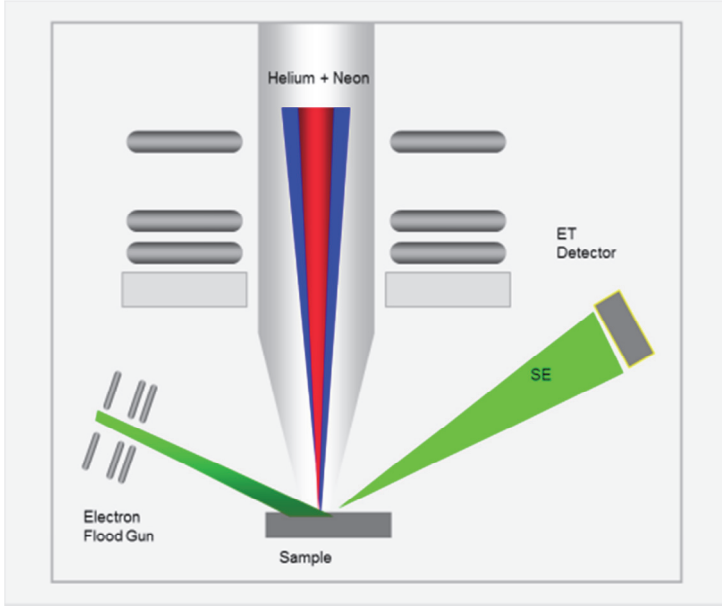
1. Helyum iyonu oluşturulması
2. Demet oluşumu ve kontrolü
3. Numune etkileşimi

Numune etkileşimi bağlamında, ikincil elektronların oluşturulması bahsettiğimiz gibi, 0.3 nm civarında çözünürlüklerle yüksek performanslı mikroskop görüntüleri sunar. He iyonlarının Rutherford geri saçılımının da ortaya birleşik veri çıkarttığı görülmüştür, fakat bu yaklaşım verimli değil gibi görülmektedir [4; 5]. X-ışını floresanı [6] ve SIMS etkisi [7] ilave olarak gözlenmiş olup, bu bulgular yüksek 3D çözünürlük modunda kimyasal bilgi edinme olanaklarının temsilcisidir fakat şu an için bir geliştirme aşamasındayız, dolayısıyla prototip niteliğindeki araçlarımız mevcuttur. Tek bir demet seçilmekte ve mekanik aralıklar ve elektrik alanları aracılığıyla numuneye odaklandırılmaktadır.

2.3.1 İlkeler

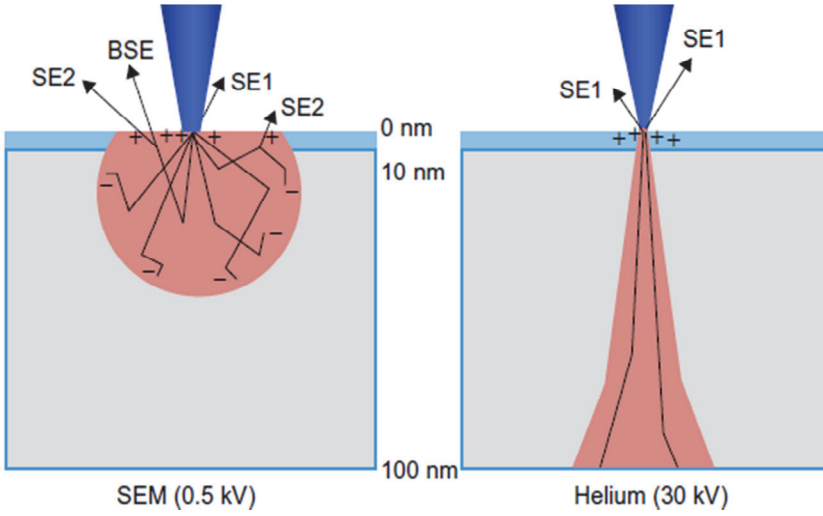
Helyum İyon Mikroskopi tekniği, ilk numune olarak tek bir odaklanmış He iyon demetini ve izlenen sinyal olarak 3 eV düzeyinde enerjili ikincil yayımlı elektronu kullanır. Birincil ivme voltajı genellikle 5-35 keV arasında sabitlenmiştir. En iyi prob boyutu 0.3 nm, yani yanal çözünürlük tekniklerinin limiti olan boyut civarındadır. Ayrıca, Ne ışın demeti giriş gaz kaynağını değiştirmekte kullanılabilir.

Tekniğe ait şema, Şekil 2.3.1'de gösterilmiştir: Düşük enerjili elektron ışın demetinin numune üzerine pozitif yük akımı uygulanarak (He^+ tarafından) yüklerin nötrleştirilmesi.



Şekil 2.3.1. Orion çalışma şeması

İyon ve madde arasındaki etkileşim, Şekil 2.3.2'de gösterilen elektron ve madde arası etkileşime kıyasla tamamen farklıdır. İyon yayılımı yapan bölgenin daha küçük olmasıyla elbette yanıl çözünürlük arttırılacak olup, bu durum prob boyutuna doğrudan bağlı olmaktadır.



Şekil 2.3.2 Elektron (Solda) ve İyon (Sağda) arası madde etkileşimi.

Ana teknik nitelikleri aşağıdaki gibidir:

Yüksek Çözünürlüklü Görüntüleme

- Nm altında prob boyutu
- Parlaklık - 5x FSEM
- Yüksek Odak Derinliği

Kapsamlı Numune Bilgileri

- Topografik Kontrast
- Z Kontrastı
- Voltaj Kontrastı

Gelişmiş Yük Denetimi

- Düşük Prob Akımı
- Yüzey Yük Koruması
- Tam Demet Enerjisi Düzeyinde Çalışabilme
- Elektron Akışı - bir seçenek olarak

Aynı enerji düzeyinde, iyonlar elektronlardan daha düşük hıza sahiptir. Bu yüzden, iyonların dalga boyu Broglie denkleminin de gösterdiği üzere daha düşüktür.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mqE}}$$

Düşük dalga boyları, yüksek odak derinlikleriyle birleştiği zaman daha iyi çözünürlük edinilmesinde kolaylık sağlar.

Bu teknik aynı zamanda, He ve Ne demetleri ile İyon demet akımını arttırarak, 10 nm altındaki yapıların 3D nanofabrikasyonunu gerçekleştirmek için de kullanılabilir. İlaveten, Ga tamamlayıcı ışın demetiyle hızlı prototiplendirme gerçekleştirmek de mümkündür.

2.3.2 Enstrümantasyon

HIM aracının ana kısmı, gaz alanı iyonizasyon kaynağıdır (GFIS). Helyum iyonunun kaynağının temelleri E. Muller tarafından Berlin'de, 1950'lerin başında geliştirilmiştir [8]. Kaynak, iğne şeklinde oluşturulan tek bir kristal metal tarafından (yayıcı) oluşmaktadır. Birkaç V/Å'lık tepe atomlarda elektrik alanı oluşturmak amacıyla yüksek düzeyde bir pozitif voltaj iyon kaynağına

uygulanır. Elektrik alanının gücü tepe atomların buharlaşmasına sebep olacak düzeyde değildir [2]. Uygun uç geometrisine sahip olan yayıcı, kırıcı olarak adlandırılan üç adet küçük ışın demetçiği oluşturur. Tek bir demet seçilmekte ve mekanik aralıklar ve elektrik alanları aracılığıyla numuneye odaklandırılmaktadır. 2006 yılında Zeiss, Orion isimli ilk ticari HIM aracını NIST'e satmıştır [8].

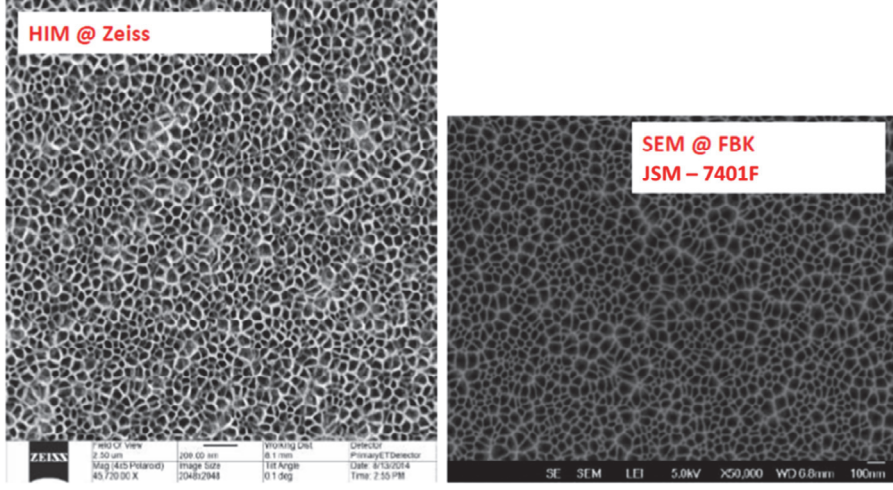
Güncel Zeiss sürümü Orion Nanofab [9] olarak adlandırılmış olup, Helyum ve Neon gazları olarak iki farklı gaz kaynağı kullanabilmektedir. Araç, yüksek oranda iyon inceltme işlemi için aynı zamanda bir Galyum sütunuyla donatılmıştır. Orion aracı, muhteşem nano görüntüler edinmekten öte; nano yapı üretimi için de kullanılmıştır. Birçok Nanofabrikasyon uygulaması yakın zamanda çeşitli alanlarda yayımlanmıştır: mikroelektronik; foton bilimi; plazmonik; biyoloji; sensörler; grafen ve diğerleri [10;11;12;13;14].

Orion aracı ayrıca numune yüzeyindeki (He^+ tarafından) pozitif yüklenmiş alanlara, düşük enerjili elektron ışın demeti kullanıp akım uygulayarak iletken olmayan örneği analiz edebilir. SEM'lerden farklı olarak, numuneleri, bozukluk oluşturma ihtimali içeren iletken bir katmanla kaplama işlemine gerek yoktur [15]. Çalışma vakumu yaklaşık 10^{-6} bar civarındadır.

2.3.3 Nanoyapılı Ge Katmanı Uygulaması

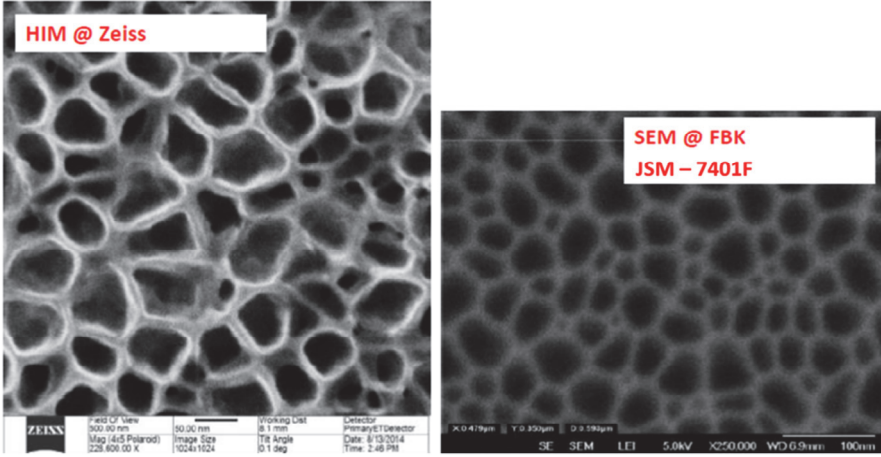
Germanyum üzerine büyük kütleli numunelerin iyon implantasyonunun özel bir "bal peteği" hasar yapısı oluşturduğu, bu yapının konvansiyonel termal yöntemlerle tavlanamadığı bilinmektedir [16; 17; 18]. Mevcut örneklerde, Ge katmanları üzerine oda sıcaklığında Sn iyon implantasyonu gerçekleştirilmiştir. İmplant sıcaklığı, implant iyon türü; implant iyonu dozu; numune yapısı gibi çeşitli deneysel parametreler ile nanoyapı morfolojisini kontrol etmek mümkündür. Bu konuda, üstün karakterizasyon başarımı gösterebilen bir mikroskop aracının mevcudiyeti elzemdir.

Şekil 2.3.3'de, HIM ve SEM görüntüleri arasındaki karşılaştırma belirtilmiştir. HIM analizi Peabody Zeiss Tesisi'nde, Orion Nanofab aracı ile gerçekleştirilmiş olup, SEM analizi FBK Tahlil Laboratuvarı'nda bir Jeol 7401F alan yayılım aracıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.3.3. Aynı büyütme derecesinde (50.000x) HIM (solda) ve SEM (sağda) görüntülerinin karşılaştırılması.

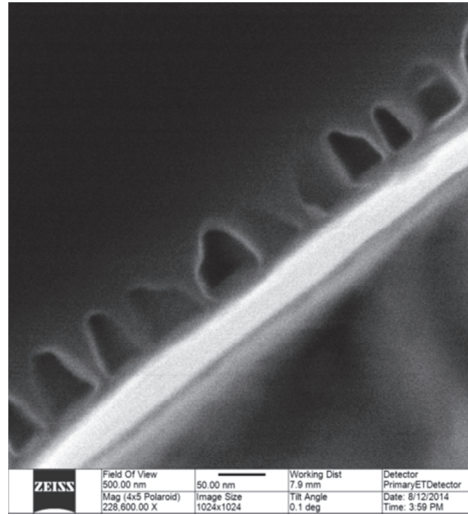
Büyütme her iki görüntü için de 50.000x civarındadır. HIM görüntülerinde daha yüksek bir kontrast gözlemlemek mümkündür. Dahası, peteklerin içindeki artık materyaller sadece HIM görüntüsünde gösterilebilmiştir. HIM'de var olan yüksek odak derinliği daha gerçekçi bir 3D yapının gösterilmesine olanak sağlamaktadır.



Şekil 2.3.4 HIM-SEM arasındaki karşılaştırma, 250.000x düzeyinde bir büyütme ile gösterilmiştir.

Bu durumda, iki teknik arasındaki farklılıklar daha da belirginleşmektedir. SEM, aynı zamanda çözünürlük sorunları da göstermektedir. Bunun aksine HIM, harika bir kontrast sonucu ortaya koymuştur.

Şekil 2.3.5'te bir numunenin HIM aracı ile en kesiti gösterilmektedir.



Şekil 2.3.5. HIM en kesit görüntüsü (228.800x)

Çözünürlük TEM analiz tekniği ile karşılaştırılabilmektedir fakat numune hazırlama işlemi, TEM'in gerektirdiği birkaç saate nispeten 10 dakikadan az

sürmektedir. Bu yolla, numune hazırlama işleminin kısıtlamalarına takılmadan, büyük bir numune dizini aynı ölçümde analiz edilebilmektedir.

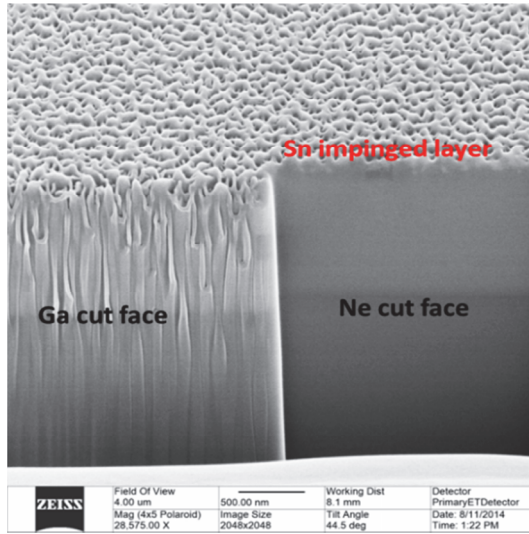
Gösterilen örneklerde, diğer klasik mikroskopi tekniklerine kıyasla HIM'in güçlü kalan özellikleri aşağıdaki şekildeki gibi özetlenebilir.

- Görüntüler daha yüksek odak derinliğine sahiptir.
- Düşük Z'ye sahip maddelerde yüksek hassaslık.
- Daha iyi kontrast
- Daha yüksek çözünürlük
- Kolay numune hazırlığı

Değinen bazı zayıf noktalar ise şunlardır:

- Element verisi yoksunluğu
- TEM'e nispeten kısıtlı yüksek çözünürlük modu.

Şekil 2.3.6'da Germanyum katmanı iyon inceltme ile aşındırılarak numune üzerinde analiz için en kesit elde edilmiştir. Sol taraftaki en kesit, Ga demeti tarafından tamamen değiştirildiği de gözlemlendiği üzere, Ga ışın demetleri ile oluşturulmuştur. Öte yandan, sağ taraftaki en kesit Ne iyon demetiyle oluşturulmuş olup, herhangi bir değişkenlik göstermemektedir ve analiz herhangi bir bozukluk olmadan gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.3.6. HIM görüntüsü. Ge, solda Galyum ile sağda ise Neon ile kesilmiştir.

Kaynakça

- [1] J. Orloff, M. Utlaut, L.W. Swanson “Interaction of Ions with Solids.” In: High Resolution Focused Ion Beams, Kluwer Academic/Plenum, (2002).
- [2] John Notte, Bill Ward, Nick Economou, Ray Hill, Randy Percival, Lou Farkas, Shawn McVey” An Introduction to the Helium Ion Microscope” AIP Conference Proceedings, 931(1), 489 (2007).
- [3] J.Orloff, L.W. Swanson, M. Utlaut, “Fundamental limits to imaging resolution for focused ion beams”. J. Vac. Sci.Technol B 14(6), pp. 3759-3763 (1996).
- [4] D. Joy, B Griffin, “Is Microanalysis Possible in the Helium Ion Microscope?” Microscopy and Microanalysis, 17, 643-649 (2011).
- [5] S Kostinski, N Yao, “Rutherford backscattering oscillation in scanning helium-ion microscopy”, Journal of Applied Physics, 109, 064311 (2011).
- [6] D Joy, H Meyer, M Bolorizadeh, Y Lin, D Newbury, “On the Production of X-rays by Low Energy Ion Beams”, Scanning, 29, 1-4 (2007).
- [7] T. Wirtz, N. Vanhove, L. Pillatsch, D. Dowsett, S. Sijbrandij, and J. Notte. “Towards secondary ion mass spectrometry on the helium ion microscope: An experimental and simulation based feasibility study with He1 and Ne1 bombardment”. App. Phy. Lett. 101, 041601 (2012).
- [8] N Economou, J Notte, W Thompson, “The History and Development of the Helium Ion Microscope”, Scanning, 34(2), 83-89 (2012).
- [9] <https://www.zeiss.com/microscopy/int/products/multiple-ion-beam/orion-nanofab-for-materials.html>
- [10] S Boden, Z Moktadir, D Bagnall, H Mizuta, H Rutt, “Focused helium ion beam milling and deposition”, Microelectronic Engineering, 88(8), 2452-2455 (2011).
- [11] Annamalai, S Mathew, V Viswanathan, C Fang, D Pickard, M Palaniapan, “Design, fabrication and Helium Ion Microscope patterning of suspended nanomechanical graphene structures for NEMS applications”, Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference (2011).
- [12] L Scipioni, D Ferranti, V Smentkowski, R Potyrailo, “Fabrication and initial characterization of ultra-high aspect ratio vias in Gold using the Helium

Ion Microscope”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 28(6), C6P18 (2010).

[13] P Alkemade, E Veldhoven, “Deposition, Milling, and Etching with a Focused Helium Ion Beam”, *Nanofabrication Book Chapter*, 275-300 (2012).

[14] Fox, Y Chen, C Faulkner, H Zhang, “Nano-structuring, surface and bulk modification with a focused helium ion beam”, *Beilstein Journal of Technology*, 3, 579-585 (2012).

[15] G. Hlawacek, V. Veligura, R. van Gastel and B. Poelsema. “Helium Ion Microscopy”. *JVSTB* 32, 020801 (2014).

[17] Maria Secchi, Evgeny Demenev, Damiano Giubertoni, Salvatore Gennaro, Massimo Bersani, Tiziana Del Buono, Onofrio Antonino Cacioppo, Florian Meirer, Suyog Gupta

BÖLÜM 3
SPEKTROSKOPİ
VE
SPEKTROMETRİ

3.1 X IŞINI KIRINIMI (XRD)

Massimo BERSANI

bersani@fbk.eu

FONDAZIONE BRUNO KESSLER

GİRİŞ

X ışını kırınımı (XRD) doğal ve üretilmiş materyallerin kimyasal bileşimi ve kristal yapısı hakkında ayrıntılı bilgiler sunan çok yönlü ve tahribatsız bir yöntemdir. Bu yöntem yalnızca nano karakterizasyon aracı olarak tanımlanmaz; ancak nano düzeydeki tüm uygun uzamsal çözünürlükler elde edilebilir dolayısıyla da nano parçacıklar da XRD ile analiz edilebilir.

Lambda dalga boyuna sahip bir monokromatik x ışını demeti, teta açısıyla bir kristal materyal üzerine yansıtılırsa kırınım yalnızca ardışık düzlemlerden yansıyan ışınların kat ettiği mesafe, tam n sayısı dalga boyu kadar farklı olduğunda gerçekleşir.

Bu ilişki aşağıdaki denklem ile tanımlanmıştır (Bragg Kanunu)

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Burada:

- ✓ λ x ışınının dalga boyu
- ✓ n pozitif tam sayı
- ✓ d örgü mesafesi
- ✓ θ saçılım açısıdır.

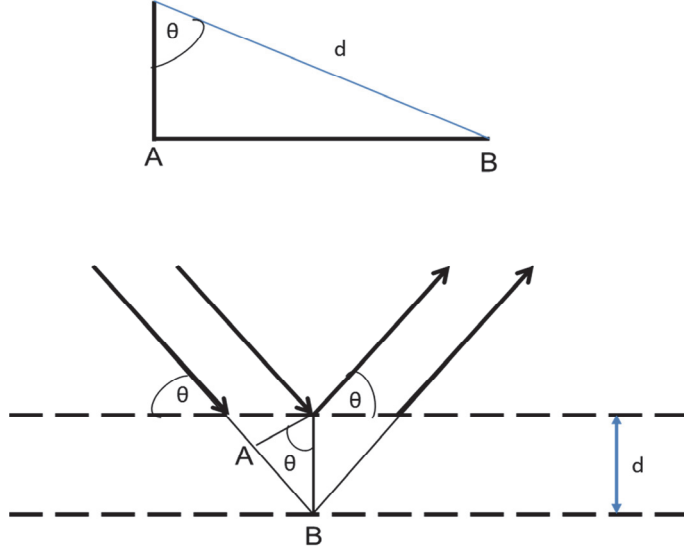
Bragg Kanunu 1922 yılında Sir W.L. Bragg tarafından geliştirilmiştir ve kristal materyallerdeki x ışını kırınımı için temel yasadır.

Teta açısı değiştirildiğinde Bragg Kanunu şartları, polikristal materyallerdeki d boşlukları ile sağlanır. Radyasyon elde edilen kırılmış piklerinin açısall pozisyonları ve şiddetleri grafiğe döküldüğünde bir model ortaya çıkar ve bu model numuneye özgüdür. Farklı fazlardan oluşan bir karışım söz konusu olduğunda elde edilen kırınım grafiği, her modelin toplanmasıyla oluşur.

XRD kullanılarak tüm saçılım sinyallerinin analizi üzerinden amorf materyalleri çalışmak da mümkündür.

X ışını kırınımı ilkesi sayesinde araştırılan materyal hakkında çok sayıda yapısal, fiziksel ve kimyasal bilgi elde edilebilir.

Geçtiğimiz yirmi yıl içerisinde teorinin ayrıntılarına dair çok sayıda kitap yayınlanmıştır ve bunlara verilebilecek en temel örnek Schwartz ve Cohen tarafından hazırlanan kitaptır [1]



Şekil 3.1.1. İki atomik düzlem arasındaki x ışını kırınımı

X ışını kırınımında materyallerin kristal özelliklerini araştırmak için kolime edilmiş (yönlendirilmiş) foton demeti (genellikle monokromatik) kullanılır. Oluşan enterferans şekli, materyali oluşturan kristal fazların örgü özellikleri ile ilişkilidir.

XRD cihazı temelde aşağıdaki unsurlardan meydana gelir:

- Bir monokromatik x ışını kaynağı, laboratuvar ekipmanları için aşağıdaki özelliklere sahip x ışını kullanılabilir: Ag (0.55941 Å); Mo (0.7093 Å); Cu (1.540598 Å); Ni (1.65791 Å); Co (1.78897 Å); Fe (1.93604 Å); Cr (2.2897 Å)
- X ışını demetinin numuneye göre geliş açısını değiştirmek için döner bir tabla
- X ışını kırılmış sinyali değerlendirmek için bir detektör

- X ışını demetini odaklamak ve monokromatik özelliklerini iyileştirmek için bir optik sistem.

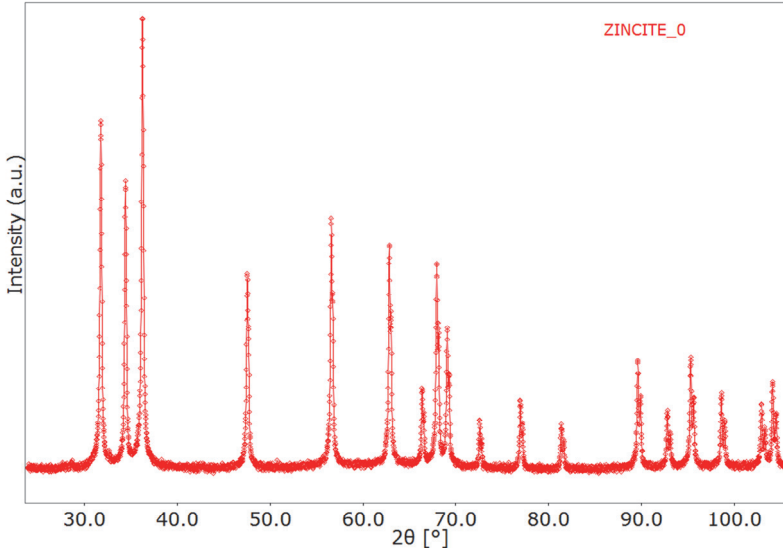
Ticari XRD ekipmanının tüm maliyeti 150bin € ile 1M € arasında değişmektedir.

3.1.1 Uygulamalar

XRD, tüm sentezlenmiş ve doğal materyal tiplerinin mikro ve kristal yapıları ile kimyasal bileşimleri hakkında ayrıntılı bilgiler sağlayan çok yönlü ve tahribatsız bir yöntemdir.

Materyallerde x ışını kırınımı sadece fazların tanımlanmasından biriken katmanların kalınlık ölçümüne kadar biçim değişim miktarını incelemeye kadar çok fazla alanda kullanılmaktadır. Diğer uygulamalar arasında polikristallerin tanecik büyüklüğü ile rezidüel gerilimin ölçümü de vardır; gerilim ölçümünde belli bir kristalografik pikin düzlemler arası mesafesi, atomik ölçekte bir ekstensometre (uzamaölçer) olarak kullanılır.

XRD spektrumlarının tipik bir örneği Şekil 3.1.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1.2. Çinko taşı spektrumları, pikler numunelerin kristal düzlemlerinden yansıyan x ışınının yapıcı enterferansından kaynaklanmaktadır.

Pik pozisyonlarına bakarak kristal hücrenin geometrisini öğrenmek ve numunelerde mevcut kristal fazların tanımlamasını yapmak mümkündür.

Piklerin şiddeti, hücredeki atomları ve bu atomların pozisyonu ile öncelikli yönelimlerini belirlemeyi sağlar.

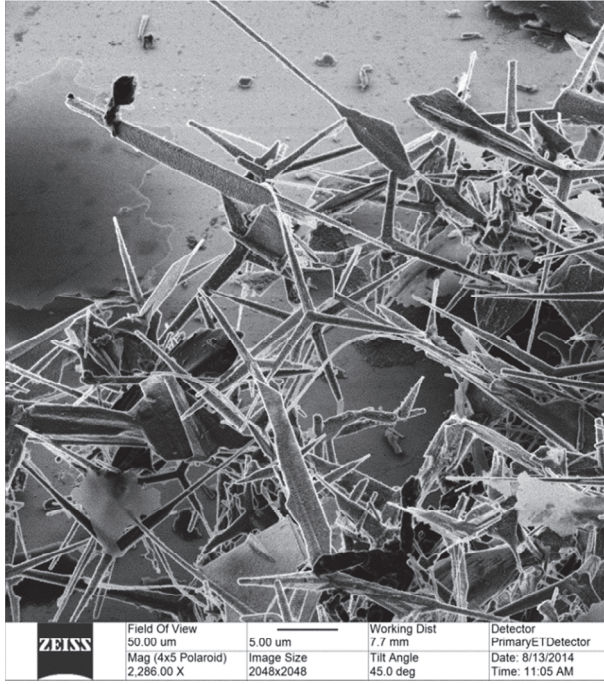
Piklerin şekli ve asimetrisi, kristal alanların ortalama boyutu hakkında bilgi içerir - kristal defektler (yer değişimleri, yığıma hataları vs.)

Numune rotasyonuna bağlı pik kayması, numunedeki rezidüel gerilim ile ilişkilidir.

Standart uygulama alanları şöyledir:

- Çevresel analiz: kayalar, topraklar, killler, mineraller, ince tozlar, serbest silisyum, asbest ve lifler
- Çimento, petrol, cam, tekstil, elektronik, nükleer endüstrisi
- Katalizör çalışmaları
- Polimerler, patlayıcılar, seramik materyaller ve yeni materyaller
- Tarım, biyoloji ve kimya bilimleri
- Farmasötik ve kozmetik
- Adli tıp bilimleri
- Arkeoloji, arkeometri, sanat ...

Son yıllarda nanomalzemelerde XRD kullanımı gelişmiştir ve spesifik uygulamalar yayınlanmıştır [2; 3]. XRD özellikle tek başına veya polimer, sıvı ya da biyomalzeme gibi farklı matrislerin içinde dağılmış nano tozların analizinde faydalıdır [4]. Ayrıca düşük kristalliğe sahip karbon materyallerin nano yapıları da yüksek enerjili x ışını kırınımı kristal formların kimyasal halleri kullanılarak analiz edilmiştir [5]. Kristal/amorf oranı nano toz karakterizasyonu için de çok önemlidir. Örneğin tetrapod yapısındaki nanomalzemeler (şekil 3'te gösterildiği gibi) ve benzer yapılar yaygın olarak XRD ile analiz edilir. Çok miktarda materyal gereklidir ve nano düzeyde tüm lateral çözünürlükler sağlanabilir.



Şekil 3.1.3 ZnO tetrapod nanokristaller. He İyon Demet Mikroskopisi ile elde edilmiş görüntü.

Ayrıca yeni X ışını saçılım yöntemleri de nano katman analizi için geliştirilmiştir ve verilen Kaynakçadan genel bir bakışa ulaşılabilir [6].

Özet

XRD yöntemi bir toplu analiz cihazı olarak düşünülebilir ve başta toz formu olmak üzere nanomalzemelerin karakterizasyonu için kullanılacak bir yöntemdir. Ortalama bilgiler elde edilip diğer analiz sonuçları ile ilişkilendirilebilir. XRD'nin temel avantajı tahribatsız olması, invazif olmaması ve numune hazırlığında vakum gerektirmediği için kısıtlılığı bulunmamasıdır.

Kaynakça

- [1] L.H. Schwartz e J.B. Cohen Diffraction from Materials, Springers, Berlin 1987.
- [2] Dillip Kumar Characterization of Nanomaterials by X-Ray Diffraction, McGraw-Hill Professional, Bombay, 2010.
- [3] ValeriPetkov Nanostructure by high-energy X-ray diffraction, Volume 11, Issue 11, November 2008, Pages 28-38.
- [4] M. Gateshki, V. Petkov, G. Williams, S. K. Pradhan, and Y. Ren Phys. Rev. B 71, 224107 –2005
- [5] Maheshwar Sharon Carbon Nano Forms and Applications, McGraw-Hill, New York, 2010
- [6] G. Friedbarcher, H. Bubert, Surface and Thin Film Analysis, Wiley, Singapore, 2011

3.2 X-IŞINI FLORESAN ANALİZİ

Giancarlo PEPPONI

pepponi@fbk.eu

FONDAZIONE BRUNO KESSLER

GİRİŞ

3.2.1 Madde ile Röntgen Etkileşimi

X-ışınları yaklaşık 100 eV ila 100 keV aralığında olan foton enerjili elektromanyetik radyasyonlardır. Planck-Einstein bağıntısı ($E = hf$, burada h Planck sabiti $\sim 4.136 \times 10^{-15}$ eV \cdot s ve f frekansı) göz önüne alındığında, frekanslar 10^{16} - 10^{20} Hz aralığındadır; elektromanyetik radyasyon için, frekans ve dalga boyu, ışık hızı ile orantılılık sabiti ($f = c / \lambda$) ile ters orantılı olduğu göz önüne alındığında, dalga boyu ($\lambda = hc / E$, λ [nm] = 1,2398 / e [eV]) denkleminde enerji ile ilgilidir. Bu nedenle, x-ışınları 10^2 - 10^{-2} nm aralığında dalga boylarına sahiptir.

X-ışını aralığında, elektromanyetik radyasyonun etkileşimi üç olguyu içerir: fotoelektrik emilim, elastik saçılım, inelastik (Compton) saçılım. Bu olguların olasılığı, toplam atomik kesitlerle açıklanmaktadır. Her üçü de madde üzerinden geçerken radyasyonun zayıflatılmasının makroskopik etkisine katkıda bulunur. Bu zayıflama, Beer-Lambert yasası ile açıklanmaktadır, $I(x) = I_0 e^{-\mu x}$, burada I_0 paralel bir kollektörlü ışının yoğunluğunu; $I(x)$, toplam doğrusal emme (absorb) katsayısı μ belirli olan bir malzeme, x uzunluğundaki yolu izledikten sonraki ışının yoğunluğudur. Saf elementten oluşan bir malzeme için doğrusal absorpsiyon katsayısı μ , toplam atomsal kesitle ilişkilidir $\mu = \sigma \cdot \rho / u A$. Burada σ toplam kesit; ρ malzemenin yoğunluğu; u ($= 1.661 \times 10^{-24}$ g) atomik kütle birimi; A , Avogadro sayısıdır. Fotoelektrik kesit tipik olarak τ ile gösterilir.

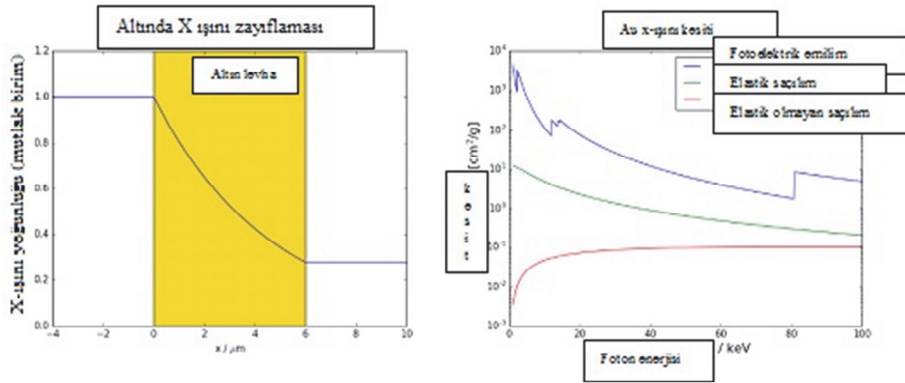
ρ_C yoğunluğuna sahip bir bileşik için, emilim katsayıları μ_C tek elementlerin katkısı ile aşağıdaki gibi verilir:

$$\mu_c = \sum_i^{\text{Tüm elementler}} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \rho_c$$

X-ışını elastik saçılımı (dağınık foton, birincil foton ile aynı enerjiye sahiptir) çoğunlukla sıkı sıkıya bağlı elektronlarla etkileşime girdiğinden, düşük foton enerjilerinde ve yüksek Z materyalleri için elastik olmayan saçılmalar üzerinde dominanttır. Elastik saçılım farkı kesit alanı, geri saçılımın küçük bir bileşeniyle, ileri yönde daha yüksektir. İnelastik X-ışını saçılımı Compton etkisinden kaynaklanır ve bir elektronun emisyonunu içerir ve saçılmış foton birincil fotonun enerjisinin ve yayılan elektronun kinetik enerjisinin farkıyla verilen bir

$$E = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{m_e c^2} (1 - \cos \theta)}$$

enerjiye sahiptir ve aşağıdaki şekilde hesaplanır:

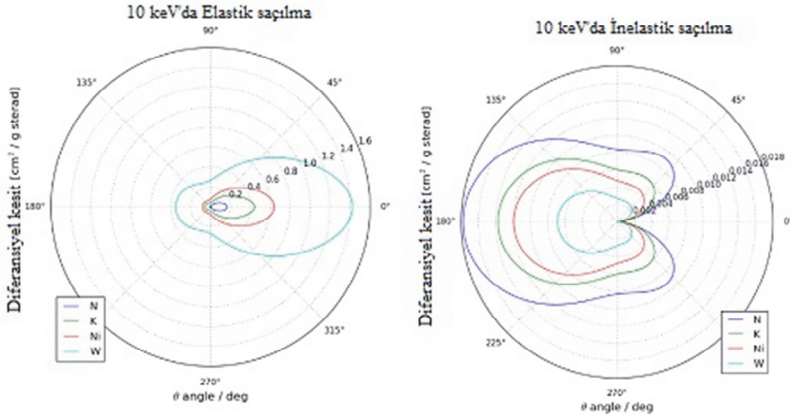


Şekil 3.2.1. Beer-Lambert zayıflama slavının grafiksel temsili. b) Altın için X-ışın bölgesinde kütle zayıflama katsayıları.

İnelastik saçılım farkı kesit alanı, geriye-saçılım yönünde 180 derece daha yüksektir ve ileri saçılım yönünde 0'a kadar azalır.

Bir fotoelektrik emilim işleminde, bir foton emilir ve bir elektron bir boşluk bırakarak yayılır. X-ışını bölgesinde çekirdek elektronlar yayılır ve uyarılan atomlar (boşluk nedeniyle kararsızdırlar) X-ışını seviyeleri olarak adlandırılır. Fotoelektrik emilim katsayısının (emilim sınırları) süreksizlikleri, bir boşluk tarafından verilen atomun spesifik bir uyarılmış halinin emilimine katkısıyla verilir. Foton enerjisi, belirli bir elektron çanağının bağlanma enerjisine

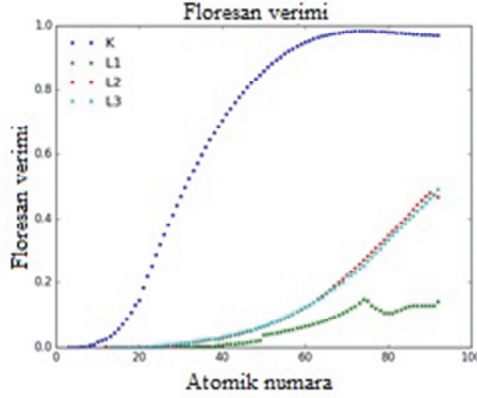
ulaştığında emilim olasılığı (bir fotoelektronun emisyonuyla birlikte) aniden yükselir ve sonra foton enerjisi arttıkça Bragg Pierce yasası tarafından yaklaşık olarak tarif edildiği gibi bozulur: $\tau \propto Z^3 / E^{8/3}$. Bağlayıcı enerjiler her element için ayrıdır ve değerleri x-ışını kütüphanelerinden toplanır ve tablolaştırılır. X-Ray seviyeleri K, L1, L2, L3, M1, M2, M3, M4, M5, ... ile gösterilirler ve sırasıyla $1s^{-1}$, $2s^{-1}$, $2p_{1/2}^{-1}$, $2p_{3/2}^{-1}$, $3s^{-1}$, $3p_{1/2}^{-1}$, $3p_{3/2}^{-1}$, $3d_{3/2}^{-1}$, $3d_{5/2}^{-1}$, ..., elektron konfigürasyonlarına karşılık gelirler. Röntgen Seviyesinin enerjisi, bu yapıdaki elektronların bağlanma enerjisine karşılık gelir. X-ışını seviyeleri Γ ile gösterilen bir genişliğe sahip bir Lorentz dağılımını takip eden bir enerji yayılımına sahiptir.



Şekil 3.2.2. a) Farklı elementler ve 10 keV insidans enerjisi için elastik ve inelastik diferansiyel kesit.

X-ışını seviyeleri sadece kısa bir süre var olurlar (femtosaniye aralığı içinde) ve daha sonra atomlar daha düşük enerji durumlarına gevşerler; uyarımlı atomun dejitasyon için iki yolu vardır: Bir elektronun bir üst kabuğa geçişi veya Auger etkisi. Birinci durumda, karakteristik bir foton yayılır ve daha düşük enerjili bir yapıda boşluk bırakarak atomu daha enerjik bir halde getiri; İkinci durumda, bir Auger elektronu yayılır; Auger etkisi, süreklilik içindeki bir elektron ve daha düşük enerji yapılarındaki iki boşluktan oluşan üç seviyeli bir süreçtir. Bir X-ışını fotonunun emisyonuyla gevşeme ihtimalini veren fiziksel parametre, tipik olarak ω ile gösterilen floresan verimi olarak adlandırılır. Şekil 2.2.3, K, L1, L2, L3 yapıları için elementlerin floresan verimlerinin bir grafiğini rapor etmektedir. Dolayısıyla Auger işleminin olasılığı, 1 eksi floresan verimi olur. Bir Auger

olayında, bir K-L1L3 Auger olayında olduğu gibi iki üst seviye aynı ana yapıdan (aynı ana kuantum numarası) alındığında buna Coster-Kronig geçişi denir. Bu durum, boşlukları yapıya yeniden dağıttığı için bu önemlidir ve bu durum X-ışını çizgilerinin göreceli yoğunluğunu etkiler.



Şekil 3.2.3. Elementlerin floresan verimi ile atom numarasına göre dağılımı.

Yayılan x-ışını fotonunun enerjisi, elektronik geçişlerdeki iki enerji düzeyinin farkıyla elde edilir. X-ışını düzeylerinin enerji yayılımına bağlı olarak, x-ışını çizgileri, başlangıç ve son seviye genişliklerinin toplamı ile verilen doğal bir çizgi genişliğine [1] sahiptir ve aşağıdakiler tarafından elde edilen bir Lorentz

$$I(E) = I_0 \frac{1}{1 + \frac{2(E-E_0)^2}{\gamma^2}}$$

dağılımını izler:

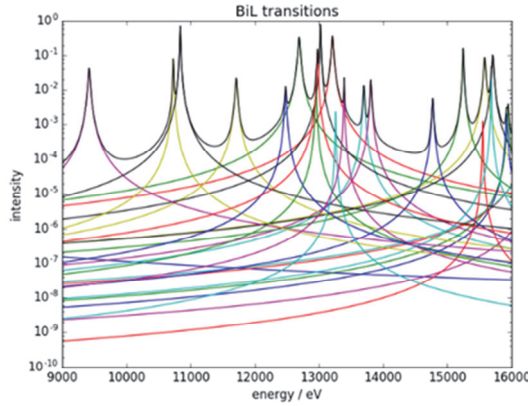
Bir çekirdek X-ışını seviyesinde, farklı üst X-ışın seviyeleri, her biri belli bir olasılık ihtiva eden ve belirli bir çekirdek X-ışını seviyesi için 1'e kadar toplam olasılıkları içeren, olası radyasyon geçişleri mümkündür. Bu, X-ışını aileleri olarak adlandırılır: Bir K-L3 çizgisi, spektrumda görünürse, bir K-L2 çizgisi de iyi tanımlanmış bir yoğunluk oranı ile bulunmalıdır. Bu yoğunluk oranları, herhangi bir geçişle bağlantılı olarak bir olasılık p ile açıklanmaktadır. Belirli bir çekirdek seviyeyle ilişkili tüm geçişlerin toplamları, kesin olarak 1 olmalıdır.

X-ışını emisyon spektrumundaki çizgiler çoğunlukla, 1920'lerde M. Siegbahn tarafından geliştirilen ve X-ışını çizgilerinin göreceli yoğunluğuna dayanan bir terminoloji ile gösterilir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği

(IUPAC), bunun yerine ilk ve son X-ışını seviyelerini bildiren bir terminoloji önermektedir; K-L3 gibi [2]. Siegbahn gösterimi ile IUPAC gösterimi arasındaki ilişkiler Tablo 3.2.1'de belirtilmiştir.

Tablo 3.2.1. X-ışın Emisyon spektrumu için Siegbahn ve IUPAC gösteriminin karşılaştırılması.

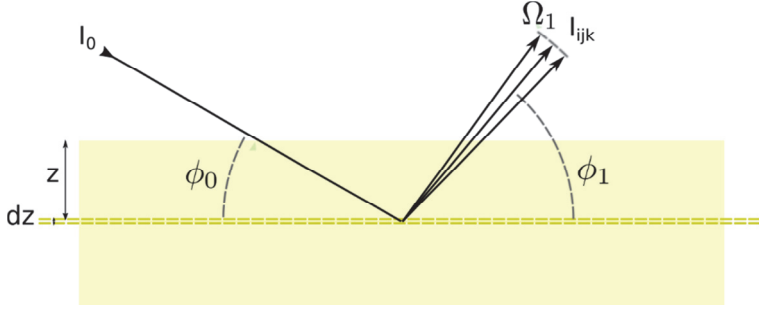
Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
K α 1	K-L3	L α 1	L3-M5	L γ 1	L2-N4	M α 1	M5-N7
K α 2	K-L2	L α 2	L3-M4	L γ 2	L1-N2	M α 2	M5-N6
K β 1	K-M3	L β 1	L2-M4	L γ 3	L1-N3	M β	M4-N6
KI β 2	K-N3	L β 2	L3-N5	L γ 4'	L1-O2	M ζ	M4,5-N2,3
KII β 2	K-N2	L β 3	L1-M3	L γ 4	L1-O3	M γ	M3-N5
K β 3	K-M2	L β 4	L1-M2	L γ 5	L2-N1		



Şekil 3.2.4. a) Log ölçekli doğal çizgi genişliği olan Lorentiyenler ile temsil edilen Bizmut L geçişleri.

Şekil 3.2.5'de şematik olarak çizildiği üzere, paralel bir monokromatik X-ışını yoğunluğu I_0 ve foton enerjisi E_0 , bir numunenin bir Φ_0 açısına ve floresan Φ_1 açısı ile yayıldığına dikkate alınıp; yoğunluğu ρ_s olan numune materyalinde W_i ağırlık kesitinde bulunan i elementi için j çekirdek seviyesine ve k üst seviyesine ilişkin emisyon yoğunluğunu düşünülüp; katı bir açıda Ω_1 z derinlikteki bir dz kalınlık tabakasındaki emisyon yoğunluğunu göz önüne alınırsa;

$$I_{ijk} = G I_0 e^{-\mu_s, E_0 \frac{z}{\sin \phi_0}} w_i \frac{\tau_{ij}}{\rho_i} \rho_s \frac{dz}{\sin \phi_0} \omega_{ij} p_{ijk} e^{-\mu_s, E_{ijk} \frac{z}{\sin \phi_1}} \frac{\Omega_1}{4\pi}$$



elde edilir.

Şekil 3.2.5. Floresanı hesaplanan derinlik z 'de bir dz kalın tabakanın şematik gösterimi.

İnce bir tabakayı analiz ediyorsak, yukarıdaki denklemdeki dz doğrudan kat kalınlığına ve kalınlık ile doğru orantılı id yoğunluğu ile değiştirilebilir. XRF'de kalınlığın ve yoğunluğun doğrudan korelasyona sahip olduğu belirtmek gerekir; dolayısıyla ince tabakaların analizinde yalnızca yoğunluğun ve kalınlığın ürünü belirlenebilir ki bu birim yüzey başına bir elementin kütlesi (g / cm^2)'dir.

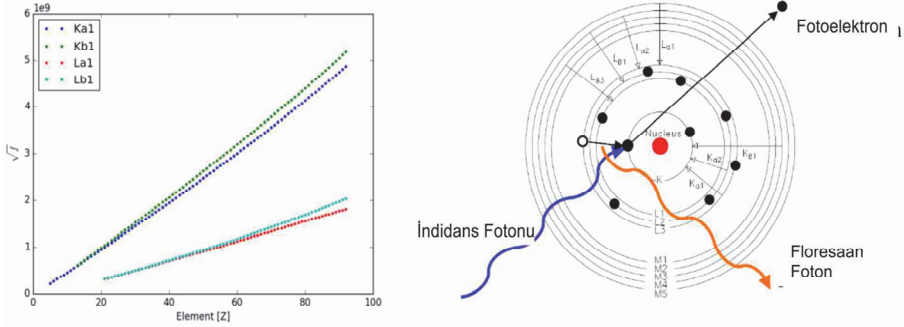
Yukarıdaki denklem, Sherman denklemi [3], sonsuz derecede ince bir tabakada kantitatif analiz ve X-Işını floresan yoğunluğu modellemesi için temel oluşturmaktadır. T kalınlığı üzerinden entegrasyon ile toplam yayılan floresan yoğunluğu elde edilir.

3.2.2 X-Işını Floresan Analizi

X-Işını Floresan (XRF) analizi, nitel ve nicel olarak temel analizlere ayrılmış bir tekniktir. Bu analiz X-ışını emisyon spektrometrisine ve x-ışınlarıyla numunenin uyarılmasına dayalıdır.

Bu teknik, Moseley'nin çalışmalarından kaynaklanıyordu. Moseley, elementlerden çıkan karakteristik radyasyonun dalga boyunu ölçmek için Bragg'ın kırınımını kullandı ve atomik sayı ile yayılan fotonların frekansı (Şekil 3.2.6.a) arasındaki ilişki gösteren Moseley yasasını türetti ve böylece elementlerin tanımlanmasına imkan sağladı. Yukarıda bahsedildiği gibi, mikroskopik seviyede, karakteristik X-ışınlarının emisyonu, bir boşluk ile

atomun uyarılmış konfigürasyonları olan iki X-ışını seviyesi arasındaki elektron geçişleriyle ilişkilidir (Şekil 3.2.6.b).



Şekil 3.2.6 a) Major K ve L hatları için Moseley Yasasının grafiksel gösterimi. b) X-ışını floresan emisyonunda yer alan iki basamağın mikroskopik (atomik) gösterimi: birincil bir x-ışını fotonu bir çekirdek kabuğunda boşluk bırakarak fotoelektrik etki ile absorbe edilir, boşluğu dolduran bir elektronik geçiş nedeniyle bir x-ışını fotonu yayılır. Yayılan fotonun enerjisi, ilgili iki seviyenin enerjisinin farkıyla verilir.

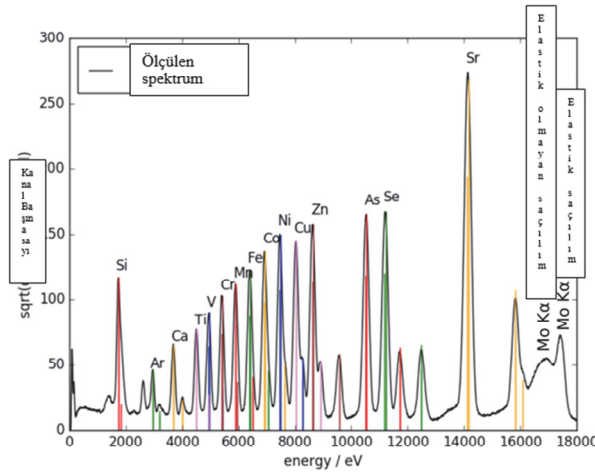
Geçiş yapmak için, çekirdek seviyesinde bir boşluk gerekmektedir; XRF'de boşluk fotoelektrik etki ile yaratılmıştır. X-ışını emisyonuna dayanan diğer elemental x-ışını spektrometrik teknikleri, farklı parçacıklar tarafından boşlukların oluşmasından istifade edilerek geliştirilmiştir. Elektron darbesi, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) veya İletim Elektron Mikroskopu (TEM) içinde Elektron Probe Mikro Analiz (EPMA) ve X-ışını Spektroskopisi tarafından kullanılır; Parçacık ışınli X-ışını Emisyonunda (PIXE) iyon bombardımanı ile çekirdek kabuğu iyonizasyonu kullanılır. XRF, kompakt ve düşük maliyetli X-Ray Kaynakçai ve ultra yüksek vakum parçalarına ihtiyaç duyulmaması avantajına sahiptir.

XRF, yüksek çözünürlüklü görüntüleme için de uygun değildir; çünkü X-ışınlarının odaklanması, görünür ışığın odaklanmasından çok daha fazla talep edilmektedir. X-ışını optiğindeki son gelişmeler ve sinkrotron radyasyon Kaynakçainin kullanımı, onlarca nanometre aralığında odaklamalı X-ışını ışınlarının elde edilmesine imkan vermektedir.

Şekil 3.2.6.a'da gösterildiği üzere, hafif elementler, herhangi bir ortam (atmosfer, x-ışını tüpü çıkış penceresi, dedektör penceresi dahil) tarafından kolayca emilen

düşük enerjili karakteristik çizgilere sahiptir; Bragg-Pierce yasası tarafından gösterilen fotoelektrik katsayının davranışı hafif elementler için çok elverişsizdir; düşük Z elemanları için floresan verimi dramatik bir şekilde azdır (örn., CK floresan verimi 0.003'den düşüktür); tüm bu faktörler hafif elementler için XRF'nin duyarlılık yetersizliğine katkıda bulunmaktadır.

Nitel elementel analiz basittir. X-ışını geçişlerinin enerji ve rölatif olasılıkları tablolaştırılmıştır ve spektrumda bir geçişin tanınması için yararlıdır. Yukarıdaki paragrafta açıklandığı gibi, bir seviyeyle ilgili tüm geçişler, görelî geçişlerle ilgili yoğunluklarla gösterilmelidir. Şekil 3.2.7, bir silisyum levha üzerine konan çok elementli standart numunenin spektrumunu göstermektedir. Tanımladığı her bir element için tüm geçişler aynı renkle gösterilir ve elementin sembolü en yoğun çizginin yakınında gösterilir.



Şekil 3.2.7 Silisyum üzerine çöktürülmüş birçok elementli standardın EDXRF spektrumu.

Nicel analiz, ya uygulamaya özgü referans numunelerle ampirik kalibrasyon yöntemleriyle ya da elementin konsantrasyonunun, tekrar tekrar rafine edilen bir örnek model için Sherman denklemi ile hesaplanan deneysel olarak belirlenen yoğunlukların ve yoğunlukların karşılaştırılması ve eşleştirilmesi ile türetildiği temel parametreler yöntemleri ile gerçekleştirilir.

X-ışın Floresan analizi genel olarak toplu bir tekniktir, çünkü analizin bilgi derinliği yakın yüzey bölgesinin çok ötesine geçmektedir. Bununla birlikte, yüzey izolasyonu düz bölümler için Yatay geliş insidansı X-ışını Floresan Analizi (GI-XRF) adlı bir teknikte aşağıdaki bölümde açıklandığı gibi elde

edilebilir. XRF'nin teorik ve deneysel arka planının kapsamlı bir tarifi El Kita-Kitaplarındaki X-Işını Spektrometresinde [4] ve Pratik X-Işını Floresan Analizi El Kitabı'nda bulunabilir [5].

3.2.3 Toplam Yansıma XRF, Yatay Geliş İnsidansı-XRF, X-Işını Yansıtması

X-ışını aralığında, malzemelerin kırılma indeksi n , 1'den azdır ve emilme nedeniyle kompleks olan direkt olarak ileri doğru saçılma faktörü $f = f_1 + if_2$ ile

$$n = 1 - \frac{1}{2\pi} N r_0 \lambda^2 (f_1 + if_2)$$

ilgilidir.

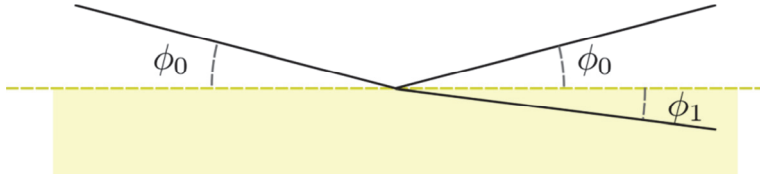
Yukarıdaki denklemden, N birim hacim başına atom sayısı, r_0 klasik elektron yarıçapı, λ birincil radyasyonun dalga boyudur.

Kırılma indeksi $n = 1 - \delta - i\beta$. δ , olarak yazılır, emilim nedeniyle, sanal bileşim, tipik olarak 10^{-5} ve β seviyesindedir, and genelde yaklaşık 2 düzey büyüklüğündedir.

Atmosferden gelen ve katı bir yüzeye çarpıp Şekil 3.2.8'de gösterildiği gibi yüzeye gelen geliş açısı ϕ_0 ve kırılma açısını ϕ_1 ölçülen bir x-ray ışını için Snell Yasasını yansıma ve kırılma için yazılırsa;

$$n = 1 - \delta - i\beta = \frac{\cos \phi_0}{\cos \phi_1}$$

1'den küçük bir kırılma indeksine uymak için, $\cos \phi_1 \cos \phi_0$ ten büyük olmalıdır ki bu da $\phi_1 < \phi_0$ anlamına gelir. Toplam yansıma için kritik açığa ϕ_C diyelim, the incident angle for which $\phi_1 = 0$ ve $\cos \phi_1 = 1$ olduğu açı geliş açısıdır. Emilim β terimi ihmal edildiğinde, ki bu δ küçük olan 2 büyüklük düzeyidir, $\cos \phi_C \approx 1 - \delta$ formülünü yazabiliriz ve bir Taylor dizisinde kosinüsün geliştirilmesiyle ve kareden yukarıdaki tüm terimlerin ihmal edilmesiyle, $\phi_C \approx \sqrt{2\delta}$ formülüne sahip oluruz.



Şekil 3.2.8. Kırılma indeksinin 1'in altında olduğu X-Işını bölgesi için Snell Yasasının grafik gösterimi

Yukarıda yazılanlar pratik olarak, ϕ_C 'nin altında bir açı ile düz bir yüzeye çarpışan bir paralel X-Işını demetine sahip olursak, toplam dış yansıma meydana geleceği anlamına gelmektedir.

Yansıyan ve yansıyan yoğunluklar, Fresnel'in biçimciliği kullanılarak optik dalga boyu aralığında olduğu gibi hesaplanabilir. Hesaplama, toplam yansıma için kritik açının altında bile, yüzeyin altında, üstel olarak azalan bir elektrik alanı (bir evanescent wave) bulunduğunu gösterir.

1971'de Y. Yoneda ve T. Horiuchi [6], toplam dış yansıma olgusunun elemental analiz için kullanılabileceğini önermişlerdir. H. Aiginger ve P. Wobrauschek [7] öneriyi izledi, uyguladı ve Total Yansıma X-Işını Floresan Analizi tekniğini (TXRF) doğdu [8, 9, 10]. Toplam yansıma olgusundan dolayı TXRF, yakın yüzey alanına karşı çok hassastır ve hem yüzey kirlenmelerinin incelenmesi hem de numune taşıyıcıları olarak kullanılan düz pürüzsüz yüzeylerde biriken az miktardaki numunelerin incelenmesi için geçerlidir. TXRF'nin, silisyum levha yüzeylerinin kalite kontrolü için mikroelektronik endüstrisinde geniş kullanım bulmaktadır.

Metodoloji iki ISO standardıyla düzenlenmiştir: ISO 17331: 2004 Yüzey kimyasal analiz - Silisyum-levha çalışma referans materyali yüzeyinden elementlerin toplanması ve bunların toplam-yansıma X-ışını floresan (TXRF) spektroskopisi ile tespiti için kimyasal yöntemler, ISO 14706: 2014 Yüzey kimyasal analizi - Toplam yansıma X-ışını floresan (TXRF) spektroskopisi ile silisyum levhalar üzerindeki yüzey elemental kontaminasyonunun saptanması olarak.

TXRF ayrıca sıvı elementler, süspansiyonlar veya partiküler maddelerdeki eser elementlerin miktarının belirlenmesi için de uygulanır. Son zamanlarda bu tür uygulamalar için bir standart yayımlanmıştır: ISO / TS 18507: 2015 (VAMAS) Yüzey kimyasal analizi - Toplam Yansıma X-ışını Floresan spektroskopisinin biyolojik ve çevresel analizlerde kullanılması.

Çok tabakalı bir örnek için yansıtılan yoğunluk, daha derin katmanların yansımalarından ve parazitlenmeden etkilenir. Parratt tarafından 1954'te çok katmanlı bir örnekle yansıtılan yoğunluğun hesaplanması için X-Işını Yansıtılı (XRR) analitik tekniğini doğuran özyinelemeli bir yöntem sunulmuştur [11]. Türtevinde Parratt, her arabirimdeki elektrik alanının yoğunluğunu da türetir. Boer [12] tarafından gösterildiği gibi katmanlarda yayılımı gösteren birincil X-Işını alan şiddeti hesaplanabilir ve dolayısıyla katmanlı materyallerdeki ve yatay geliş insidansının açılal bölgedeki floresan yoğunluklarını hesaplamak için Sherman denklemleri modifiye edilebilir. Bunlar GI-XRF'nin temelleridir. GI-XRF ve XRR yakından ilişkilidir; Bununla birlikte, iki teknik de farklı tamamlayıcı bilgiler vermektedir. XRR saçılım tekniğidir ve derinlikteki elektron yoğunluğu dağılımına (saçılma merkezleri elektronlardır) ve dolayısıyla arayüzlere, katman kalınlığına ve pürüzlülüğe duyarlıdır. GI-XRF, elementel derinlik dağılımları ve elementel kütle kapsamı (atom / cm²) hakkında bilgi verir. Bunun anlamı, GI-XRF'de kalınlık ve yoğunluk arasında güçlü korelasyon olduğudur: daha yoğunluklu daha ince bir katman daha düşük yoğunluklu daha kalın bir katmandan ayırt edemez.

3.2.4 Enstrümantasyon

X-ışınları bağlamında dalga-parçacık dualitesi, XRF'nin iki ailesinden kaynaklanmaktadır: X-Işını fotonunun enerjisini ölçen dedektörlerin kullanıldığı Enerji Dağılımlı XRF (ED-XRF) ve belirli bir dalga boyuna sahip fotonların Bragg kırınımı ile seçildiği ve daha sonra sadece x-ışını sensörü tarafından sayıldığı Dalgaboyu Dağılımlı XRF (WD-XRF). Enerji dağılımlı röntgen dedektörleri, tipik olarak, bir yarıiletken içinde foton enerjisinin bir elektrik sinyaline doğrudan dönüştürülmesini kullanır. Elektrik sinyalinin büyüklüğü daha sonra bilinen X-Ray çizgileri ile bir spektral kalibrasyon ile X-Işını enerjisine dönüştürülür. Dalgaboyu dağılımlı XRF, önceden belirlenmiş az sayıda elementin izlenmesini gerektirdiği veya yüksek enerji özünürlüğünün gerekli olduğu durumlarda, endüstriyel uygulamalarda ağırlıklı olarak kullanılır; örneğin araştırılan elementin türlenmesine yönelik örtüşen x-ışını çizgileri veya emisyon spektroskopisi çalışmaları ile uğraşırken. Enerji dağılımlı X-ışını algılama, masraf ve alan sınırlayıcı faktörler olduğundan, bilinmeyen numuneler söz konusu olduğunda analiz sırasında genellikle tercih edilir; örneğin taşınabilir aletler için XRF kullanılabilir.

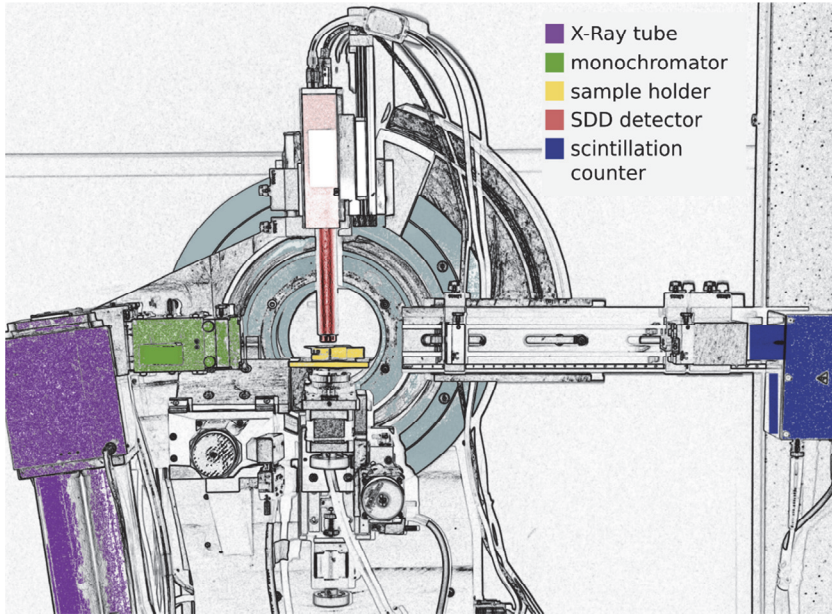
TXRF ve GI-XRF enstrümantasyonu tipik olarak, küçük bir form faktörü dedektörü ve kurulumların geometrisi ile elde edilebilen algılamanın geniş katı açısı nedeniyle, enerji dağılımlı edinimi kullanır. Dahası, yüksek sayı oranlı, iyi

çözünürlüklü, Peltier soğutmalı enerji dağılımlı dedektörlerin geliştirilmesi, özellikle silisyum sürüklenme dedektörü (SDD) teknolojisi nedeniyle kullanımlarını artırmışlardır.

Silisyum levha yüzeylerinin kalite kontrolü için özel TXRF enstrümantasyonu, yüksek bulaşma seviyeleri bulunması durumunda otomatik kullanım ve uyarılarla piyasada bulunmaktadır. Analitik ekipman üreticileri, çeşitli numune taşıyıcı alt tabakalar (kuvartz diskler, camlı kaydırıcılar, 2 inçlik gofretler) ile çalışmak üzere tasarlanmış otomatik numune değiştirici ve TXRF ile sıvıların element analizi için özel tezgah üstü aletler de sunmaktadır. Laboratuvar kullanımı [13] için ve özellikle sinkrotron radyasyon Kaynakçısı için [14] ticari olmayan özel enstrümanlar da üretilmiştir.

Saçılmış radyasyona kaynaklanan arka plandan kaçınmak için, TXRF analizi tipik olarak monokromatör ile donatılmış aletlerle gerçekleştirilir. Birincil ışında yüksek enerji çözünürlüğüne ihtiyaç duyulmadığından, çok tabakalı aynalar tipik olarak monokromatörler olarak kullanılır.

Özel olarak tasarlanmış ticari GIXRF enstrümantasyonu geliştirilmemiştir. Şekil 3.2.9, yerel imalatçılarla birlikte FBK'da geliştirilen XRD / XRF, XRR / GIXRF cihazlarının renkli bir taslağını göstermektedir.



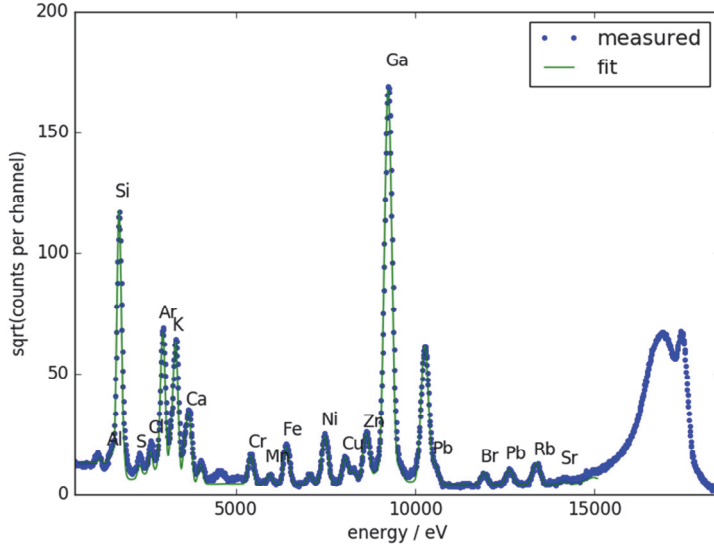
Şekil 3.2.9. Fondazione Bruno Kessler'de geliştirilen bir theta-theta kombine XRD / EDXRF, XRR / GI-XRF aracının renkli taslağı.

3.2.3 Uygulama Vakaları

Yarı iletken Yüzeylerin Kontaminasyonu

TXRF'nin tipik bir uygulaması, metal kirleticilerin kalite kontrolü için silisyum levha yüzeylerinin analizi ile ilgilidir. Kristalin silikon, yaklaşık 5.0×10^{22} atoms / cm^3 'lük bir atom yoğunluğuna sahiptir ve bu nedenle 1 nm kalınlığında bir tabaka yaklaşık 5.0×10^{15} atoms/ cm^2 içerir. Doğrudan TXRF için tipik algılama sınırları, cihaza bağlı olarak $10^9 - 10^{12}$ at/ cm^2 aralığındadır (uyarma enerjisi, tüpün gücü, dedektör boyutu). Analiz alanı (yan çözünürlük) tipik olarak dedektör kolimatörü tarafından algılama katı açısı tanımlanarak tanımlanır. Uyarımlı ışının yönündeki aydınlatılmış boyut, tipik olarak, birincil ışının insidansının düşük açısı nedeniyle çok büyüktür. 8 mm x 100 μm (genişlik x yükseklik) boyutlarında dikdörtgen kesitli tipik bir ışın düşünelim. 0,08 derecede numuneye yansıtılan 100 μm yükseklik, 70 mm'den fazla numune uzunluğu aydınlatmasıyla sonuçlanır. Algılanan alanı, 50 mm^2 (~ 8 mm çapında) aktif alana sahip tipik bir dedektör sınırlar. Modern mikroelektronik üretiminde kullanılan büyük silisyum levhalar göz önüne alındığında, bu, boş veya desenli olmayan işlenmiş levhalar için makul bir nokta boyutudur [15].

Örnek olarak, Şekil 3.2.10, kasıtlı olarak parmak iziyle kirletilmiş çıplak bir silisyum levha spektrumunu göstermektedir. 10 ppm Ga standart çözeltisinin (10 ng Ga) 1 μl damlacığı, kirlenmiş bölgenin ortasındaki levha üzerine çöktürülmüş ve vakumda kurutulmuştur. Spektrum, parmak izi için bir katman modeli ve Ga için bir kalıntı modeli kullanılarak GIMPY yazılımı [16] ile modellenmiştir. Tahmini kirlenme seviyesi, Tablo 3.2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2.10 10 ppm Ga standart çözeltisinin (10 ng Ga) 1 µl damlacığının eklenmesiyle oluşan parmak izinin bulunduğu Silisyum levhanın kasıtlı kontaminasyonunun ölçülmüş ve uydurulmuş spektrumu.

Tablo 3.2.2. Bir silisyum levhanın kasıtlı parmak izi kiri için hesaplanan kontaminasyon.

Element [Sembol]	Yüzey konsantrasyonu [at/cm ²]
Al	5.8 10 ¹³
S	1.7 10 ¹³
Cl	2.9 10 ¹³
K	2.0 10 ¹⁴
Ca	3.9 10 ¹³
Cr	2.3 10 ¹²
Mn	1.9 10 ¹¹
Fe	2.3 10 ¹²
Ni	2.3 10 ¹²
Cu	7.7 10 ¹¹
Zn	1.9 10 ¹²
Br	1.3 10 ¹¹
Rb	2.7 10 ¹¹
Sr	2.3 10 ¹⁰
Pb	1.9 10 ¹¹

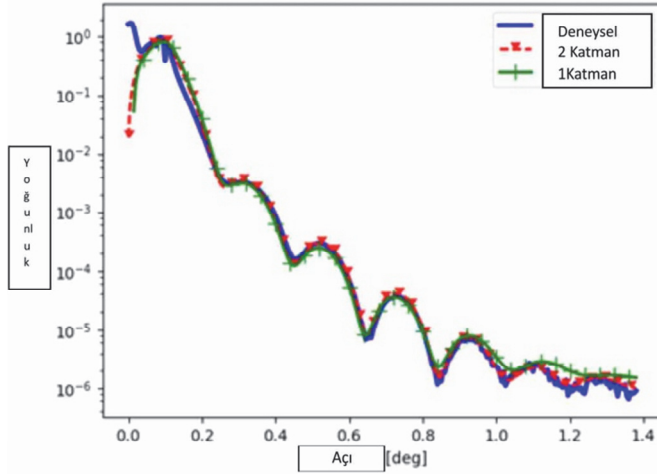
İnce Tabaka Analizi

Yukarıdaki paragraflarda açıklandığı üzere, ince tabakalar analizi XRF ile gerçekleştirilebilir ve ince tabakalar için yoğunluk, kat kalınlığı ve yoğunluğu ile doğru orantılıdır, ancak ikisine de olan bağımlılık kolayca çözülmez. Dahası, eğer ince tabaka kalın bir alt tabakaya yatırılırsa, alt tabaka gelen sinyal analizde baskın olabilir.

XRF'nin duyarlılığı, yatay geliş insidansı geometrisini benimseyerek yakın yüzey bölge ile sınırlanabilir. Bu durumda, GIXRF ve XRR kombinasyonu, bu çalışmalar için özel bir yazılım sunan [17] D. Ingerle ve arkadaşları ile yöntemi indiyum oksit ve gümüş sandviç katman sistemi üzerine uygulayan [18] B. Caby ve arkadaşları tarafından gösterildiği gibi kalınlık ve yoğunluk ve elemental konsantrasyonun daha doğru ve bağımsız bir şekilde belirlenmesini sağlar.

Şekil 3.2.11'de, 1 katmanlı ve 2 katmanlı modellerden elde edilen ölçülmüş X-Işın yansıma eğrisi ve hesaplanmış eğriler gösterilmiştir [16]. Numune nominal olarak bir silisyum levha üzerine konan 10 nm kalınlığındaki bir Al_2O_3 tabakadan oluşur. Numune bir silisyum alt kayman, bir silisyum dioksit katmanı (doğal oksit) ve daha sonra Al_2O_3 katmanı dahil olmak üzere modellendi. Tek bir Al_2O_3 tabakası ile en iyi uyum, 9.95 nm kalınlık ve 3.42 g / cm^3 yoğunluk ile elde edildi.

İki Al_2O_3 katmanı ile en iyi uyum, 0.84 nm kalınlık, en yüksek 1.23 g / cm^3 yoğunluk ve daha derin olan için 9.4 nm kalınlık, 3.49 g / cm^3 yoğunluk ile elde edilmiştir.



Şekil 3.2.11. X-Işını Yansıtma eğrisi

Hem XRR hem de GIXRF, deneysel eğriyi ölçüm belirsizlikleri içine uyan birden fazla model sunması yönüyle iyi bilinmektedir. Katman sayısının artırılması ve modelin karmaşıklığına daha iyi uyması genellikle sağlanan durumdur, (daha fazla uyumsuz) ancak her zaman gerçek örnekteki kadar doğru bir tanımlama sağlamaz. Olası çözümlerin kümesini kısıtlamak için, numune bilgisine ve olası numune yapısını etkileyen fiziki olaylara ihtiyaç vardır.

Kesişme Ölçeklendirmesi İçin Ultra Sığ Arsenik İmplantlar

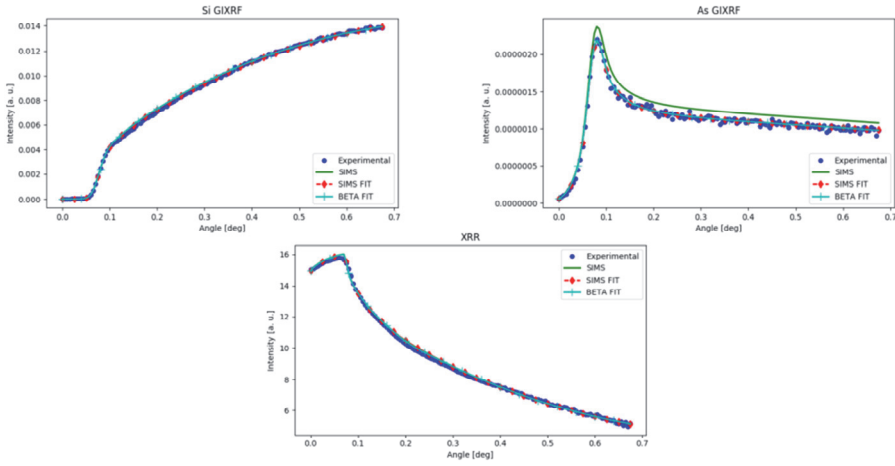
CMOS teknolojisindeki teknolojik ilerlemelerde, transistörlerin yanal boyutlarının daralması, kısa kanal etkilerini sınırlamak için birleşme derinliğinin ölçeklenmesini de gerektirmektedir. [19]. Çok sığ tabakaların kontrollü katkılandırılması çeşitli nedenlerle zordur. Daha sığ kesişme noktalarına yönelik talep, tipik olarak, kabul edilebilir direnç değerlerini muhafaza etmek için toplam akıcılık artışı talebi ile birlikte verilir. Düşük enerjili yüksek akımlı iyon implantasyonu, iyon seçimi, taşınması, odaklama için bir zorluktur. İmplantasyondan sonra, dopantları etkinleştirmek için termal bir muamele gereklidir (dopantlar, yalnızca kristal kafes içinde silisyumun yerini almaları durumunda etkindirler). Yüksek sıcaklıkta, katkı maddelerinin difüzyon hızı artar ve difüzyonun kontrol altında tutulması için tavlama şemaları geliştirilmelidir. Dopantın konsantrasyonu katı eriyebilirliğe yaklaştığında, dopantların kümelenmesi ve istenmeyen fazların oluşmasıyla aktivasyon engellenir. Yukarıda belirtilen tüm hususları göz önünde bulundurmak ve kontrol altında tutmak için analitik teknikler de değerlendirildi ve geliştirildi. İkincil İyon Kütle Spektrometresi (SIMS), hassasiyeti ve mükemmel derinlik çözünürlüğü nedeniyle uygulamada en yaygın kullanılan tekniktir.

Arsenik ve fosfor, silisyumda en yaygın n-tipi dopantlardır. Arsenik, kütlelerinin daha yüksek (daha az penetrasyonu ima eder) ve difüzyon sorunlarının daha düşük olmasından dolayı, sığ implantlar için tercih edilen bir dopanttır. Yatay Geliş insidansı XRF, arsenik için tipik laboratuvar cihazlarında yüksek hassasiyete sahip olduğundan, iyon yerleştirilmiş silisyum levha yüzeyleri ve özellikle arsenik katkı çalışmasında büyük oranda kullanılmıştır.

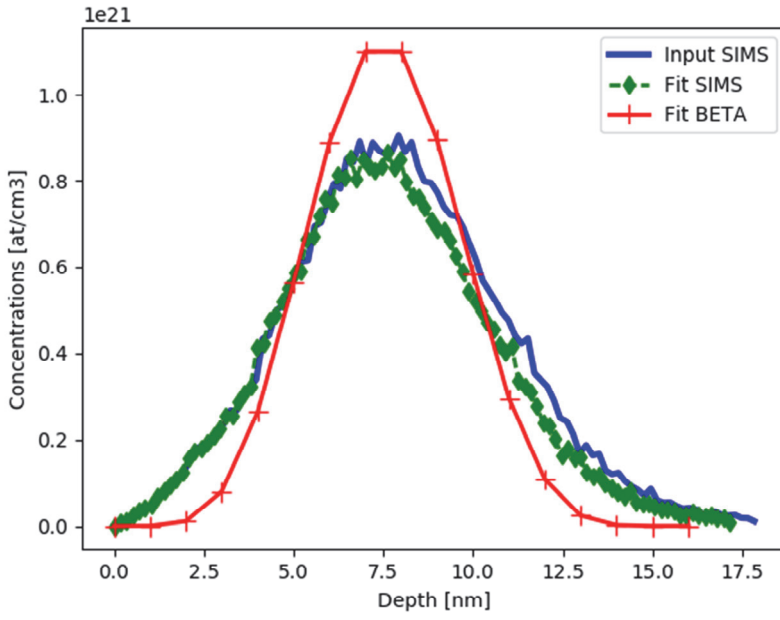
İlk çalışmalarda, saf bir silisyum yüzey için yansıma ve kırılmanın hesaplandığı basitleştirilmiş örnek modeller uygulandı ve arsenik dahil edilmiş iz seviyelerindeki floresan hesaplandı [20]. Artan katkı seviyeleri ile bu yaklaşıma artık izin verilmemektedir ve arsenik konsantrasyonu dikkate alınan optik

özelliklere sahip katmanlı bir yapı uygulanması zorunluymuştu. Katkılı numune daha sonra farklı tabakalar yığını olarak düşünülür ve uygulama, önceki paragrafta bahsedilenle aynıdır. Bu durumda GIXRF ve XRR'nin birleştirilmesinin önemi vurgulanmıştır [21].

Şekil 3.2.12, arsenik iyon implantasyonu ile uyarılmış bir silisyum devre levhasının analizinin sonuçlarını bildirmektedir. Deneysel $\text{SiK}\alpha$ ve $\text{AsK}\alpha$ yoğunluğuna karşı yansıma kadar inme açısı da görülmektedir Şekil 3.2.13, Şekil 3.2.12'de gösterilen floresan eğrilerini hesaplamak için kullanılan derinlik profillerini göstermektedir. Hesaplamalar ve şekiller, GIMPy yazılımı [16] ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2.12. Deneysel ve uydurulmuş $\text{SiK}\alpha$ (A) $\text{AsK}\alpha$ (B) yoğunlukları ve yansıtma oranı (Mavi noktalar deneysel yoğunlukları temsil etmektedir. Yeşil, kırmızı ve açık mavi eğrileri, sırasıyla SIMS belirlenmiş derinlik profilleri, değiştirilmiş bir SIMS derinlik profili ve bir 'beta' dağıtım profili varsayarak hesaplanan yoğunlukları temsil etmektedir.)



Şekil 3.2.13. Şekil 3.2.12'de gösterilen GIXRF yoğunluklarını hesaplamak için kullanılan derinlik profilleri.

Sonuçlar

XRF elemental analiz için çok yönlü bir tekniktir. Nitel analiz basit ve güvenilirdir. Kesin ve tekrarlanabilir kantitatif ölüm, cihazın doğru kalibrasyonunu gerektirir. Uygulamaya, yazılıma ve metodolojiye göre nicelleştirme, ya ampirik yöntemlerle ve bilinmeyen numuneye benzer belirli referans standartlarla, ya da floresan yoğunluklarının başlangıçtan itibaren hesaplanması ve llen spektrumlarla tekrar tekrar karşılaştırılması ile elde edilir. XRF genellikle bir yığın tekniğidir, İnce tabakalar analiz edilebilir, ancak eğer bir alt tabaka üzerine biriktirilirse, tekniğin etkisi ölüm için zararlı olabilir.

Yüzey hassasiyeti, insidasyon açısını azaltan ve toplam yansıma X-Işın Floresan Analizi ve Yatay Geliş İnsidansı X-Işını Floresan analizi gerçekleştiren düz pürüzsüz numuneler için elde edilebilir. Bu durumda, GIXRF ve XRR kombinasyonu kat kalınlığı ve yoğunluk tayini için çok daha yüksek hassasiyet sunar.

Tipik olarak, XRF enstrümantasyonu yüksek yanal znrlkl ölüm kapasitesi sunmaz. Bununla birlikte, yüksek parlaklıktaki X-Işını kaynağı ve optiklerdeki son teknoloji, X-ışını demetlerinin sinkrotron radyasyon kaynağı için onlarca nanometreye ve laboratuvar kaynağı için de mikrometre aralığına odaklanmasına imkan verir.

Kaynakça

- [1] R. Jenkins, R. Manne, R. Robin, C. and Senemaud, (1991), IUPAC—nomenclature system for x-ray spectroscopy. *X-Ray Spectrom.*, 20: 149–155. doi:10.1002/xrs.1300200308
- [2] S. Croft, R. D. McElroy Jr., A. Nicholson, and T. Guzzard, On the Relationship between the Natural Line Width and Lifetime of X-Ray Transitions, Proceedings of the INMM Conference 2015, download link: <https://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/1214016>
- [3] J. Sherman, “The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures,” *Spectrochimica Acta*, no. 7, pp. 283–306, 1955.
- [4] *Handbook of X-ray Spectrometry*, 2nd ed., Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, 2002, ISBN 0-8247-0600-5.
- [5] *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2006, ISBN 978-3-540-36722-2
- [6] Y. Yoneda and T. Horiuchi, *Rev. Sci. Instr.*, 42, 1069 (1971)
- [7] H. Aiginger and P. Wobrauschek, *Nucl. Instrum. Methods*, 114, 157 (1974)
- [8] *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods*, John Wiley & Sons, Inc., 2014, ISBN: 9781118985953
- [9] C. Strelı, P. Wobrauschek, F. Meirer and G. Pepponi, Synchrotron radiation induced TXRF, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23, 792-798, DOI: 10.1039/b719508g
- [10] F. Meirer, A. Singh, G. Pepponi, C. Strelı, T. Homma and P. Pianetta, Synchrotron Radiation induced Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29(6), 479-496, 2010
- [11] L. G. Parratt, “Surface studies of solids by total reflection of x-rays,” *Phys. Rev.*, vol. 95, pp. 359–369, Jul 1954.
- [12] D. de Boer, “Glancing-incidence x-ray fluorescence of layered materials,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 498–511, July 1991.
- [13] C. Strelı, P. Wobrauschek, G. Pepponi and N. Zoeger, A new total reflection X-ray fluorescence vacuum chamber with sample changer analysis

using a silicon drift detector for chemical analysis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 59, Issue 8, 2004, Pages 1199-1203

[14] C. Strelì et al., A new SR-TXRF vacuum chamber for ultra-trace analysis at HASYLAB, Beamline L, *X-Ray Spectrom.* 2005; 34: 451–455, DOI: 10.1002/xrs.861

[15] F. Meirer, C. Strelì, G. Pepponi, P. Wobrauschek, M. A. Zaitz, C. Horntrich and G. Falkenberg, Feasibility study of SR-TXRF-XANES analysis for iron contaminations on a silicon wafer surface. *Surf. Interface Anal.*, 40, 1571–1576, (2008) doi:10.1002/sia.2954

[16] F. Brigidi, and G. Pepponi, GIMPy: a software for the simulation of X-ray fluorescence and reflectivity of layered materials. *X-Ray Spectrom.*, 46, 116–122 (2017) doi: 10.1002/xrs.2746.

[17] D. Ingerle, G. Pepponi, F. Meirer, P. Wobrauschek, C. Strelì, JGIXA — A software package for the calculation and fitting of grazing incidence X-ray fluorescence and X-ray reflectivity data for the characterization of nanometer-layers and ultra-shallow-implants, In *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 118, 2016, Pages 20-28, ISSN 0584-8547, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.02.010>.

[18] B. Caby, F. Brigidi, D. Ingerle, E. Nolot, G. Pepponi, C. Strelì, L. Lutterotti, A. André, G. Rodriguez, P. Gergaud, M. Morales, and D. Chateigner, “Study of annealing-induced interdiffusion in $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{In}_2\text{O}_3$ structures by a combined x-ray reflectivity and grazing incidence x-ray fluorescence analysis,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 113, pp. 132–137, 2015.

[19] L. D. Yau, *Solid-State Electronics*, vol. 17, pp. 1059, 1974 (Short Channel Effects: The Need for Junction Scaling)

[20] G. Pepponi, C. Strelì, P. Wobrauschek, N. Zoeger, K. Luening, P. Pianetta, D. Giubertoni, M. Barozzi, and M. Bersani, Non destructive dose determination and depth profiling of arsenic ultrashallow junctions with total reflection x-ray fluorescence analysis compared to dynamic secondary ion mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(8):1243–1249, 2004.

[21] D. Ingerle, F. Meirer, G. Pepponi, E. Demenev, D. Giubertoni, P. Wobrauschek, C. Strelì, Combined evaluation of grazing incidence X-ray fluorescence and X-ray reflectivity data for improved profiling of ultra-shallow depth distributions, In *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*,

3.3 X IŞINI FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİ (XPS)

Lia Emanuela VANZETTI

vanzetti@fbk.eu

FONDAZIONE BRUNO KESSLER

Giriş

Metal bir yüzeyden morötesi foton ışınması ile gerçekleşen elektron emisyonu, fotoelektrik etki olarak bilinir ve ilk kez 1887 yılında Hertz tarafından keşfedilmiş olup, 1905 yılında ise Einstein tarafından açıklanmıştır (Nobel Fizik Ödülü) [1]. Bu keşifleri takiben foton enerjisi X-ışını alanına genişletilmiş ve XPS'e giden yolu açmıştır [2]. Bu teknik, İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra Lehigh Üniversitesi'nde tekrar hayata geçirilerek bir analiz aracı olarak X ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kavramı geliştirilmiştir [3]. Ancak asıl çıkış açan gelişmeler 1950 ve 60'larda yaşanmıştır.

XPS, İsveç'teki Uppsala Üniversitesi'nde Kai Siegbahn ve kendisinin araştırma grubu tarafından geliştirilmiştir. Teknik ilk olarak ESCA kısaltması (Kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi) ile adlandırılmıştır. 1970'lerin başında yüzey analiz ekipmanlarının ticari üretimindeki artış, dünya genelinde pek çok laboratuvarın bu ekipmanlarla donatılmasını sağlamıştır. 1981 yılında Siegbahn, XPS ile ilgili yürüttüğü çalışmalar için Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüştür.

XPS ise yüzey analizi, katı bir maddeyi vakum ortamında monoenerjik yumuşak x-ışınları ile ışımaya maruz bırakıp enerji olarak salınan elektronların analiz edilmesi prensibine dayanır. Spektrum, enerji aralığı başına tespit edilen elektron sayısı ile elektron kinetik enerjilerinin bir grafiği olarak elde edilir. Her bir elementin kendine özgü bir spektrumu vardır. Farklı elementlerden oluşan bir karışımın spektrumu yaklaşık olarak her bir elementin pik değerlerinin toplamıdır. Katılarda ortalama serbest elektron yolu çok küçük olduğu için, tespit edilen elektronlar sadece en az birkaç atomik tabakadan kaynaklanır ve XPS'i kimyasal analiz için benzersiz bir yüzey duyarlı teknik yapar. Örnek materyali, elektron analizörüne girişe göre döndürerek yüzey hassasiyetini değiştirmek mümkündür.

Pik yüksekliklerinden veya pik alanlarından nesnel veriler elde edilebilir. Ayrıca, kimyasal hallerin tanımlanması çoğu zaman pik pozisyonlarının ve ayrımlarının tam ölçümünden ve belirli spektral özelliklerden gerçekleştirilebilir.

Son yıllarda pek çok XPS sistemi küçük alanlardan veri alma ve hem elemente hem de kimyasal hale dair bilgiler içeren haritalar elde etme özelliğine sahiptir.

3.3.1 Tekniğin İlkeleri ve Enstrumantasyon

XPS ile yüzey analizi, numuneyi monoenerjik yumuşak x ışınımına maruz bırakıp tespit edilen elektronların enerjilerini analiz ederek gerçekleştirilir. Araştırma laboratuvarlarında en çok kullanılan foton kaynakları Mg K α (1253,6 eV), Al K α veya monokromatik Al K α (1486,6 eV) x-ışınlarıdır. Katı bir maddedeki foton penetrasyon derinliği 1-10 μ m düzeyindedir. Fotonlar, yüzey bölgesindeki atomlar ile etkileşime girer ve fotoelektrik etki ile elektron emisyonu oluşturur. Salınan elektronlar, aşağıdaki formülle ölçülen kinetik enerjiye sahiptir:

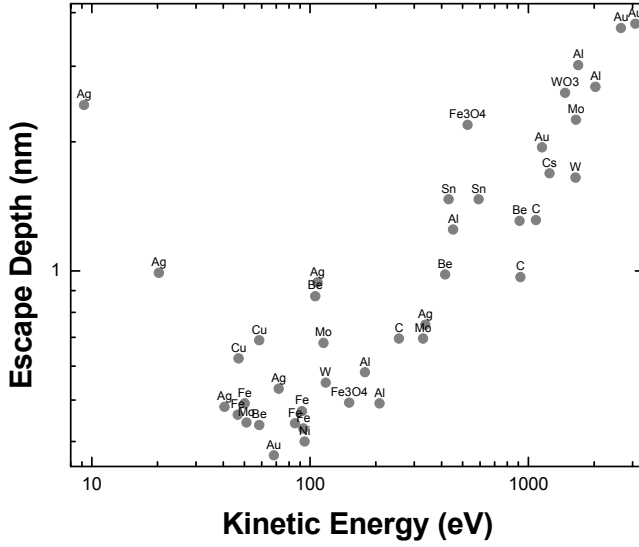
$$KE = h\nu - BE - \Phi_s \quad (1)$$

Formüldeki $h\nu$, foton enerjisi; BE elektronun ait olduğu orbitalin bağlanma enerjisi ve Φ_s de spektrometre çalışma fonksiyonudur.

Bağlanma enerjisi, fotoelektron atomu terk ettikten sonraki ilk ve son haller arasındaki enerji farklılığı olarak tanımlanabilir. Her bir atomdan gelen iyonların pek çok farklı son hali olabileceği için salınan elektronların kinetik enerjileri arasında da benzer bir çeşitlilik vardır. Dahası, her bir son hal için farklı bir olasılık ya da kesit bulunmaktadır. Fermi düzeyi (tanım olarak) sıfır bağlanma enerjisi anlamına gelir. Çizgi uzunlukları ise çeşitli iyonizasyon süreçlerinin bağlı olasılıklarını gösterir. p, d ve f düzeyleri iyonizasyondan sonra ayrışır ve $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$, $f_{5/2}$ ile $f_{7/2}$ orbitallerinde boşluklar yaratır. Spin-orbit bölünme oranı p düzeyleri için 1:2, d düzeyleri için 2:3 ve f düzeyleri için 3:4'tür.

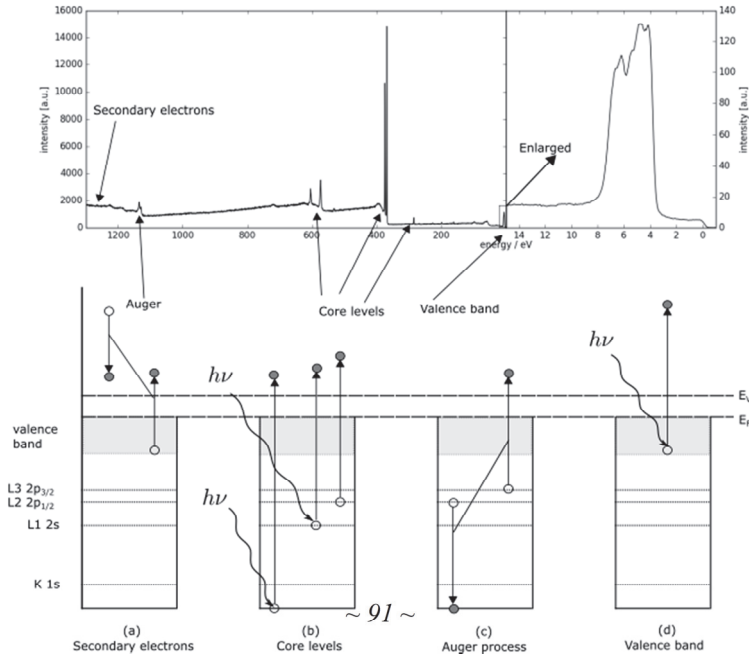
Her bir elementin kendine özgü bağlanma enerjileri olduğu için XPS yöntemi, yüzeydeki elementleri tanımlamak ve konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılabilir. Elementsel bağlanma enerjilerindeki değişimler (kimyasal kayma) bileşiklerin kimyasal potansiyelinden ve kutuplaşabilirliklerinden kaynaklanır. Bu kimyasal kaymalar, analiz edilen malzemelerin kimyasal halini tanımlamak için kullanılabilir.

Katılardaki elektronların ortalama serbest yolağı çok küçük olduğu için algılanan elektronlar, ilk birkaç atomik katmandan gelir. Şekil 3.3.1'de farklı materyaller ve bileşiklerdeki λ için ilgili enerji bağımlılığı gösterilmiştir.



Şekil 3.3.1. Farklı materyaller ve bileşikler için kaçış derinliği [5].

Fotoemisyona sıradaki ana fiziksel süreçleri göstermek için Şekil 3.3.2'de tipik bir XPS spektrumu verilmiştir. Şeklin alt kısmında, gerçekleşen süreçlerin şemaları verilmiş ve Şeklin üst kısmı ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 3.3.2. Gerçekleşen süreçlerle (altta) tipik fotoemiyon spektrumu (üstte). Spektruma, çok sayıda oldukça dar ve yoğun pikler hakimdir. Bunlar, çekirdek düzeyindeki elektronların doğrudan emisyonu ile oluşur. Daha küçük noktalar arasında değerlik bandından yayılan elektronlar ve geri plan sinyalinin oluşturduğu ikincil elektronlar bulunmaktadır.

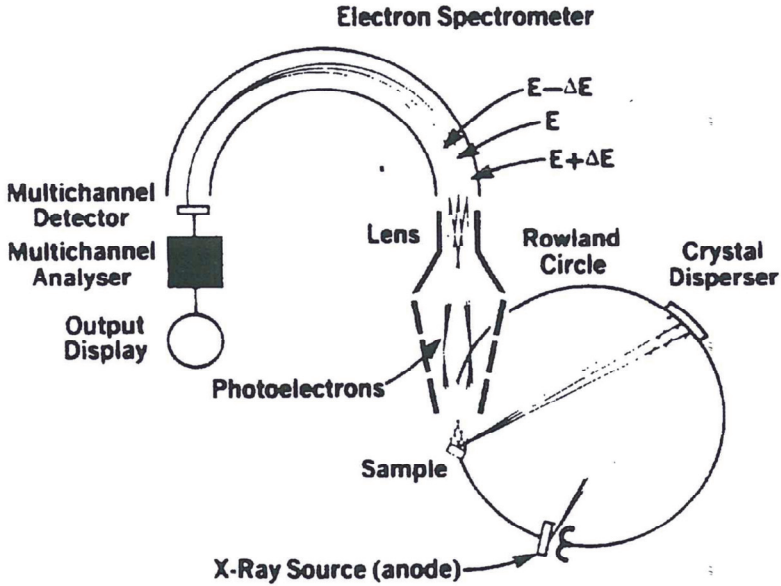
Fotoelektrik süreçte yayılan fotoelektrona ek olarak fotoemiyondan sonra geriye kalan uyarılmış iyonların boşalımından kaynaklı salınan Auger elektronları da salınabilir. Bu Auger elektron emisyonu genellikle fotoelektrik olaydan 10^{-14} saniye sonra gerçekleşir. Auger sürecinde (Şekil 3.3.2, alt (c)) dış orbitaldeki bir elektron, daha içerdeki boş bir orbitale düşer ve artan enerjiyi taşıyan ikinci bir elektron da eş zamanlı olarak salınır. Auger elektronu, ilk iyon ile iki kat yüklü son iyon arasındaki enerji farkına denk bir kinetik enerjiye sahiptir ve orijinal iyonlaşmanın modundan bağımsızdır. Fotoiyonizasyon ile uyarılan atom, ya bir foton (x ışını floresanı) ya da bir Auger elektronu emisyonları ile boşalır; yumuşak x ışınında ikinci boşalım kanalı tercih edilir. Salınan elektronların (foton) kinetik enerjileri toplamı, iyonize eden fotonların enerjisini aşamaz.

Maddenin elektron etkileşimi olasılıkları, fotonlarınkinden çok daha fazladır; dolayısıyla fotonların yol uzunluğu mikrometre cinsindenken elektronlarınki angstrom düzeyindedir. Dolayısıyla, iyonizasyon birkaç mikrometre derinlikte gerçekleşse de yalnızca katı yüzeyin birkaç angstrom altında yer alan elektronlar bir enerji kaybı yaşamadan yüzeyden ayrılabilir. Enerji kaybı olmaksızın yüzeyden ayrılan bu elektronlar spektra üzerinde pikler oluşturur ve kullanışlı olanlardır. Elektronlar, arka plandan çıkmadan önce elastik olmayan kayıp süreçlerinden geçer.

Örnek maddeden ayrılan elektronlar, kinetik enerjilerine bir elektron spektrometresi tarafından algılanır. Analizör genellikle bir enerji aralığında çalıştırılır ve buna geçiş enerjisi denir; söz konusu aralıktaki enerjiye sahip elektronlar kabul edilir. Tutarlı bir enerji çözünürlüğü sağlamak için geçiş enerjisi sabittir. Gelen elektronlar, enerji analizörüne girmeden önce geçiş enerjisine göre ayarlanırlar. Farklı enerjiler, analizörden önce değişken bir elektrostatik alan uygulayarak taranır. Bu gecikme gerilimi, sıfırdan foton enerjisine ve daha ötesine kadar değişiklik gösterebilir. Elektronlar ayrıklı olaylar olarak algılanır ve belirli bir algılama süresi ve enerjisi için elektron sayıları saklanır ve görüntülenir.

XPS tekniği, salınan elektronların odadaki gazlarla çarpışma olasılığını en aza indirmek için ultra yüksek vakum (UHV) ortamında gerçekleştirilir. Ekipmanın temel bileşenleri x ışını kaynağı, elektron analizörü ve kazanım sistemidir. Ayrıca analiz haznesine örnek yerleştirmek için bir giriş haznesi de gereklidir.

Bir XPS analiz haznesinin şeması şekil 3.3.3'te gösterilmiştir. Bu örnekte bir monokromatör de verilmiştir. Al K α X ışını kaynağı için ideal seçim kuartz monokromatördür.



şekil 3.3.3. Bir XPS sisteminin şematik gösterimi.

Cihaz düzenli olarak kalibre edilmelidir. Kalibrasyonu kontrol etmenin en iyi yolu, bilinen ve üzerinde çalışılan örneklerden uygun çizgiler kaydetmektir. Tipik olarak bağlanma enerjisi skalasını kalibre etmek için Au 4f, Ag 3d ve Cu 2p çizgileri kullanılır. Her bir cihazın enerji çözünürlüğünü optimize etmek için kendi rutini vardır.

Bilinmeyen bir örneği ölçerken yüzeyde mevcut elementi tanımlamak için geniş bir tarama spektrumu alınmalıdır. Element bileşimi belirlendiğinde kimyasal bileşime ilişkin daha ayrıntılı bir görüntü elde etmek için seçilen piklerin daha dar taramaları da yapılabilir.

Genelde XPS spektrumunun yorumu öncelikle her zaman var olan çizgileri (özellikle C ve O'ya ait olanlar), ardından büyük çizgileri ve ilişkili daha zayıf çizgileri ve son olarak da geriye kalan zayıf çizgileri tanımlayarak gerçekleştirilir.

Kimyasal hallerin tanımlaması öncelikle çizgi enerjilerinin doğru belirlenmesine bağlıdır. Cihazın enerji skalası son derece hassas bir şekilde kalibre edilmelidir; dar tarama aralığı olan bir çizgi son derece iyi istatistikle kaydedilmeli ve örnek bir yalıtkanın içerisindeki statik yük için doğru düzeltme yapılmalıdır.

Yalıtkan üzerindeki statik yük-genellikle yalıtım malzemesi örneklerinde gerçekleşir ve nötrleştirici kullanılmalıdır. Yük ve yük düzeltimi, pik pozisyonunu kaydırabilir. Doğru pozisyonu belirlemek için dört yöntem vardır:

- a) tesadüfi karbonun C 1s'i;
- b) iç standart;
- c) çok ince yalıtım katmanı;
- d) örneğin üzerini bilinen bir maddeden ince bir katmanla kaplamak.

Yük düzeltimi bir sanattır. Pek çok XPS araştırması için çeşitli bileşenlerin bağlı konsantrasyonlarını belirlemek çok önemlidir. Pik bölge hassasiyet faktörlerinin kullanıldığı XPS ölçümünün miktarını ölçmek için yöntemler geliştirilmiştir.

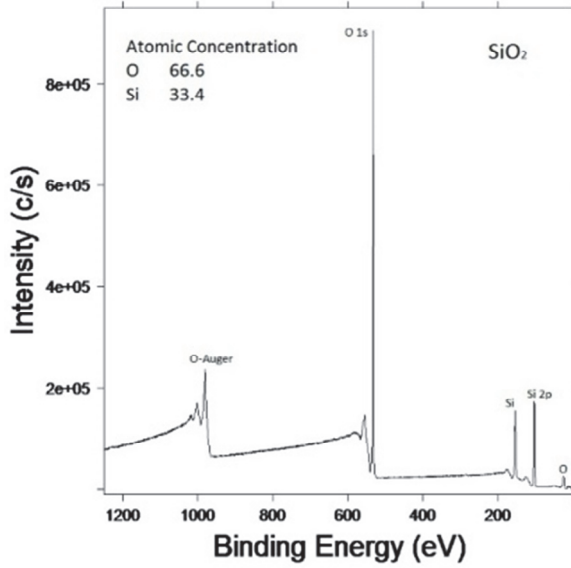
Bir örnekteki herhangi bir atom fraksiyonunu, C_x , belirlemeye yönelik genel ifade aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$C_x = I_x/S_x / (\sum_i I_i/S_i) \quad (2)$$

Genellikle atomik hassasiyet faktörleri her cihaz için özeldir.

Bilinen bir bileşim olan silisyum dioksitin analizi için Denklem 2'nin uygulama örneği Şekil 3.3.4'te gösterilmiştir. Deneysel atomik konsantrasyon, teorik değere son derece yakındır.

Atomik hassasiyet faktörlerinin yukarıda tarif edilen şekilde kullanılması normalde kantitatif sonuçlar verir (%10-20 arası belirsizlik aralığında).



Şekil 3.3.4 Denklem (2)'nin kompozisyonu bilinen (silisyum dioksit) bir malzemeye örnek uygulaması

3.3.2 Uygulama Örnekleri

Spektrum Analizi ve Element Tanımlaması

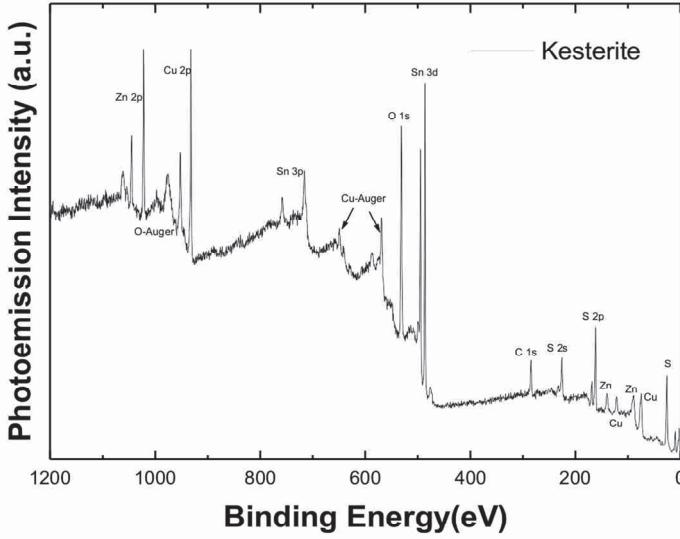
Mevcut yöntem, XPS kullanarak yüzey materyalinin element bileşimini tanımlamayı mümkün kılmaktadır. Teknik yüzeyin altındaki ilk 10 nm'lik kesimden bilgi topladığı için elde edilen sonuçlar söz konusu kalınlık aralığına ilişkindir.

Hepimizin bildiği üzere başlangıçta bilinmeyen bir örnekten salınan her bir elektron, hem salındığı elementin hem de kimyasal ortamın kinetik enerji özelliklerine sahiptir.

Geniş bir enerji taraması toplayarak (bağlanma enerjisi genellikle 0-1200 eV) örnekte mevcut tüm elementlerden gelen pikleri görselleştirmek mümkündür.

Şekil 3.3.5'te monokromatik Al K α kaynağına sahip bir laboratuvar XPS cihazı ile toplanan araştırma spektrumu gösterilmiştir. Çoğu cihaz üreticisi geniş bir spektrumdaki pikleri tanımlamak için yazılım sağlamaktadır ancak veri kitapları da bulunmaktadır. Genellikle tüm elementlerin tanımlaması yazılımların, veri kitaplarının ve operatörün becerilerinin bir kombinasyonundan elde edilir.

Bu durumda çinko, bakır, kalay, oksijen, karbon ve sülfür tespit edilmiştir ve örnek Kesterit olarak tanımlanmıştır.



Şekil 3.3.5. Araştırma spektrumu

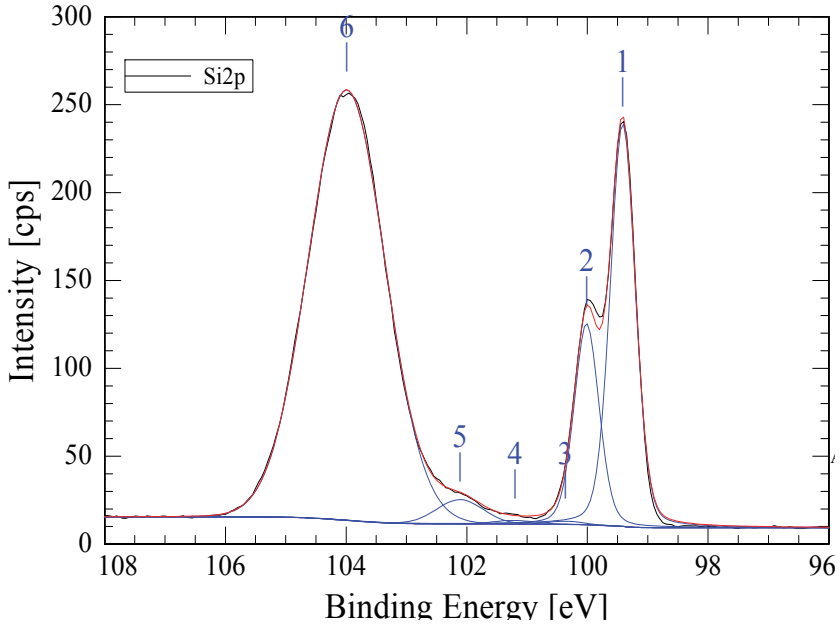
SiO₂ Kalınlık Ölçümü

Silisyum tabakalar üzerinde gelişen bir silisyum dioksit katmanın kalınlık ölçümü geçmişte pek çok farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunlar genellikle 20 nm'den daha kalın olan oksit katmanları için geçerlidir. Kalınlıkları 10 nm'nin altı aralıklarda ölçmek genellikle oldukça önemlidir ve X ışını fotoelektron spektroskopisi kullanılarak yapılabilir [6]. Bir katmanın substrata iyi şekilde bağlanabilmesi için arayüzde güçlü atomlar arası bağlar oluşturması gerekir, bu da bir ya da daha fazla katman ile substrat arasında yüzey arası malzeme oluşmasına neden olur, bu sebeple, bu kalınlık aralığında film kalınlığı ölçümü yaparken bazı sorunlar yaşanabilir. Bu malzeme, termodinamik açıdan stabil yığın malzeme olmayabilir. Ayrıca tabaka reaktif ise dış yüzeyi ortam ile tepkimeye girmiş ve üretim ile ölçüm arasında geçen sürede değişime uğramış olabilir. Silisyum üzerinde silisyum dioksit durumunda, arayüzde yaklaşık bir tabaka alt oksitler ve yüzeyde karbon, oksijen ve olasılıkla hidrojen atomları içeren yüzeye tutunmuş malzemeler bulunmaktadır. Bu etkiler, iki örnek arasındaki kalınlık değişimini güvenilir şekilde ölçse de kesin bir

kalınlık vermekte sorun yaşıyan pek çok yöntemden elde edilen kalınlıklar için ofset oluşmasına neden olur.

Tüm bu sorunlara rağmen ince bir silisyum üzerinde silisyum dioksit tabakasının kalınlığını 1-10 nm aralığında ölçmek için bir yöntem geliştirdik.

Bir SiO₂/Si örneğinin içindeki Si 2p çekirdek düzeyinin spektrumu, Şekil 3.3.6'da açıkça görülebileceği üzere substrat ve oksitlere göre farklı bileşenler içerir.



Şekil 3.3.6. XPS spektrumu, Si 2p çekirdek çizgisi (Farklı bileşenler gösterilmiştir)

Pik 1 ve 2'ye tekabül eden sinyaller, yığın silisyumun 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} bileşenleridir. Pik 6, stokiyometrik SiO₂'den gelen sinyale tekabül ederken pik 3 ila 5 arası stokiyometrik olmayan oksitler Si₂O, SiO ve SiO₃'e tekabül eder.

Pik 3-5'ten gelen etki ihmal edilebilir olarak kabul edilebilirse, oksit kalınlığı hesaplamak için aşağıdaki sadeleştirilmiş denklemi kullanabilir [6]:

$$d_{\text{SiO}_2} = L_{\text{SiO}_2} \cdot \sin\theta \cdot \ln[1 + (I_{\text{SiO}_2}/I_{\text{Si}})/R] \quad (3)$$

burada:

L_{SiO_2} Silisyum dioksitteki elektronun zayıflama uzunluğu. Literatürde $L_{SiO_2} = 3.448$ nm'dir [7].

θ Analizör eksenini ile örnek yüzeyi arasındaki emisyon açısı.

I_{SiO_2} Oksite göre pikin alanı.

I_{Si} Elementsel silisyuma (substrat) göre piklerin ($2p_{3/2}$ ve $2p_{1/2}$) alanı.

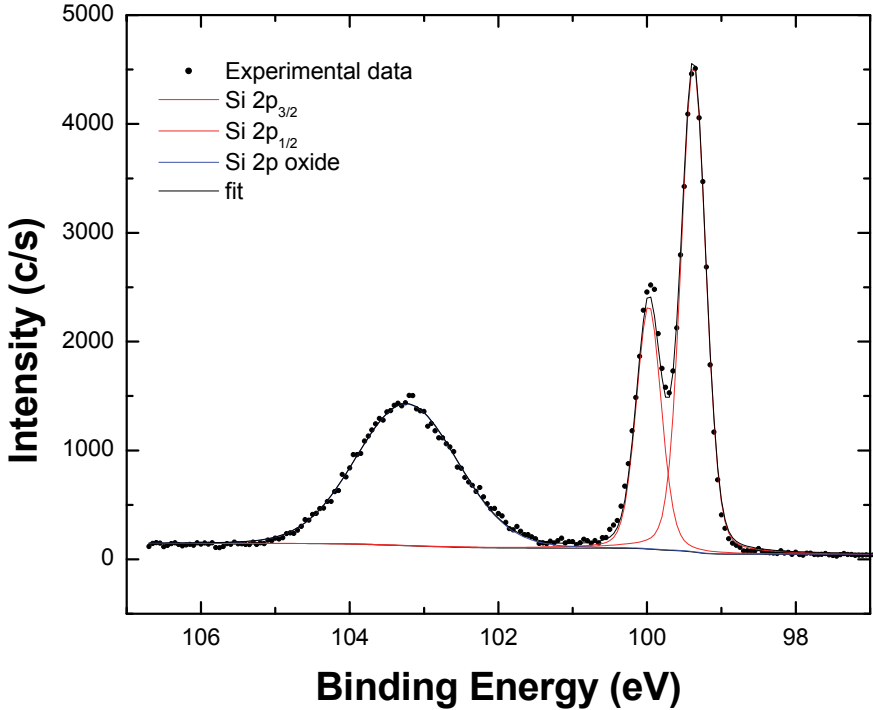
R Silisyum dioksit kalınlığından bağımsız sabit; deneysel olarak aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$R = I_{\infty}/I_0.$$

I_{∞} Kalın bir silisyum dioksit örneğindeki Si 2p çekirdek düzeyinin alanı

I_0 Temiz bir silisyum örneğindeki Si 2p çekirdek düzeyinin alanı

Şekil 3.3.7'de bilinmeyen kalınlıkta bir SiO_2/Si örneğinin Si 2p çekirdek düzeyi gösterilmiştir. Çekirdek düzeyi üç pike sahiptir.



Şekil 3.3.7. Bilinmeyen kalınlıkta bir SiO_2/Si örneğinin Si 2p çekirdek düzeyi. Denklem (3) kullanılarak; ölçülen oksit kalınlığı 1,91 nm'dir.

Sonuçlar

XPS yeni bir teknik olmasa da gelişmeye devam etmektedir. Diğer spektroskopi yöntemlerine kıyasla XPS eşsiz özelliklere sahiptir. Yüzey duyarlıdır ve yüzey katmanları ya da ince film yapıları hakkında bilgi sağlayabilmektedir. Polimerden katalizöre, yarı iletkene, korozyondan adhezyona kadar çok çeşitli uygulamaları vardır. Geniş taramadan çekirdek düzeyinde spektroskopiye kadar kalitatif ve kantitatif analiz yapmak mümkündür. Kimyasal kaymalar, yüzeyin kimyası hakkında bilgi verir.

Kaynakça

- [1] A. Einstein, Annalen der Physik**17** (1905), 132
- [2] P.D.Innes, Proc.Roy.Soc., Ser.A**79** (1907), 442
- [3] R.G.Steinhardt and E.J.Surfass, Anal.Chem.**23**, (1951) 1585
- [4] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren and B. Lindberg, ESCA:Atomic, Molecular and Solid State Structure by Means of Electron Spectroscopy.Almqvist and Wiksells, Uppsala, Sweden (1967)
- [5] L. Braicovich, M.G.Cattania, M. Tescari, Il Vuoto**XI** (1981) 1
- [6] F. J. Himpsel, F.R.McFeely, A. Taleb-Ibramini, J.A.Yarmoff, G. Hollinger, Phys.Rev. **B38**, (1988) 6084
- [7] M. P. Seah and S.J.Spencer, Surf.Interface Anal.**33**, (2002) 640

3.4 RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

Rocco CARCIONE

carcione@fbk.eu

FONDAZIONE BRUNO KESSLER

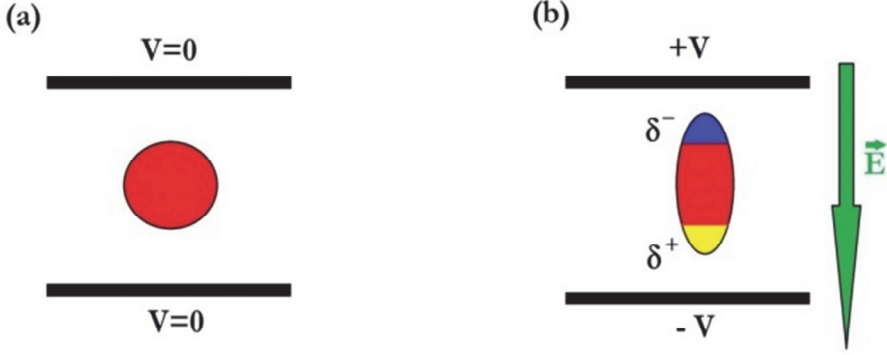
GİRİŞ

Raman tekniği bir titreşim spektroskopisidir ve malzemelerin titreşim modlarını meydana çıkarır. Raman fenomeni, ışık saçılımı sürecine dayanır: Numune, UV-görünür bölgede (ν_0 frekanslı) yoğun lazer ışınlarına tabii tutulur ve saçılan ışık gözlemlenir.

Monokromatik ışığa veya çok dar bir frekans bandı ışığı kullanılırsa, saçılan ışık iki tipten meydana gelir: Bunlardan biri elastik Raleigh saçılımı olup, kuvvetlidir ve gelen ışın demeti (ν_0) ile aynı frekanstır. Diğeri ise, elastik olmayan Raman saçılımıdır. Bu saçılım gelen ışın demetinden daha zayıftır ve ν_m titreşim frekansı iken ($\nu_0 \pm \nu_m$) frekansına sahiptir. Raman spektroskopisinde ν_m olay frekansından bir kayma olarak ölçülür. (ν_0) [1]. Katı maddeler için Raman etkisi fotonlar ve fononlar arasındaki etkileşimden kaynaklanır. Fotonlar, bir "parçacık" olgusu olarak ışığı temsil eden ayırık/ayrılmış enerji "paketleri" iken, fononlar kristalimsi kafeslerin titreşim modlarıdır. Katı maddelerde, atomlar / moleküller / iyonlar (katı maddenin türe bağlı olarak) sıkı biçimde birbirlerine bağlıdır; dolayısıyla, eğer bunlardan bir tanesi belirli bir frekansta salınmaya başlarsa, diğerleri de aynı frekansta salınacaklardır. Bu "domino etkisi", tüm malzemenin içine yayılır ve bu kolektif salınım, fonon denir. Bu kolektif salınım, malzemeyi oluşturan elementler arasındaki etkileşimin tipine bağlıdır ve bu yüzden toplanan sinyal, atomların / moleküllerin / iyonların karşılıklı etkileşimlerinin türü hakkında bilgi verir. Raman etkisi hem klasik dalga hem de kuantum parçacığı yorumlamasıyla açıklanabilir.

3.4.1. Klasik Dalga Yorumu

Basitlik sağlamak için, numunenin iki atomlu bir molekül olduğu kabul edilsin. Klasik bir bakış açısından, gelen ışık bir elektrik-manyetik ışımadır (bir elektrik ve bir manyetik alandan oluşur) ve molekül çift kutuplu (dipol) olarak düşünülebilir. Sonuçta analiz edilecek durum, E elektrik alanına yerleştirilmiş çift kutuplu bir elektrik dipoludur.



Şekil 3.4.1. Bir elektriksel alana yerleştirilmesinden öncesinde (a) ve sonrasında (b) molekül.

Sabit ve tekdüze bir elektrik alanı var sayıldığında molekül, Şekil 3.4.1. b'de gösterildiği gibi polarize olur ve molekülde uyarılmış bir dipol momenti μ_{ind} oluşur:

$$\mu_{ind} = E \cdot \alpha \quad (1)$$

Burada E elektrik alanıdır ve α molekülün polarize olabilirligidir. Eğer molekülün daimi bir dipol momenti bulunuyorsa, buna μ_{ind} ilave edilir.

Molekülün salınan bir elektromanyetik ışına ile etkileşime girdiği varsayıldığında, bunun salınan bir elektrik alan olduğunu düşünmek gerekir. Dolayısıyla, uyarılan dipol momenti şu şekilde elde edilecektir:

$$\mu_{ind} = E \cdot \alpha \cdot \cos(\omega t) \quad (2)$$

Burada $\omega = 2\pi\nu$ salınımlı elektromanyetik ışınım frekansıdır. Bu durumda molekül, gelen ışık ile aynı frekansta ışınım yayar (elastik saçılım). Elastik yayılım ışık yoğunluğu, gelen ışınımkinden farklıdır, ancak frekansı aynıdır. Molekül, klasik olarak ışığı geri saçan salınımlı bir dipol olarak görülüyor.

Geri saçılan ışınımın, gelen ışın demetinden ($V_0 \pm V_m$) farklı frekanslara sahip olabileceğini dikkate almak önemlidir ve bu farklılık molekülün titreşimlerine atfedilebilir. Bir molekül 0°K 'de bile titreşir ve bu titreşim nedeniyle atomların görece konumları değişir. Bu nedenle, polarize bir molekülün polarize olabilirligi, molekülün titreşimlerine bağlıdır. x'i iki atom arasındaki denge

uzaklığından (x_0) sapma olarak varsayarsak, polarize olabilirlik değişimi x 'in çevresindeki Taylor serisinde geliştirilebilir. α aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\alpha = \alpha_0 + \left. \frac{\delta\alpha}{\delta x} \right|_{x=x_0} x + \dots \quad \text{burada } \alpha_0, x_0 \text{ 'daki polarize olabilirliktir. (3)}$$

Molekülün ω_0 frekansında titreştiğini varsayarsak, formül şöyle yazılabilir:

$$x = \alpha \cdot \cos(\omega_0 t)$$

Ve μ_{ind} iki bileşenle salınacaktır: Biri gelen ışımın elektrik alanı nedeniyle ve diğeri molekülün titreşimleri nedeniyle.

$$\mu_{ind} = \alpha_0 \cdot E \cdot \cos(\omega t) + \left. \frac{1}{2} \frac{\delta\alpha}{\delta x} \right|_{x=x_0} a \cdot E \cdot [\cos((\omega - \omega_0)t) + \cos((\omega + \omega_0)t)] \quad (4)$$

Birinci bileşen elastik saçılma (Rayleigh saçılması) ve ikinci bileşen ise elastik olmayan saçılma olarak atfedilmektedir. Nitekim dipolün ışınımı saçtığı frekanslar şunlardır:

ω : Rayleigh frekansı.

$\omega - \omega_0$: Raman Stok frekansı.

$\omega + \omega_0$: Raman anti-Stok frekansı.

Her normal titreşim modunun kendi frekansı olduğundan, Raman spektroskopisi ile bir molekülün tüm normal titreşim modları açığa çıkarılabilir. Diğer taraftan, bir Raman spektrumu moleküle kadar geriye doğru izlenebilir. Daha da ötesi, katı bir malzemenin Raman spektrumunda fonon modları ayırt edilebilir. Böylece bir malzeme spektral özelliklerinden tanımlanabilir ve atomlar arasındaki bağları da belirlenebilir, sonuçta incelemedeki materyalin yapısal incelemesine imkan verilir.

Raman etkisi için iki seçme kuralı vardır:

1. Normal titreşim modu, titreşimin polarize olabilirlik değişimini ifade etmesi durumunda Raman'ın aktif olmasıdır, başka bir deyişle:

$$\left. \frac{\delta\alpha}{\delta x} \right|_{x=x_0} \neq 0$$

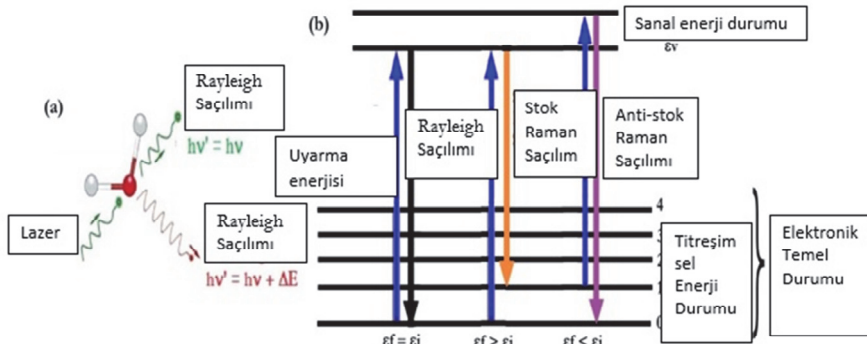
2. İdeal harmonik osilatör yaklaşımında, kuantum sayısının (v) ± 1 'den farklı olduğu titreşim geçişlerine imkan verilir: $\Delta v = \pm 1$.

3.4.2. Kuantum Parçacığı Yorumlanması

Kuantum bakış açısına göre, molekül genellikle enerji paketleri olarak tanımlanan fotonlar tarafından temsil edilen elektromanyetik ışığa ile etkileşime girer ($E=h\nu$). Fotonlar hem parçacıktırlar hem de dalgadırlar ve bir dalganın daima kendisine bağlı bir frekansının olması gerekir. Dolayısıyla bir fotonun enerjisi ayrı bir niceliktir, çünkü kendi frekansı tarafından belirlenir. Işık ile madde arasındaki etkileşim iki olgu verir: emilim ve saçılım.

Işık-madde etkileşiminin temel süreci, kuantum teorisi vasıtasıyla tanımlanabilir: bir atomun, bir molekülün veya bir atomik kafesin elektronu, bir fotonu emebilir ve fotonun enerjisini, enerjik olarak daha yüksek bir elektronik duruma atlamak için kullanabilir (emilim). Daha sonra elektron herhangi bir yöne ışık saçarak temel durumuna düşer (saçılım). Işık madde ile buluştuğunda, sistemin elektronik bulutlarını deforme eden atomlara enerji aktarır. Sistem başlangıçta bir titreşim hali içindedir ϵ_i ve daha yüksek bir enerji seviyesine getirilir, ancak bu gerçek bir enerji seviyesine tekabül etmeyen bir "sanal seviye" (ϵ_v)'dir. Sıçramayı, temel elektronik durumdan uyarılmış bir duruma yükseltmek için tam bir enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Gelen ışığı tam gerekli enerjiye sahip değilse enerjisel atlama gerçekleşmez.

Şekil 3.4.2.b'de Jablonski diyagramında gösterildiği gibi, titreşim durumları arasındaki enerji farkı, elektronik durumlar arasındaki enerji farkından birkaç kat daha düşük olduğu için, her bir elektronik durum, titreşim enerji düzeylerinden oluşur [2].



Şekil 3.4.2. (a) Bir dipolden Rayleigh ve Raman saçılımının şematik gösterimi; (b) Jablonski diyagramı.

Bu nedenle, uyarılan durumlar, daha yüksek enerji seviyesini korumak için sabit enerji girişi olmaksızın dengesizdir. Böylece sistem, iki seviye arasındaki farka eşit ($h\nu'$) enerji yayarak titreşimsel enerji durumuna (ϵ_f) döner ve hafifler. Özellikle, sistem başlangıç titreşim durumuna geri dönerse, ($\epsilon_f = \epsilon_i$), saçılan ışık gelen ışıkla aynı enerjiye düzeyine sahip olur. ($h\nu' = h\nu$ elastik saçılım); ne zaman ki, sistem başka bir titreşim durumuna geri dönerse, ($\epsilon_f \neq \epsilon_i$), saçılan ışık gelen ışıktan farklı enerjiye düzeyine sahip olur ($h\nu' = h\nu + \Delta E$, elastik olmayan saçılım).

Sonuçta, başlangıç ve nihai titreşim durumuna bağlı olarak, ışık-madde etkileşimi üretilebilir:

Elastik saçılma \rightarrow Rayleigh saçılması $\rightarrow \epsilon_f = \epsilon_i \rightarrow h\nu' = h\nu$

Elastik olmayan saçılma \rightarrow Raman saçılması $\rightarrow \epsilon_f \neq \epsilon_i \rightarrow h\nu' = h\nu + \Delta E$

Nihai titreşim durumunun başlangıç durumundan daha yüksek veya daha düşük enerjiye sahip olabileceğini dikkate almak gerekir. İlk durumda ($\epsilon_f > \epsilon_i$), sistem enerji kazanır ($\Delta E < 0$ ve böylece $\nu' < \nu$) ve yayılan ışığa "Stoke ışınması" olarak adlandırılır; ikinci durumda ise ($\epsilon_f < \epsilon_i$), sistem enerji kaybeder ($\Delta E > 0$ ve böylece $\nu' > \nu$) ve yayılan ışığa "anti-Stoke ışınması" olarak adlandırılır. Stoke ve anti-Stoke çizgileri simetriktir, ancak en düşük titreşim seviyelerinin sıklığı daha fazla olduğundan oda sıcaklığında Stokes hatları daha yoğundur; Boltzmann dağılımına göre:

$$\frac{I_{anti-Stoke}}{I_{Stoke}} \propto e^{-\frac{h\nu}{KT}} \quad (5)$$

Burada ν gelen ışığa frekansdır, T Kelvin^[1] ile ifade edilen sıcaklıktır. Raman etkisinin kuantum yorumunun daha da incelenmesi durumunda, saçılan ışığın gücünün, P_s , gelen fotonlarının yoğunluğunun, I_0 , Raman kesiti olarak bilinen bir değer olan, σ_R , ile çarpımına eşit olduğu görülür.

$$P_s = \sigma_R \cdot I_0 \quad (6)$$

3.4.3 Enstrümantasyon

Raman spektrometrenin ışık kaynağı genel olarak belirli bir dalga boyuna sahip bir lazerdir. Lazerin dalga boyu uygulamaya bağlı olarak, ultraviyoladan görünebilene ve kızılötesine yakın seviyeye kadar değişebilir. Yayılan ışık bir monokromatöre yönlendirilir ve bir CCD veya ışıl-çoğaltıcı dedektör olarak kullanılır. Raman enstrümantasyonu optik mikroskop ile birleştirilebilir ve bu yolla lazer spotu numunenin çok küçük bir alanına odaklanır (<1µm çapında). Böylece sinyal fiber optikle toplanır ve monokromatöre yönlendirilir. Sinyal alımında en iyi koşul geri saçılımda bulunur, yani yayılan ışığa gelen ışığın olduğu yönle aynı yönde daha çok toplanır.

3.4.4 Uygulamalar

Raman spektroskopisi ilk önce elektronik malzemelerin karakterizasyona uygulanmıştır. Gerçekten, yarı iletkenler üzerindeki Raman analizi, kristalografik yönelimleri, kırleticilerin konsantrasyonunu, doping veya iyon bombardımanı ile indüklenen hasarı, heteroepitaksiyel filmlerdeki ve hetero yapılarıdaki yükleri (veya kafes sabiti) belirlemeye imkan verir. [3]. Raman spektroskopisi, genel olarak, sentez işlemleri ve sentez sonrası işlemler ile substrat filmi yanlış eşleşmeyle üretilen ara yüzey gerilimi ile indüklenen kusurları incelemek için de güçlü bir araçtır.

Raman spektroskopisi bir araştırma teknolojisi olarak doğmuş olsa da günümüzde endüstri, biyomedikal, kültürel miras, gemoloji ve mineraller gibi çeşitli alanlarda uygulanan bir analiz tekniği haline gelmiştir.

Biyomedikal alanında, Raman spektrumları proteinler, nükleik asitler, lipidler, karbonhidratlar ve inorganik kristallerden gelen spesifik sinyallere dayanarak biyolojik örneklerin genel moleküler yapısını değerlendirmeye imkan verdiği için Raman spektroskopisi güçlü bir teşhis aracı haline gelmiştir. Ölçümler invaziv değildir ve numune işleme gerektirmez, ki bu da Raman spektroskopisini biyotıp alanındaki sayısız uygulamalarla güvenilir ve sağlam bir yöntem haline getirmektedir. Dahası, Raman spektroskopisi, bakterilerin oldukça hassas olan ayırımlarına imkan verir, sürekli metabolik işlemler hakkında bilgi verir ve Raman spektrumu her hücre tipine özgündür, böylece hücrenin yaşayabilirliği, farklılaşma durumu ve tümörün gelişimi hakkında ek bilgi sağlar. Raman spektroskopisi dokularda önemli ekstraselüler matriks bileşenlerini ve bunların sekonder yapılarını saptayabilir [4].

Raman spektroskopisi, sanat eserinin numunesi alınmadan ölçüm yapmak mümkün olduğundan, kültürel miras nesnelерinin invaziv olmayan analizi için güvenilir bir araç olarak kurulmuştur. Bu nedenlerden ötürü Raman tekniği değerli taşların tanımlanması için gemoloji alanında da kullanılmaktadır. Raman spektroskopisinin kültürel mirasa uygulanması: pigmentlerin tanımlanması, yeni restorasyon ürünlerinin karakterizasyonu, alt katmanların korunma durumunun incelenmesi, malzeme analizleri (değerli taş, mozaik isi vb.) ile ilgilidir.

3.4.5 Raman Spektrum Analizi Örneği

Raman spektrum profilleri, saçılım ışığının şiddetini (rastgele birimler halinde) Raman kaymasına karşı gösterir (cm^{-1} içinde). Raman kayması gelenin frekansı ile saçılmış ışık arasındaki farktır. ($\Delta\nu$). Stoke çizgileri Raman spektrumunda verildiğinden, frekanstaki bu fark gerçekten de negatiftir, ancak kimyasal kayma geleneksel olarak pozitif değerler olarak raporlanmaktadır. Kimyasal kayma, bu nedenle, sistemin titreşim seviyeleri arasındaki enerji farkına karşılık geldiğinden, Raman spektrumu teorik olarak uyarma kaynağı enerjisinden bağımsızdır.

Ancak, pratik amaçlar için, lazer uyarma seçiminin Raman spektrumunda bir etkisi olduğu kabul edilmelidir. Her kaynak farklı bir enerjiye sahiptir ve kullanılan kaynağa bağlı olarak sistem, istenmeyen ışımaya için bu enerjiden faydalanabilir.

Raman spektrumu analizi aşağıdakileri dikkate alır:

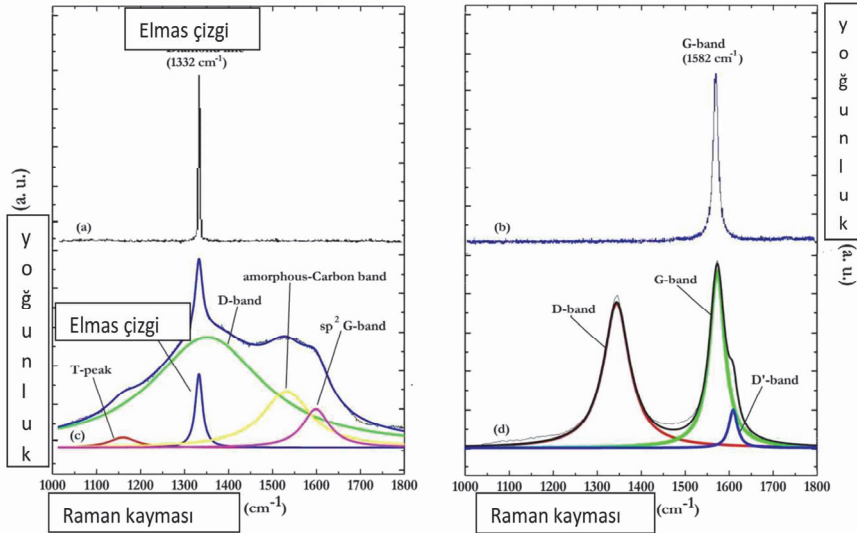
- Pik tespiti: her biri, fononik modlara atfedilebilen belirli Raman sinyallerine sahiptir. Bununla birlikte, bir malzeme sentezlendiğinde, saf olmayan maddeler veya çoklu fazlar içerecektir ve spektrum, onlara daha fazla yüklenebilen Raman sinyali gösterecektir. Bu yolla, pik tespiti materyallerin nitel analizini mümkün kılar.
- Pik konum: saf ve kristal malzemeler içindeki her Raman sinyali kesin bir konumda bulunur. Uygulanan gerilme ve şekil değiştirme, pik konumunun, normal kristalin konumuna göre kaymasına yol açar. Bu kayma, uygulanan gerilimi ve kusurlardan kaynaklanan gerinimi belirlemenize imkan verir.
- Pik yoğunluğu (veya alan): Sinyalin yoğunluğu malzemenin yapısına ve miktarına bağlıdır. Bu nedenle, pik yoğunluğu niceliksel analiz yapılmasına imkan verir.

- Rezonans genişliği: Malzeme kristalleri çok dar zirveler sergiler. Kristalinite kaybı pik genişliğine yol açar. Aynı sistem mikro veya nanokristal formda analiz edildiğinde, piklerin genişlediği ve ayrıca konumlarının değiştiği gözlemlenir.

Bu tür parametrelerin analizi, zirve konumu ve FWHM parametreleri yapısal kaliteye bağlı olduğundan ve sinyal yoğunluğu, materyalin miktarı ile ilişkili olduğundan nitel-nicel bir analiz yapmaya olanak sağlar.

3.5.6 Vaka Analizi

Raman spektroskopisi, çeşitli allotropik formlarda bulunan Karbon materyallerini tanımlamak için çok uygun bir tekniktir. Aşağıdaki şekilde, monokristal elmasın, son derece yönlendirilmiş pirolitik grafitin (HOPG), CVD-elmas filmin, nanokristal grafitin Raman spektrumu gösterilmektedir. Bu iki son malzemenin spektrumları, kusurları ve/veya çoklu fazların varlığı nedeniyle birden fazla pik gösterir. Farklı bantları ayırt etmek için bir spektrum dekonvolüsyonu sağlayan bir montaj işlemi sonrasında CVD elmas filmi ve düzensiz grafit spektrumu bildirilmektedir. Montaj işlemi konumun, Half Maksimum Genişliği (FWHM) ve ilgili sinyalin yoğunluğunu tanımlamasına izin verir.



Şekil 3.4.3 Raman spektrum örnekleri: (a) tekli kristal elmas; (b) HOPG. Çapraşık Raman spektrumları: (c) CVD-elmas film; (d) nanokristal grafit.

Şekil 3.4.3. (a) ve (b), elmas ve HOPG Raman sinyalleri arasındaki farkı göstermektedir. Her ikisi de karbon esaslı materyal olmasına rağmen, kafesteki atomların organizasyonu farklıdır, çünkü Karbon melezleşmesi elmasda sp^3 , grafitte sp^2 'dir. Bu durum, fonik modlarının farklı olduğunu ve bu nedenle Raman sinyallerinin konumunun farklı olduğunu ima eder.

CVD-elmas, kimyasal buhar biriktirme işlemi ile üretilen sentetik elmadır. Şekil 3.4.3.(c), bir polikristalin CVD elmas filminin tipik bir Raman spektrumunu göstermektedir. Elmas çizgisinin sinyali daha geniştir ve monokristalin, elmasa göre biraz daha yüksek frekanslara kaydırılmıştır. Bunun nedeni elmas örgüsündeki gerilmelerdir. Ayrıca spektrumda, monokristalin elmasın spektrumunda çekimsiz kalan diğer Karbon özelliklerine atfedilebilen sinyaller bulunur.

Sails ve ark. tarafından verilen aşağıdaki denkleme göre, entegre sinyallerin yoğunlukları daha sonra, filmde bulunan elmas olmayan karbon içeriğine oranla elmas yüzdesinin saptanması ve kalite faktörü parametresi (Q_{factor}) tarafından değerlendirilebilen film kalitesinin bir göstergesinin elde edilmesi için kullanılabilir. [5]:

$$Q_{factor} = \frac{I_{DIA}}{I_{DIA} + \frac{I_G}{CS}} \times 100 \quad (7)$$

Burada, IDIA birinci derece elmas çizgisinin bütünleşik yoğunluğunu ve IG, grafit G bandının entegre yoğunluğunu temsil eder. CS, 1/233'ün grafitine elmasın göreceli Raman kesitleridir; bu elmas olmayan bir karbonun bir elmas filmin Raman spektrumuna katkısının elmastan yaklaşık 233 kat daha fazla olduğu anlamına gelir.

Elmas gibi, grafitin Raman spektrumu da HOPG'den (çok kristalin bir materyal) nanokristaliniteye geçişinde değişir. Düzensiz grafitin Raman spektrumu (şekil (d)) üç ana özellik tarafından belirlenir: D, G ve D' bantları. D ve D' bantları, kafes içinde bulunan kusurlar ve yabancı maddelerden kaynaklanmaktadır. G-bandı, grafit malzemelerdeki C-C bağının gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Düzensizlik-uyarılmaya bağlı D bandının yoğunluğu ile birinci derece grafitte G bandı (ID / IG) arasındaki oran, grafit yapısına göre yapısal düzen derecesiyle orantılıdır. Bant parametrelerinin analizi, karbon "kristalit" çapı L_a 'yı belirlemek için yararlıdır, çünkü ID / IG (sabit uyarılma lazeri enerjisi kullanılarak) ve

çeşitli karışık grafit malzemelerden belirlenen La'nın tersi arasında orantısal bir ilişki vardır. En beğeni toplayan formül, Tuinstra ve Koenig'in formülüdür[6]:

$$ID/IG = 4.4/La \quad (8)$$

Sonuçlar

Raman spektroskopisi, bileşikleri analiz etmek ve tanımlamak için çok duyarlıdır, çünkü her saçılım türünün niteliksel tanımlaması için kullanılabilen kendi karakteristik titreşim Raman spektrumu verir. Tahribatsızlık, temassız ölçümler, hızlılık (ölçümler yalnızca birkaç dakika gerektirir), duyarlılık (analiz için birkaç nanogram numune gereklidir); yüksek mekansal çözünürlük ve numune hazırlama talebinin olmaması kuşkusuz avantajlardır. Bütün bu fırsatlar Raman spektroskopisini cazip, kullanışlı ve etkili bir teknik haline getirmektedir. Sonuç olarak Raman analizi şu konularda yapısal bilgiler verir:

- Doğası/yapısı, yerini belirleme, etkileşim türü, malzeme kafesini belirleme imkanı (örneğin kübik SiO₂, ecc monoklin (ecc: etanol katalitik yanma);
- Yönlendirme, atomlar arasındaki bağ türleri. Bu yolla allotropları incelemek için Raman analizi en yararlı tekniktir. (örneğin elmas, grafit, ecc nanotüpler gibi C allotropları).
- Gerilim, periyodiklik. Ortaya çıkan sinyale bağlı olarak, malzeme içindeki gerilmeler ve kristalinite incelenebilir.

Bir Raman analizinde oluşabilecek problem, ışınma olgusunun Raman etkisinden daha büyük kesite sahip olmasıdır. (Floresan, en düşük uyarılmış halin bir deaktivasyon prosesi olup, molekülün, tekil uyarılmış durumdan tekil taban durumuna giden ışığın emilimiyle gevşemesine karşılık gelir. Yayılan ışığın enerjisi, taban durumu ile tekil uyarılmış hali arasındaki enerji boşluğuna bağlıdır. Çünkü titreşimler ve floresan enerjisi daima emilim enerjisinden daha azdır. Böylece, yayılan ışık uyarımdan daha uzun dalga boylarında gözlenir. Hem floresan hem de Stokes çizgileri sinyalleri gelen ışımanıninkilerden daha düşük enerjide gözleendiğinden, floresan Stokes çizgileri sinyallerini tamamen gölgeleyebilir. Floresan süreçlerine bağlı sorunlar anti-Stokes hatları analiz edilerek önlenir. Bu amaçla, uyarımlı titreşim seviyelerinin popülasyonunu arttırmak üzere numune ısıtılmalıdır. Bununla birlikte, bu durum, deneysel bir bakış için karmaşıktır, çünkü Raman spektrometrelerinde Rayleigh

ilerlemesinden itibaren kesilen filtreler bulunur veya uygun bir monokromatöre sahip bulunmayabilir.

Bu nedenle, geleneksel Raman spektroskopisinde, tespit edilmesi zor olan sinyallerin ortaya çıkmasına imkan veren değişiklikler yapılmıştır. Numuneyi nanometrik metal partikülleri ile birleştirerek, yüzey plazmonlarının etkisi, Raman sinyallerini arttırmak için kullanılabilir. Plazmonlar, bu metal nanopartiküllerin titreşim salınımlarıdır ve bunların boyutlarına bağlıdır. Bu salınımlar, numunenin yaydığı radyasyonla eşleşen ek bir elektrik alanı oluşturur. Bu nedenle, sinyal yoğunluğunda bir artış gözlenir. Bu teknik SERS (Yüzey Güçlendirilmiş Raman Spektroskopisi) olarak adlandırılmış olup, floresan algılaması durumunda karşılaşılan çeşitli problemlerin üstesinden gelmeye yardımcı olan umut verici bir alternatiftir.

Kaynakça

- [1] J. R. Ferraro, K. Nakamoto and C. W. Brown, “Introductory Raman Spectroscopy”, Academic Press. San Diego, CA, (1994).
- [2] M. C. Gupta, “Atomic and molecular spectroscopy”, New Age International (2007).
- [3] S. Nakashima and M. Hangyo, “Characterization of semiconductor materials by Raman microprobe”, IEEE J. Quantum Electron., 25(5), 965-975 (1989).
- [4] S. Nakashima and M. Hangyo, “Characterization of semiconductor materials by Raman microprobe”, IEEE J. Quantum Electron., 25(5), 965-975, (1989)..
- [5] E. Brauchle and K. Schenke-Layland, “Raman spectroscopy in biomedicine–non-invasive in vitro analysis of cells and extracellular matrix components in tissues”, Biotechnol. J., 8(3), 288-297 (2013).
- [6] F. Tuinstra and J. L. Koenig, “Raman spectrum of graphite”, J. Chem. Phys., 53(3), 1126-1130, (1970).

3.5 İKİNCİL İYON KÜTLE SPEKTROMETRİSİ (SIMS)

Massimo BERSANI

bersani@fbk.eu

FONDAZIONE BRUNO KESSLER

GİRİŞ

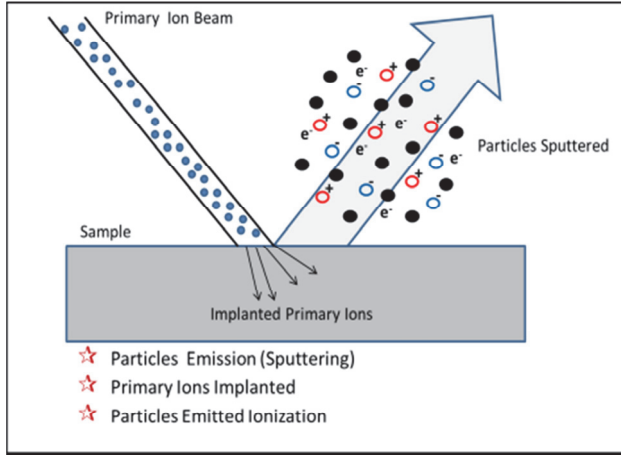
İkincil İyon Kütle Spektrometrisi, birincil iyon ışınlarıyla bombalanan örnek yüzeye ve akabinde örnek yüzeyden yayılan değiştirilmiş partiküllerin (İkincil İyonlar) izlenmesine dayanmaktadır. Birincil iyon yüzeye çarptığında iki etki izlenir: 10 KeV değerinde primer enerji için 1-100 Å penetrasyon derinliği (R) ile birincil iyonun yerleştirilmesi; çeşitli türlerde partikül atomların, iyonların (toplam miktarın yaklaşık %1'i), elektronların ve fotonların emisyonu, ki bu etki püskürtme olarak adlandırılır. Püskürtülen ikincil iyon türleri kütle spektrometrik ayrıştırma ile analiz edilir.

SIMS konusu ortaya atıldıktan sonra pek çok kitap ve makale [1-4] ile tartışma konusu olmuş ve 1975 yılından bu yana SIMS teknolojisi ve cihaz geliştirmeleri konu ile ilgili konferans [5] ve ilgili incelemelerle sunulmuştur (son olarak yüzey ve iç analiz ile ilgili özel konular üzerine).

Şekil 3.5.1'de SIMS mekanizmalarının genel hatları verilmiştir. Birincil iyonun bir yüzey üzerindeki etkisi bir enerjiye ve momentum transferine neden olur ve bu etkiye kimyasal değişimler, örgü değişimleri ve püskürtme yoluyla madde kaybı da dahildir. Püskürtme genellikle kademeli bir şekilde gerçekleşir ve doğrudan çarpışma nedeniyle ani bir püskürtme durumu oldukça nadir görülür.

Birincil iyonun bir mikron veya mikron-altı boyutu bulunmakla beraber yaklaşık 500x500 mikron olan püskürtülen bölge yüzey üzerinde ışık kafesleme yoluyla elde edilir.

Uygulama koşulları aşırı yüksek vakumlu bir örnek (10^{-7} - 10^{-11} tor) ve 0.2 ila 30 KeV arasında enerjiye sahip bir iyon ışını gerektirmektedir.

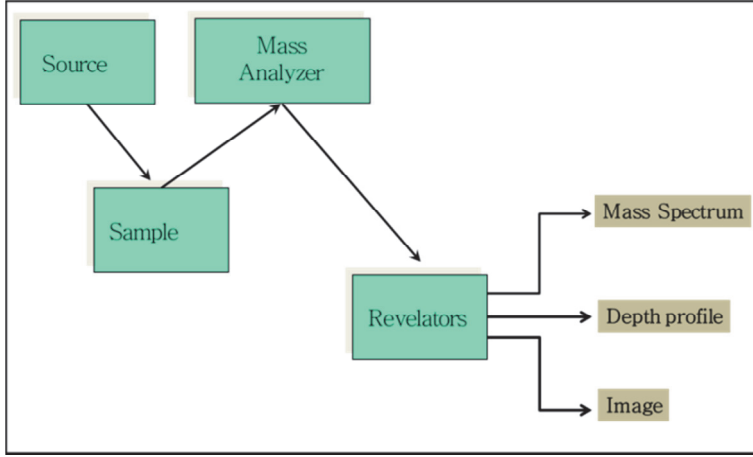


Şekil 3.5.1. Birincil iyonların katı bir yüzeyle çarpışmasını gösteren SIMS olgusu diyagramı; birincil iyonların yerleştirilmesi ve ikincil iyonların emisyonu.

Temel bir şematik SIMS cihazlandırması Şekil 3.5.2’de gösterilmiştir. Temel unsurlar şunlardan oluşmaktadır:

- Bir adet birincil ışın kaynağı: Genellikle, elde edilen iyonlar O_2^+ , O^+ , Ar^+ , Cs^+ , Ga^+ , Au_3^+ , B_2i^+ olup son zamanlarda yüzey statik uygulamaya yönelik C_{60}^+ , Ar_{872}^+ gibi karmaşık moleküler iyonlar da ortaya atılmıştır.
- Örnek odası: Bu odada analitik püskürtme etkileri ve ikincil iyonlaşma gerçekleştirilir. Hedef örnek ise bir giriş odacığı ile bu odacığa iletilir.
- Toplayıcı optikler: Pozitif ve negatif ikincil iyonların seçilmesine, iletimlerinin en yüksek seviyeye çıkarılmasına ve enerjilerinin tek bir hale getirilmesine olanak tanır.
- Kütle filtreleme sistemi. Farklı kütleleri analiz etmeye yarar. Farklı kütle analiz yöntemleri bulunmaktadır: Dört kutuplu; kütle prizmalı; çift odaklı miktansız prizmalı; Uçuş Zamanı.
- İyon tespiti. Seçilen iyon şiddetini kaydeder. Genellikle, tüm sinyal dinamik aralığını (9 büyüklük sınıfı üzerinde) kapsamak ve farklı türde

bilgi elde etmek için kombinasyon halinde elektron çoğaltıcı, Faraday bardakları, CCD kamera ve görüntü plakası kullanılır.



Şekil 3.5.2. Başlıca SIMS cihazlama bileşenlerinin şematik diyagramı

SIMS analitik tekniği eşsiz özellikler sunmaktadır. SIMS ile ilgili avantajlar ve dezavantajlar Tablo 3.5.1’de özet halinde verilmiştir.

Tablo 3.5.1. SIMS yönteminin avantaj ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
Hassasiyet [1ppm-1ppb]	İyon 6 büyüklük sınıfına kadar çıkar
Tüm elementler algılanır durumdadır	Tahrip etme tekniği
İzotopik belirleme	Derinlik çözünürlüğü örnek morfolojisine bağlıdır.
İyi derinlik çözünürlüğü [1-20 mm]	Özel koşullar gerekmektedir
Yanal çözünürlük [0.3-20 µm]	Güçlü matris etkileri
Miktar belirleme	Örnekler aşırı yüksek vakum ile uyumlu olmalıdır
İzolatörler analiz edilebilir durumdadır	
Minimal örnek hazırlama	

SIMS analizi uzman bir operatörün bulunmasını gerektirir, ölçüm 5 dakika ile birkaç saat arası sürebilir. Günümüzde yaklaşık 700 tesis bulunmakla birlikte bunların yalnızca %50'den daha azı harici örnekler için kullanılabilir.

SIMS etkisi ilk olarak 1910 yılında J. J. Thompson tarafından gözlenmiştir [6]: “Çalışma esnasında, birincil Canalstrahlen (kanal kiriş) metal plakaya çarptıkça elde edilen ikincil Canalstrahlen’i inceleme olanağı elde ettim. Tüm istikametlerde yayılan ikincil ışınların çoğunlukla yüklenmemiş olduğunu ancak ufak bir kısmın pozitif yük taşıdığını buldum.”

Analitik uygulamaların öncülleri için 1949 yılına gitmemiz gerekmektedir [7]. 1960’lı yıllarda ilk ticari amaçlı cihazlama ortaya çıktı.

3.5.1 Temel İlkeleri

Giriş bölümünde de belirtildiği üzere SIMS temel ilkeleri şunlardır:

- Püskürtme
- İyonizasyon

Daha önce de belirttiğimiz gibi, ikincil partiküllerin ışın bombardımanı yoluyla emisyonu püskürtme olarak adlandırılır. Karakteristik püskürtme zamanı birincil iyonlar çarptırıldıktan sonra 10^{-15} to 10^{-10} arasında değişmektedir. Çarpışma enerjisi transferi aşağıdaki şekilde olabilmektedir:

M_1 ‘in birincil iyon kütlesi

M_2 ‘nin hedef atom kütlesi

E_0 ‘ın birincil ışın enerjisi olduğunu varsayarsak

$$E_{\min}=0$$

ve

$$E_{\max} = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0$$

Püskürtme süreci ile bağlantılı bulunan başlıca ölçülebilir parametre püskürtme verimidir. Püskürtme verimi, püskürtülen atom miktarının verilen birincil iyonların miktarına oranıdır. 10^{-3} ila 10^1 arasında değişebilmekte olup birincil ışın parametrelerine (Enerji; İyon kütlesi; Geliş açısı) ve örneğin özelliklerine bağlıdır (Kristallik; Topoğrafya; Atom sayısı) [2].

Püskürtme Oranı, aşağıdaki denklemde gösterildiği üzere Püskürtme Veriminden türetilmektedir:

SR: püskürtme oranı
J_p: birincil ışın yoğunluğu
Y_n: ikincil iyon verimi
ρ: örnek yoğunluğu
e: elektron yükü olduğunu varsayarsak

$$SR = \frac{J_p Y_n}{e\rho} = \frac{I_p}{A} \frac{Y_n}{e\rho}$$

Püskürtme Oranı 1 tekkatman/saat ile 5 nm/sn arasında değişebilmektedir.

SIMS yöntemindeki iyonizasyon etkinliği iyonik etkinlik olarak adlandırılmakta ve iyonize atomlardan püskürtülen atomlar olarak tanımlanmaktadır. İyon performansı, farklı elementler için pek çok farklı büyüklük sınıfı ile çeşitlilik göstermektedir. İyonik performans üzerinde tesir eden en belirgin etkiler, pozitif iyonlar için iyonizasyon potansiyeli ve negatif iyonlar için elektron ilgisidir.

İyonizasyon süreci oldukça karmaşık olup pek çok farklı etkene bağlıdır. Pek çok teorik model bulunmakla birlikte bunlar yalnızca bazı durumlarda uygun olmaktadır [8;9].

Bununla birlikte, iyonizasyon süreçleri başlıca iki kategoriye ayrılabilir:

- Püskürtme süreci sırasında meydana gelen kinetik enerji değişimi nedeniyle ortaya çıkan iç emisyon. Bu durumda, iyonizasyon Auger etkisi ile gerçekleşmektedir.
- Dış elektron kabuğu ile etkileşime bağlı reaktif türlerin bulunması nedeniyle kimyasal emisyon gerçekleşir. Bu etki, iyon bombardımanı sırasında reaktif türler kullanarak artırılabilir (örn. O ve Cs).

Her bir elementin farklı ikincil iyon verimi vardır ve bu iyonlar pek çok farklı büyüklük sınıfına aittir.

Farklı iyonizasyon etkinliği sonucunda, periyodik tabloda da belirtildiği üzere farklı elementler için farklı analiz şartları gerekir (Şekil 3.5.3).

Bu nedenle, O₂⁺ genellikle elektropozitif türleri belirlemek için kullanılırken Cs⁺ ise elektronegatif türleri tespit etmeye yaramaktadır.

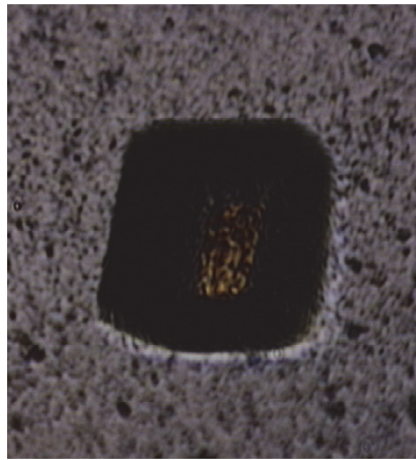
O ₂ ⁺ Primary Positive Secondary		Cs ⁺ Primary Negative Secondary	
H			He
Li	Be	B	C N O F Ne
Na	Mg	Al	Si P S Cl Ar
K	Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr		
Rb	Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe		
Cs	Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn		
Fr	Ra Ac		
Ce	Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu		
Th	Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr		

Şekil 3.5.3. En iyi hassasiyeti elde etmek için izlenen ikincil ışın kutupluluğu

3.5.2 SIMS Analitik Yöntemleri

SIMS analizinde başlıca iki analitik yöntem bulunmakla beraber bunlar püskürtme oranı parametresi açısından öne çıkmaktadır.

Dinamik yöntem, yüksek birincil iyon dozu ile bilinmektedir (10^{15} iyon/cm²). Bu koşulda, hedefin yapı ve kimyasal bileşimi yeni bir kararlılık durumuna dönüşür. Dinamik yöntemde örnek açık bir şekilde erozyona uğrar ve birkaç dakika içinde yüksek mikrona bir püskürtme krateri elde etmek mümkündür. Dinamik SIMS kraterinin görüntüsü Şekil 3.5.4'te verilmiştir.



Şekil 3.5.4. DLC örneğinde dinamik SIMS krateri (300x300 micron)

Dinamik işlem yönteminde genellikle derinlik profillemeye ve mikro-yığın analizleri gerçekleştirilir. Başlıca uygulama alanı yarı iletkenler ve elektronikler (yaklaşık %45) olup bunları jeolojik ve jeozamsal uygulamalar (%15) takip eder [10].

Başlıca dinamik SIMS cihazları, kütlenin analiz edilebilmesine yönelik olarak çift odaklı manyetik prizma ile donatılmıştır. Manyetik prizmaya giren iyonların yörüngesi kütlelerine bağlıdır. Bu belirleme yolu, 1 ila 500 arası kütleli türleri izlemeye olanak tanır ve tek bir analizde sınırlı sayıda tür (5-7'ye kadar) izlenebilir. Kütle çözünürlüğü yaklaşık 10.000'dir.

Statik SIMS yöntemi, düşük birincil iyon dozu ile bilinmektedir (10^{12} iyon/cm²). Başlıca özellikleri şunlardır:

- Düşük kimyasal hasar
- Aşırı yüzey analizi
- Elementel veya moleküler analiz
- Moleküllerin önemli bir kesimi yok edilmeden önce analizin tamamlanması

Düşük birincil iyon dozu nedeniyle statik SIMS yönteminde yüzey hasarı sınırlıdır ve üst atom tabakasının yalnızca bir kesimi kaldırılmıştır (silisyum yüzey yoğunluğu 10^{15} at/cm²'dir).

Uçuş Zamanı SIMS (ToF-SIMS) ise daha çok Benninghoven ve Muster'deki ekibinin çalışmaları ile geliştirilen baskın deneysel statik SIMS çeşididir [11].

ToF-SIMS; dedektöre ulaşmak üzere hareket eden yayılan iyonların bulunduğu sürüklenme bölgesi olan uçuş zamanı analizörüne bağlıdır. Çünkü, ikincil iyonlar aynı kinetik enerjiye ulaşacak şekilde hızlandırılır ve kütlelerine bağlı bir hızla sürüklenme bölgesine hareket ederler.

m 'nin iyon kütlesi

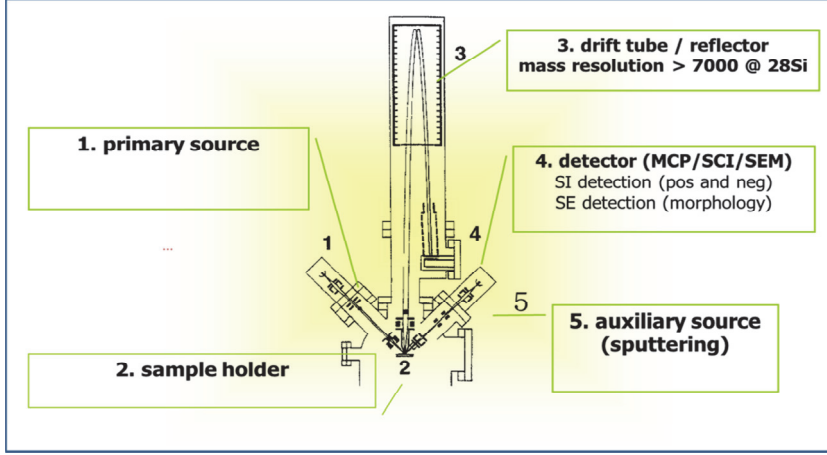
L_d 'nin sürüklenme tüpü uzunluğu

U_a 'nın hızlanma potansiyeli olduğunu varsayarsak

$$E = \frac{mv^2}{2} = eU_a$$

$$T = L_d \left(\frac{m}{2eU_a} \right)^2$$

Bu nedenle, uçuş zamanı ile iyon kütlelerini ölçmek mümkün olmaktadır. İyon kütlelerini ölçmek için iyonların aynı zamanda başlaması gerekmekte olup bu etki darbeli ışın demeti kullanılarak elde edilmektedir. Şekil 3.5.5'te ToF-SIMS sinoptiği teorize edilmiştir.



Şekil 3.5.5. ToF-SIMS cihazlama sinoptiği

ToF SIMS cihazlaması, tüm negatif ve pozitif iyonları yarı paralel bir yöntemde izlemeye olanak tanır ve kütle aralığı 1 ila 10.000 arası değişmektedir. Kütle çözünürlüğü yaklaşık 7.000'dir. Sıvı darbe kaynağı kullanımı 0.2 mikronluk yanal çözünürlük elde etmeye olanak tanır. Başlıca uygulamaları ise 2D ve 3D görüntüler ve kütle spektrografıdır.

3.5.3 Derinlik Profillemesi

Erozyon zamanına göre zirve şiddet analizi, örnek bünyesinde izlenen elementlerin konsantrasyonunu belirlemeye imkan verir. Püskürtme oranı sürekli ise kraterin basit ölçümü zamanın derinliğe dönüştürülmesine imkan tanır. Bu analiz türünde, derin çözünürlüğün ölçümünü belirleyen temel parametreler dinamik aralık ve hassasiyettir.

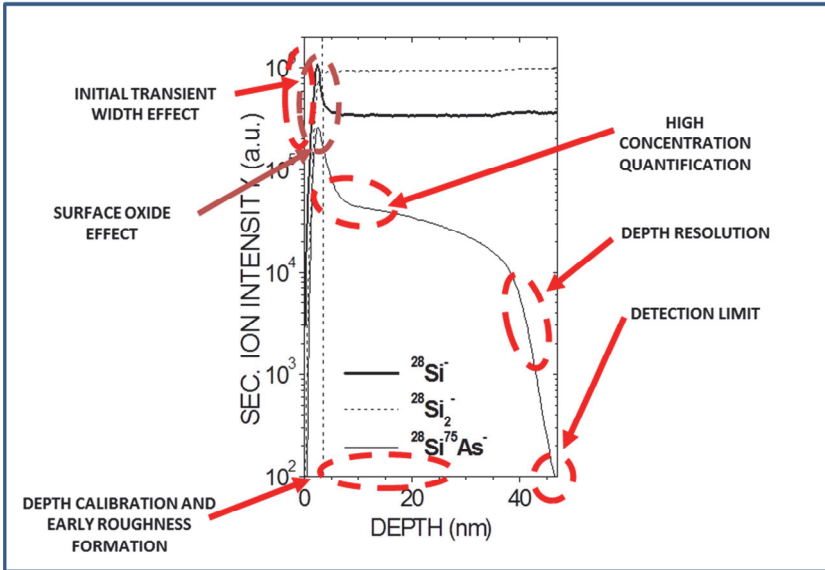
Derinlik çözünürlüğü, püskürtme sürecinin fiziksel etkenlerine ve krater şekli ölçüm süreciyle ilgili parametrelere bağlıdır. Derinlik çözünürlüğünde kısıtlamaya neden olan fiziksel etkiler arasında üç farklı süreç, yani geritepki karıştırma, kademeli karıştırma ve radyasyon artırılmış difüzyon nedeniyle ortaya çıkan iyonik harmanlama bulunmaktadır.

Geritepki karıştırma birincil iyonların örnek atomlara doğrudan etki etmesiyle meydana gelmektedir. Kademeli karıştırma etkisi, kaza sonucu oluşan iyonlardan ve bu iyonların civar atomlarından bir miktar hareket kazanan örnek atomların hareketi ve çarpmasının bir sonucudur.

Radyasyon artırılmış difüzyon ise eyletik gradyan konsantrasyonu ve sıcaklığı ile oluşmaktadır. Aynı zamanda, analiz kraterinin şekli de profil derinlik çözünürlüğü üzerinde doğrudan etkiye sahiptir.

Uygun bir profil elde etmek için ikincil iyonların yayıldığı toplam alan analiz için kullanılamamakta, aksi takdirde krater duvarları da hesaba katılmak zorundadır. Aslına bakılırsa, krater duvarları dik bir şekilde aşağıya doğru inmekte, ışın demetinin şekli ve boyutuna bağlı olarak bir eğim oluşturmaktadır. Bu nedenle, analiz alanı genellikle mekanik ve elektronik kapılar kullanılarak toplam püskürtme kraterinin 1/3'üne sabitlenmektedir.

Dinamik aralık, tepe yoğunluğu ve minimum saptama konsantrasyonu arasındaki orandır. Derin çözünürlük için halihazırda görülen etkenlere ek olarak, dinamik ağlar da analiz odasındaki vakum koşullarına ve hafıza etkilerine bağlıdır. SIMS derinlik profili ile ilgili diğer analitik olgular uygun analitik koşul ile Şekil 3.5.6'da gösterilmiş olup ölçüm ayarları ile bu etkileri ortadan kaldırmak veya en aza indirmek mümkündür.



Şekil 3.5.6 SIMS derinlik analizine uyarlanmış analitik olgular

Sinyal yoğunluğu pek çok fiziksel ve cihazsal parametreye bağlıdır:

- Birincil Işın Yoğunluğu (Şiddet/Kafes Alanı)
- Püskürtme Verimi
- Element Konsantrasyonu (göreceli)
- Element İzotopunun Çokluğu
- Elementin İyon Verimi
- Cihaz İletimi+Dedektör Etkinliği

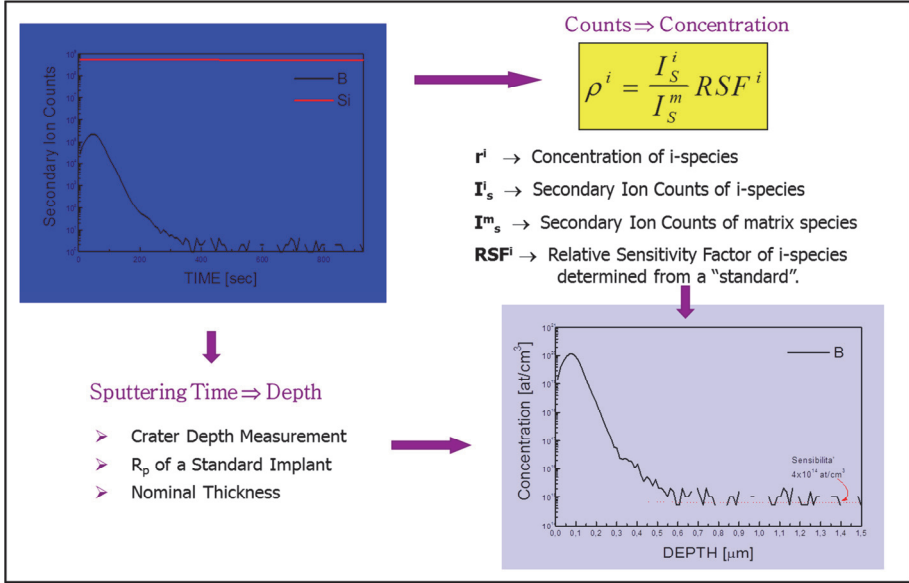
SIMS profiline ait ham sonuçlar iyon sayımı ile zamanı karşılaştıran grafikte verilmiştir. Niceliksel veri sayımı elde etmek için konsantrasyona ve derinlik zamanına dönüştürülmesi gerekmektedir (Şekil 3.5.6).

İkincil iyon verimi, niceliksel SIMS analizi yapmak için temel seviyede gerekli olan bir veridir ve bu nedenle yüzey koşullarına bağlı olması bu analiz tekniğini kullanmadaki başlıca güçlüğü oluşturmaktadır. Bu olgu “matris etkisi” olarak da bilinmekte olup bir matristen diğer matrise iyonizasyon etkinliğinin ciddi derecede değişmesi anlamına gelmektedir. Niceliksel analizler gerçekleştirmek için incelenecek örneğe benzeyen standartları ve örnekleri incelemek ve bilinen element konsantrasyonu ile karşılaştırmak (iyonik yerleştirmeler) gerekir. Standart ile belirli bir element için Göreceli Hassasiyet Etkenini (RSF) belirlemek ve niceliksel bir veri elde etmek mümkündür.

Püskürtme süresi, bilinen referanslar ile krater ölçümü veya püskürtme oranının belirlenmesi ile derinliğe dönüştürülebilir. Şekil 3.5.7 niceliklendirme sürecini özetlemektedir.

Pozitif iyonları [+] izlemek için O_2^+ birincil iyon ışınları kullanılır. Negatif iyonları [-] izlemek için Cs^- birincil iyon ışınları kullanılır. Bir diğer yaklaşım ise (M'nin ilgili tür olduğu ve Cs'nin yerleştirilen birincil iyon olduğu) MCs^+ türlerinin izlenmesidir. Bu metodoloji, matris etkilerini en aza indirmek adına özellikle de çoklu-matris örneklerde kullanılmaktadır. İkincil iyon verimi matrise daha az bağlıdır ancak genellikle hassasiyet 1-2 büyüklük sınıfı kaybına uğrar.

SIMS derinlik profillemesinde hassasiyet 10^{13} ila 10^{16} arasındadır. Ölçümlerin erişilebilir hassasiyeti yaklaşık %0.5 olup uygun standartta kesinliği %5'in altındadır [2].



Şekil 3.5.7. SIMS profilinin niceliklendirme şeması

3.5.4 Uygulamalar

Bor Aşırı Sığ Tükenim Bölgesi Derinlik Profillemesi

Mikroelektronik cihazların agresif boyut küçültmesi, katkılayıcı dağılım birleşim bölgesi derinliğinin yüksek konsantrasyon ve tutarsızlık ile birlikte aşamalı olarak azaltılmasını gerektirmektedir. Aşırı düşük enerji ışın demeti hattı ya da plazma batırma iyon yerleştirme ve flaş yahut LAZER tavlama gibi inovatif tavlama yaklaşımları Silisyumun en üst 20 nm'sinde hapsedilmiş aşırı sığ dağılımların elde edilmesine olanak tanımaktadır. Bununla birlikte, yüksek katkılayıcı doz ve konsantrasyonların ölçülmesi, birleşim bölgesi derinliğinin belirlenmesi ve katkılayıcı dağılımların tutarsızlığının değerlendirilmesi için bu süreçlerin yeterli derecede karakterize edilmesi gerekmektedir.

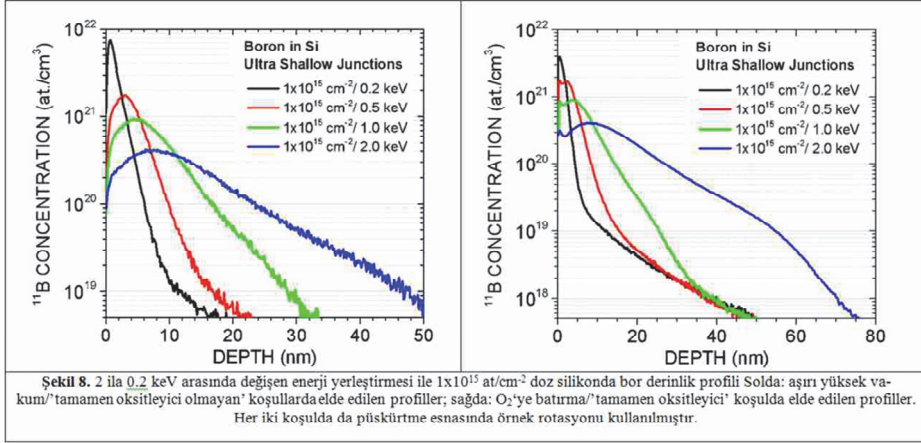
İkincil iyon kütle spektrometrisi (SIMS) bu bilgiyi sunabilecek bir teknik olmakla birlikte nihai derinlik çözünürlüğü ve niceliklendirme protokolü mecburidir. O_2^+ birincil iyonlarla püskürtme ve pozitif ikincil iyonları toplama mükemmel belirleme sınırlarına imkan verir. İki püskürtme koşulu seçilebilmektedir (Şekil 3.5.8):

1. 'tamamen oksitleyici koşul'da kontrollü oksijen sızıntısı erozyon alanı üzerine akıtılır: en iyi belirleme sınırları ve derinlik çözünürlükleri bu

şekilde elde edilebilmektedir ancak yüzeydeki bor ayrışması doğal oksit/silisyum arayüz miktarının doğru bir şekilde belirlenmesine engel olmaktadır.

2. 'Tamamen oksitleyici olmayan koşul'da püskürtme odacığında aşırı yüksek vakum bulundurma: belirleme sınırları bir önceki koşuldan daha kötüdür ancak profilin en üst nm'sinde özellikle de doğal oksit/silisyum arayüzde hassasiyet elde edilebilmektedir.

Ultra düşük darbe enerjisi ve açılı duruş, SIMS birincil iyonlarının düşük penetrasyon derinliği ve sonuçtaki mükemmel derinlik çözünürlüğü ile azaltılmış iyon karıştırma derinliğini sağlamalıdır. Bununla birlikte, topoğrafyanın krater tabanı üzerinde erken bir zamanda oluşması püskürtmenin kararlılığını etkileyebilmekte ve derinliğe, konsantrasyon hassasiyetine, özellikle de aşırı yüksek vakumda erozyona tesir edebilmektedir. Normal örnek ekseninde çevresinde bir rotasyon uygulama imkanı sayesinde en iyi derinlik hassasiyetine ve çözünürlüğe olanak tanıyan bu topoğrafyanın önlenmesi veya azaltılması sağlanır.

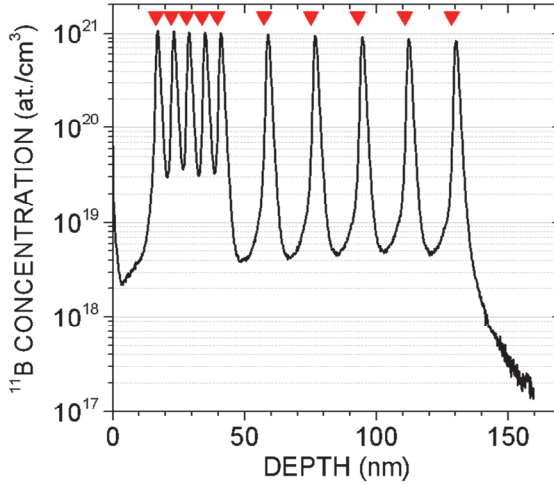


Şekil 3.5.8 2 ile 0.2 keV arasında değişen enerji yerleştirmesi ile 1×10^{15} at/cm² doz silikonda bor derinlik profili (Solda: aşırı yüksek vakum/'tamamen oksitleyici olmayan' koşullarda elde edilen profiller; sağda: O₂'ye batırma/'tamamen oksitleyici' koşulda elde edilen profiller. Her iki koşulda da püskürtme esnasında örnek rotasyonu kullanılmıştır.)

Aşırı düşük enerjili püskürtme, açılı etki ve örnek rotasyonunun birleştirilmiş etkileri, Silisyumun krater tabanlarında gözlemlenen dalgacıkların veya diğer topoğrafyanın erken dönemde oluşmasını engelleyerek 'oksitleyici olmayan' O₂⁺ püskürtme durumunda dahi en iyi derinlik çözünürlüğünün elde edilmesini sağlar [13;14].

Tamamlayıcı tekniklerle çapraz kontrol miktar belirleme sonuçlarını geliştiren miktar belirleme protokolleri, silisyumda veya diğer yarı iletkenlerde katkılayıcı dağılımların kesin bir fotoğrafını elde etmek için uygunabilmektedir.

Cameca Sc-Ultra 300 kütle spektrometrisi, normale kıyasla $\sim 60^\circ$ açılı durumla 0.25 keV'e kadar O_2^+ nüfuz enerjisi sağlayabilmektedir. Örnek rotasyonu ve oksijen taşıma ise her bir özel analitik probleme yönelik en iyi metodolojinin bulunması için püskürtme koşullarının esnekliğini mümkün kılmaktadır. Doğal oksitte ve SiO_2/Si arayüzünde yer alan NIST referans maddelerine ve düzeltmelerine kadar izlenebilir standartlara bağlı miktar belirleme uygulanır (Şekil 3.5.9) [15].



Şekil 3.5.9 Düşük basınçlı kimyasal buhar çökeltimi ile oluşturulan B delta katkılayıcı Si örneği üzerinde elde edilen bor SIMS profili, ilk 5 delta arasında 5.8 nm mesafe bulunmaktadır. Kırmızı üçgen bölgeler delta nominal pozisyonu göstermektedir.

Sonuçlar

SIMS, 1D sınırlı maddelerin nanomateryal karakterizasyonunda kullanılabilir. Aslına bakılırsa, yalnızca tanımlı bir nanoyapılar grubu rastgele nanokaplama, yüzey modifikasyonu; kuantum kuyusu, delta katkılama olarak analiz edilebilir. Bununla birlikte, kendine has özelliklerinden dolayı SIMS'in nanokarakterizasyona yönelik etkili teknikler olarak görülmesi gerekmektedir. Olağandışı hassasiyet (milyon 1 parça-milyarda 1 parça); uygun derinlik çözünürlüğü (1 nm altında); tüm elementleri (H ve He dahil) ve izotop çokluğunu tespit edebilme imkanı SIMS'i en azından tamamlayıcı bilgileri desteklemek adına nanomateryal karakterizasyonu için gerekli olan analitik bir teknik yapmaktadır.

Hali hazırda, SIMS'in sınır yanal çözünürlüğü (Ga veya Bizmut sıvı iyon kaynakları kullanılarak) 0.1 mikron civarındadır [15;16]. Yeni türde ekipmanların ve iyon kaynaklarının kullanılması, SIMS imkanlarının gerçek 3D nanoanaliz ile bir araya getirilmesini mümkün kılan güçlü bir analitik aracın elde edilmesi için daha ileri gelişmelere olanak sağlayabilir.

Kaynakça

- [1] A Benninghoven et al. Secondary Ion Mass Spectrometry. John Wiley and Sons NY 1987, ISBN 0471-01056-1
- [2] R. Wilson, A. Stevie, C Magee. Secondary Ion Mass Spectrometry, practical handbook. John Wiley and Sons NY 1989 ISBN 0-471-51945-6
- [3] J.C. Vickerman et al. Secondary Ion Mass Spectrometry principles and applications. Oxford Science Publications Oxford 1989. ISBN0-19-855625-X.
- [4] H Oechsner Thin film and depth profile analysis.. Sping-Verlag Berlin 1984. ISBN 3-540-13320-8
- [5] <http://www.simssociety.org/employment.htm>
- [6] J. J. Thompson, "Rays of Positive Electricity", Phil. Mag., **20**, 252 (1910).
- [7] R. F. K Herzog and F. P. Viehbock, "Ion Source for Mass Spectrography", Phys. Rev., 76, 855L (1949).
- [8] H.J. Jonsson et al. Surface Sci. 180 (1987) 353.
- [9] J.H. Weare. Potential energy Surfaces and Dynamic Calculations, Plenum, N.Y. 1981.
- [10] D. Brune, R. Hellborg H.J. Whitlow, O. Hunderi. Surface Characterization. Wyley-VCH, Weinheim, 1997. ISBN 3-527-28843-0.
- [11] J.C. Vickerman and D. Bridggs. ToF-SIMS. IM Publications 2001, ISBN 1-9010019-03-9.
- [12] M. Barozzi, D. Giubertoni, M. Anderle, M. Bersani, Appl. Surf.Sci. 231-232 (2004), p. 768-771.
- [13] M. Bersani, D. Giubertoni, E. Iacob, M. Barozzi, S. Pederzoli, L. Vanzetti, M. Anderle, "Uphill diffusion of ultralow-energy boron implants in preamorphized silicon and silicon-on-insulator". Appl. Surf. Sci. 252, 2006, 7315.
- [14] D. Giubertoni, E. Iacob, P. Hoenicke, B. Beckhoff, G. Pepponi, S. Gennaro, M. Bersani, "Quantitative depth profiling of boron and arsenic ultra low energy implants by pulsed rf-GD-ToFMS". J. Vac. Sci. Technol. B 28(1), 2010, C1C84.

[15] P. Hoenicke, B. Beckhoff, M. Kolbe, D. Giubertoni, J. A. van den Berg, G. Pepponi, "Depth profile characterization of ultra shallow junction implants". Anal. Bioanal. Chem. 396, 2010, 2825.

[15] B. Hagenhoff High Resolution "Surface Analysis by TOF-SIMS". Microchimica Acta April 2000, Vol. 132, Issue 2, pp 259–271.

[16] Markus Kubicek , Gerald Holzlechner, Alexander K. Opitz, Silvia Larisegger, Herbert Hutter, Jürgen Fleig "A novel ToF-SIMS operation mode for sub 100 nm lateral resolution: Application and performance" Applied Surface Science Volume 289, 15 January 2014, Pages 407–416

BÖLÜM 4

UYGULAMALAR

4.1 YÜZEY PLAZMONLARI VE UYGULAMALARINA GİRİŞ

Giovanni PATERNOSTER

paternoster@fbk.eu

FONDAZIONE BRUNO KESSLER

GİRİŞ

Plazmonikler, bir metal içerisindeki elektromanyetik alan ile serbest elektron arasındaki etkileşimi araştıran fotonik bir alandır. Plazmonikler terimi, 20. yüzyılın ikinci yarısında bilim dünyası tarafından kullanılmaya başlanmıştır. Nispeten yeni gibi gelse de, metal yüzeylerdeki ışığın etkileşiminin yükler ile olan etkileri anlamına gelmemektedir. Işıkların metal yüzeylerdeki yüklerle bağlanması da onlardan yüzlerce yıl önce kullanıldığı gibi gösteriliyordu, ancak bu olayların altında yatan bilim bilinmemekteydi.

Son 30 yılda plazmonikler, optik ve fotonik alanında en yoğun olan araştırma alanlarından biri haline gelmiştir. 1980'lerden bu yana, birçok gelişme plazmoniklerin modern dirilişine katkıda bulunmuştur. Özellikle yüzeyde güçlendirilmiş Raman saçılması üzerine çalışmalar vardı. Ek olarak, yapıların karakterize edilmesi üzerine olan araçlardaki ilerlemeler (taramalı elektron ve atomik kuvvet mikroskopisi), imalat (elektron ışını ve iyon demeti litografisi) ve ışığın nano ölçekli görüntüsü (yakın-alan taramalı mikroskopisi) son on yıldaki araştırma patlamasının ana katalizörleriydi.

Peki plazmonikler nedir? S.A. Maier kitabının girişinde "Plazmonikler: Temelleri ve Uygulamaları" [1] diyor ki: "Maxwell denklemleri, bazı malzeme özellikleri ve bazı sınır koşulları, tüm klasik şeyler var - peki bununla ilgili yeni olan şey nedir? Peki, sadece bir metal üzerine uygun yapıyı koyarak, Snell'in yasasını tersine çeviren sentetik bir madde yapabileceğinizi tahmin edebilir miydiniz? Veya ışığı, dalga boyu 100'ün altında olan bir alana sıkıştırabilir misiniz? Yeni temel parçacıklar yok, yeni bir kozmoloji yok - ancak sürprizler, macera, anlama arayışı -evet, hepsi ve daha fazlası var".

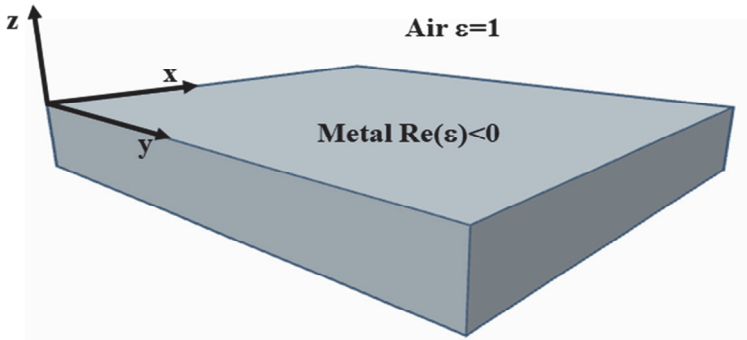
Mikroskopik açıdan, plazmonik etkiler, bir metaldeki elektromanyetik alan ile serbest elektronlar arasındaki etkileşimle ilişkilidir ve bu da, ışığın elektriksel bileşeni tarafından ortak salınımlara sahip olabilir ve Kuantum mekaniği bağlamında düşünülmelidir. Plazmoniklerin kuantum doğasına rağmen, tüm plazmonik etkileri düzenleyen fizik klasik fiziktir, ve plazmoniklerin en önemli özellikleri yalnızca klasik elektromanyetizma teorisi vasıtasıyla ayrıntılı olarak açıklanabilir.

Son yıllarda, plasmonikler biyo-sensörden optik-sensörlere ve güneş pillerine kadar birçok bilim ve teknolojinin alanlarına istifade edildi ve uygulandı; holografiden lazerlere kadar. Bu eser, modern plazmonik teorisi ve uygulamalarının tam ve kapsamlı bir tezini yürütmeyi iddia etmemektedir, ancak sadece plazmonik temeller ve uygulamalarının bazı örneklerini kısa ve net bir şekilde sunmayı amaçlamaktadır. Özellikle, yüzey plazmon polaritronlarına odaklanacağız ve optik sensörler alanında bazı örnek uygulamalar sunacağız.

Son yıllarda Plazmonikler hakkında daha ayrıntılı ve kapsamlı çok sayıda kitap yayınlanmıştır. Bunların arasında, okuru ilgili olmaya özendirdiğimiz şey daha önce bahsi geçen "Plazmonikler: Temelleri ve Uygulamaları "[1] veya diğer seçkin ders kitapları [2,3].

4.1.1 Yüzey Plazmon Polaritronları

Yüzey plazmon polaritronları (YPP'ler), bir dielektrik ile bir iletken arasındaki ara birimde yayılım gösteren elektromanyetik uyarılmalar olup, kaybolana kadar dik yönde çevrelendirilmiştir. Bu elektromanyetik yüzey dalgaları, elektromanyetik alanların iletkenin elektron plazmasının salınımlarına bağlanması yoluyla ortaya çıkar. Girişte belirtildiği gibi, YPP'lerin temel özellikleri sadece Maxwell denklemlerinden, metallerin dielektrik fonksiyonları ve dielektrikten ve bazı sınır koşullarından başlayarak elde edilebilir. Bu bölümde, bu teorisin temel adımlarını izleyerek YPP'lerin temel özelliklerine



ulaşıp tartışacağız.

Şekil 4.1.1. Geometrinin tanımı. Şema, hava ile bir iletken arasındaki tek bir arabirimi temsil eder. Bu, x-y düzleminde YPP yayılımını destekleyen en basit geometridir.

YPP'lerin yayılımını destekleyen en basit geometri, dielektrik bir yarım boşluk (bu durumda havada, $z > 0$) ve bir iletken ($z < 0$ için) arasında tekli bir arayüzdür (Şekil 4.1.1). Analiz yaparken, elektrik alanının $E(r, t) = E(r)e^{-i\omega t}$ bir harmonik zaman bağımlılığı varsayıyoruz ve geometriyi tek boyutlu uzamsal koordinatlarla sınırlanır. Analizimizin başlangıç noktası, 1 boyutlu örneğimizde aşağıdakilere indirgeyen Helmholtz denklemidir:

$$\frac{\partial^2 E(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon - \beta^2) E = 0 \quad (1)$$

E elektrik alanı olduğu zaman, dielektrik fonksiyonu $k_0 = \omega c$, vakumda yayılım yapan dalganın dalga vektörü olup, ilerleyen dalgaların yayılım sabiti olarak adlandırılır ve yayılma yönünde dalga vektörünün bileşenine karşılık gelir:

$\beta = k_x$. Bu denklemin özellikleri ve uygulamaları hakkında ayrıntılı bir tartışma [4] 'da bulunabilir.

Bu 1 boyutlu yapıda YPP, x-doğrultusu boyunca yüzeyde yayılmaktadır ve dikey z-yönünde yok olmalıdır. Dolayısıyla, denklemin spesifik çözümleri; Denklem (1), böyle bir dalgayı açıklayan biçim şu şekildedir:

$$E(x, y, z) = Ae^{i\beta x} e^{-k_{z,1}z} \text{ for } z > 0 \text{ and} \quad (2.1)$$

$$E(x, y, z) = Ae^{i\beta x} e^{k_{z,2}z} \text{ for } z < 0 \quad (2.2)$$

Üstel terim $e^{i\beta x}$ dalga vektörü β tarafından tanımlanan x-doğrultusu boyunca yayılımı temsil eder; $e^{-k_{z,1}z}$, z-ekseni boyunca kaybolan bileşeni tanımlarken, sırasıyla üst ve alt yarım boşluklar için iki ortamdaki arayüze dik dalga vektörünün $k_{z,i}$, ($i = 1,2$) bileşenleri olan bölümdür. Karşılık değeri,

$1/|k_z|$, arabirime dik doğrultudaki alanın kaybolan bozunma uzunluğunu tanımlar.

Denklem (1) ve Maxwell denklemlerine göre, hem elektrik alan hem de manyetik alanların tüm bileşenlerinin açık ifadesini tanımlayan bağımsız bir denklem seti elde etmek mümkündür. Böyle bir denklem sistemi, yayılmakta olan dalgaların farklı polarizasyon özelliklerine sahip iki istikrarlı çözüm seti sağlar.

Z eksenine dik olan düzlemsel ara birim ve x-ekseninde ilerleyen bir elektromanyetik mod düşünüldüğünde, böyle bir mod, sırasıyla y-doğrultusunda sadece tek bir elektrikli veya manyetik alan bileşenine sahip olup olmasına göre sırasıyla (a) enine elektrik (TE) ya da (b) enine manyetik olarak sınıflandırılabilir.

TM (veya p-polarize) modlarında yalnızca alan bileşenleri E_x , E_z ve H_y sıfırdan farklıdır ve TE (veya s-polarize) modlarında iken sadece H_x , H_z ve E_y sıfırdan farklıdır.

Sadece TM modları düşünüldüğünde, elektrik ve manyetik alanlar Şekil 4.1.1'deki her iki yarım boşlukta da hesaplanabilir. Ara birim alanlarının sürekliliğini zorlayarak iki önemli sonuç elde edilir:

$$\frac{k_{z,2}}{k_{z,1}} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (3)$$

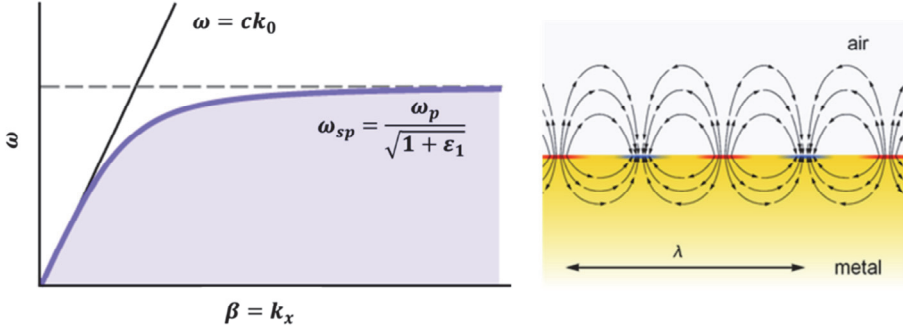
$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega)\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)}} \quad (4)$$

Denklem (2)'de kullanılan işareti dikkate alarak, Denklem (3)'e not düşülecek olursa, yüzey dalgaları $Re(\varepsilon_2) < 0$ 'dır. Eğer $Re(\varepsilon_1) > 0$, yüzey dalgaları yalnızca dielektrik geçirgenliklerinin gerçek kısmının zıt işaretleri olan malzemeler arasındaki ara birimlerde, yani bir iletken ile bir yalıtkan arasında oluşur.

Denklem (4) frekans ve uzaysal dalga sayısı arasındaki ilişkiyi temsil eden YPP'leri tanımlayan merkezi sonuçtur ve dağılma ilişkisi olarak adlandırılır. Uzamsal dalga sayısı (β), alanların bir salınışa girdiği mesafenin tersini temsil

eder, $\varepsilon_1(\omega)$ ve $\varepsilon_2(\omega)$ sırasıyla, dielektriğin ve metalin frekansa bağımlı geçirgenliği olur (bu durumda hava için $\varepsilon_1(\omega) = 1$).

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (5)$$



Şekil 4.1.2. Metal/hava ara biriminde (a) bir YPP'nin ideal dağılım ilişkisi ve metal/hava arayüzeyinde (b) yayılım gösteren bir SPP alan çizgilerinin taslağı.

Şekil 4.1.2. bir YPP'nin bir metal/hava ara yüzeyinde dağılım ilişkisini göstermektedir (Denklem (4)). Plazmon dalga boyunun daima serbest alan dalga boyundan daha küçük olduğu not edilebilir. Düşük frekanslar için, yüzey plazmonlarının optik alanları, serbest alan dalga boyuna benzer bir ölçekte mekansal olarak değişir ve delokalize edilir; yani, alanlar birçok dalga boyunda dielektrik alana uzanır. YPP'lerin sınırlı doğası, hava ve silisin ışık hatlarının sağında yer alan yüksek dalga boylarındaki dağılım eğrisinin eğriliği ile tanımlanmaktadır. Dalga boyu arttıkça, frekans şu değere yaklaşır:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_1}} \quad (6)$$

Dielektrik fonksiyonunun (Denklem 5) içine (Denklem 4) eklenmesiyle görülebileceği üzere, buna "yüzey plazmon frekansı" denir. Bu sistemde, yüzey plazmonu, metal yüzeyine sıkı sıkıya bağlı alanlar ile karakterize olup, hızla serbest alan bölgesine dönüşmektedir. Dalga vektörü β , frekansa ω_{sp} yaklaşırken ve grup hızı $v_g \rightarrow 0$ iken, sonsuzluğa gider. Bu şekilde mod, elektrostatik karakteri alır ve yüzey plazmonu olarak bilinir.

Denklem (2)'de benzer bir çözümün, TE modları için buna izin vermediğinin dikkate alınması gerekir. Bu yüzden, TE polarizasyonu için yüzey modları mevcut değildir, ancak YPP'ler yalnızca TM polarizasyonunda mevcuttur.

Yukarıdaki tartışmalar, Denklem (5) de ideal bir iletken için dielektrik fonksiyon $Im(\epsilon) = 0$ kabul edilerek yapılmıştır. Bununla birlikte, gerçek metaller hem serbest elektron hem de bağlar arası sönümden muzdarip, dolayısıyla ϵ karmaşıktır ve aynı zamanda YPP yayılım sabitidir. Dağılımlı iletken yüzeyinde yayılım gösteren YPPler, sistemin yüzey plazmon frekansında ω_{sp} halen maksimuma, sonlu dalga vektörüne yaklaşmaktadır. Bu kısıtlama hem yüzey plazmonunun dalga boyunda hem de ara yüzeye dikey mod sınırlama miktarı üzerinde bir alt sınır koyar.

Gerçek yapılarda, hareket eden YPP'ler, görünür sistemde tipik olarak 10 μm ile 100 μm arasında bir enerji zayıflatma uzunluğu (veya yayılım uzunluğu) $L = [2 Im(B)^{-1}]$ ile sönümlenmektedir. Ayrıca, bu frekanslarda ($1/|k_z|$ olarak ölçülen) dikey sınırlama, 100 nm düzeyindedir. Bu rejimde, yüzey plazmonu metal yüzeye sıkı sıkıya bağlıdır ve alan hala ışık dalga boyundan çok daha küçük bir bölgede sınırlandırılmıştır.

Saf YPP modlarının radyasyon modlarına (örneğin düzlem dalgalarına) bağlanmadığı kaydedilebilir. YPP'ler yüzeye sıkı sıkıya bağlı olduğu halde, bu yapı ile alan büyütmesi hakkında konuşmak çok mantıklı değildir. Bununla birlikte, farklı nano-modelli yapılar, aynı anda radyasyon modlarına bağlanan yüzey plazmonlarını desteklemektedir. Bu tür yapılarda bulunan optik alanlar, bir serbest dalgayla tetiklendiğinde, alan büyütmesini yerel elektrik alanının gelen elektrik alanına oranı olarak tanımlayabiliriz. Bu alan büyütme efekti, birçok optik fenomen ve uygulamalar için derin etkilere sahiptir.

4.1.2 Yüzey Plazmonları Uyarımı

Düz metal/dielektrik ara birimler üzerindeki yüzey plazmon polaritonları doğrudan ışık ışınları tarafından uyarılamaz $\beta > k_{ph} \sin(\theta)$, burada θ çarpma fotonunun gelen açısı ve k_{ph} momentum iken, toplam momentum yatay

geliş durumunda bile korunamaz. Bununla birlikte, bir metal/dielektrik ara biriminde gelen ışın ile YPP arasında bir faz uyumu sağlamak için farklı teknikler kullanılabilir.

En yaygın yöntemlerden ikisi sırasıyla Şekil 4.1.3.a ve Şekil 4.1.3.b'de gösterilen

- i) prizma bağlaşımı ve
- ii) nano ızgaralar veya oluklu yüzeylerdir.

Birinci durumda, ϵ_p dielektrik sabitli bir prizma, diğer tarafta hava bulunan ince metal bir filmle birleştirilir. Bu konfigürasyonda, metal katman prizma ile hava arasında (daha düşük kırılma indeksi ile) sıkıştırılır. Çarpıcı fotonlar, prizma ile metal arasındaki ara birimde yansıtılırken, düzlemsel bir momentuma $k_x = k_{ph} \sqrt{\epsilon_p} \sin(\theta)$ sahiptir. Metal yeterince ince ise, düzlem içi momentum metal ve alt indeks dielektrik ortam (bu durumda hava) arasındaki arka ara birimde YPP'leri uyarmak için yeterli olabilir.

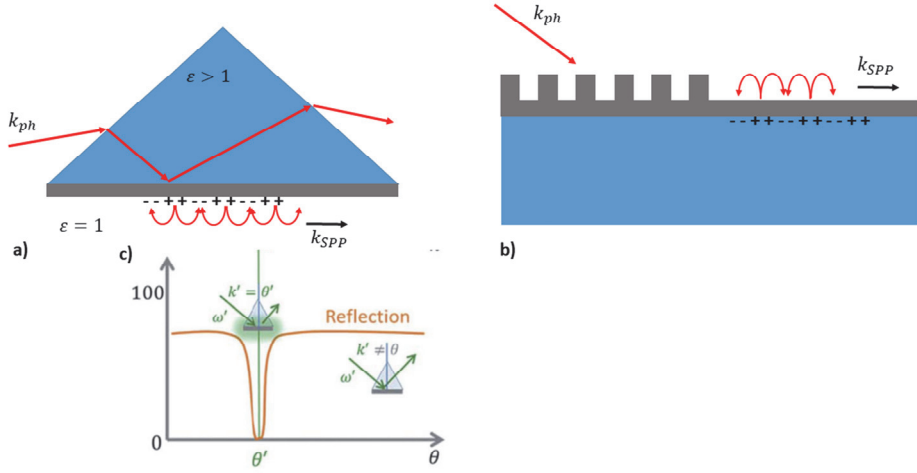
Çarpıcı fotonlar ve β arasındaki dalga vektöründeki uyumsuzluğun k_x , metal yüzeyi deliklerden oluşan sıg bir ızgarayla desen oluşturarak veya kafes sabiti a oluklarla üstesinden gelinebilir. Kafes sabitinin boyutları, gelen ışının dalga boyuna benzer olmalıdır, böylece optik aralıkta nano ızgaralar kullanılabilir $a < 1 \mu m$. Şekil 4.1.3.b'de tasvir edilen basit tek boyutlu kafese göre, faz uyumu şu durumlarda gerçekleşir:

$$\beta = k_{ph} \sin \theta \pm \nu g \quad (7)$$

θ gelen açı, $g = 2\pi a$ kafesin karşılıklı vektörüken, bu durumda $\nu = (1, 2, 3 \dots)$ olur. Denklem (7), ızgaradan gelen ışığın kırılması nedeniyle tamamlanabilir ki bu da düzlem-içi dalga vektörünü kırınım düzenine bağlı olarak faktör arttırır.

Tipik olarak, YPP uyarımı, yansıyan ışın yoğunluğunda en az düzeyde kendini gösterir. Şekil 4.1.3.c, bir metal ızgarayı, bir dış ışınla, gelen açının bir fonksiyonu olarak aydınlatarak ölçülen ışık yansımasını göstermektedir. YPP ve gelen fotonların arasındaki faz uyumu sağlandığında, yansıyan ışık şiddetle

azaltılır.



Şekil 4.1.3 Yüzey plazmon polariton birleştiricilerinin şematik diyagramları: (a) metal kaplı prizma birleştirici, prizma-metal ara birimindeki toplam iç yansımayı kullanarak YPP'yi uyarabilir; (b) Metalik ızgaralı yapılar YPP'yi birkaç sıra ışık kırınımı ile uyarabilir.

4.1.3 Kimyasal ve Biyolojik Algılama İçin Yüzey Plazmaları

Bir YPP bir metal/dielektrik ara birim üzerinde çarpan bir optik ışınla uyarıldığında, serbest gelen dalga bir YPP moduna çevrilir. Bu iki ana sonucu gösterir:

- Yüzeye dikey olarak yayılan gelen ışın, yüzey boyunca yayılım gösteren yatay bir yüzey dalgasında kırılabilir;
- Yüzeye yakın optik alan yoğunluğu çok daha yoğun hale gelir ve yüzlerce veya binlerce zamana kadar yerel alan büyütmelerine neden olur. Böyle bir alan büyütme etkisi floresan, Raman saçılması ve kızılötesi absorpsiyon gibi çeşitli optik süreçleri etkileyerek plazmonu artırılmış floresan (PAF) [5], yüzey artışlı Raman saçılması (YGRS) [6] ve yüzey artışlı kızılötesi absorpsiyon spektroskopisi (YAKAS) [7] ile sonuçlanır.

Plazmonik yapıların kendine özgü özellikleri, yüksek hassasiyetli kimyasal ve biyo-sensörler geliştirmek için kullanılabilir [8-10]. Yukarıda bahsedilen mevcut algılama teknolojileri arasında, plazmonik tabanlı refraktometrik sensörler, en basit plazmonik algılama sistemlerinden [9] biri sayılabilir. Bir prizma

bağlaşımına dayanan böyle bir sensörün tipik bir şeması Şekil 4.1.4'te gösteril-gösterilmektedir.

Prizmanın bir yüzeyi, genellikle 20-50 nm Altın veya Gümüş, ince metal bir film ile kaplanır. Bu konfigürasyonda metal, toplam momentumun muhafaza edilmesini sağlayan YPR açısı olarak adlandırılan YPP uyarılmış olduğundaki spesifik bir açı hariç oldukça yansıtıcıdır. Metal yüzeyi tipik olarak belirli bir molekölü (analit) tespit etmeyi amaçlayan bazı elementlerle (ligandlar) işlenir.

Moleküller metal yüzeyindeki ligandlara bağlandığında, ω_{sp} çevreleyen ortamın dielektrik fonksiyonuna güçlü bir şekilde bağlı olduğu için YPP rezonans frekansı karıştırılır ve yüzeydeki değişiklikler spektral özelliklerde bir kaymaya neden olur. Bu nedenle, YPP bandı, sulu çözeltilerden çok moleküllerin daha yüksek kırılma indisi nedeniyle kızıl kayma yaparak bir algılayıcı olarak işlev görür [11]. Böyle bir sensör performansı, birimleri nm RIU başına ifade edilen

kırılma indisi duyarlılığı parametresi $S = \frac{\Delta\lambda_p}{\Delta n}$ aracılığıyla değerlendirilebilir.

Bu parametre, $\Delta\lambda_p$, çevreleyen ortamın kırılma indisindeki üniter bir değişim için plazmon frekansının kaymasını değerlendirir.

Benzer plazmonik bazlı refraktometrik sensörler, düz metal filmin ve prizmanın ızgaralar, nanosfer dizileri, nano-disk dizileri ve nano-delikli diziler gibi geniş alanlı bir periyodik nano-dizi paterni ile değiştirilmesiyle üretilebilir. Özellikle, plazmonik nano-delik dizileri, antikor-ligand kinetiklerinin gerçek zamanlı ölçümleri için mikroakışkan sistemlere [12] entegrasyonu için özellikle uygundur. Örneğin, son çalışmalar, 1520 nm/RIU'luk bir kırılma indisi hassasiyetine sahip, yüksek performanslı bir mikroakışkan nano-delikli dizi sergilemiştir.

4.1.4 Plazmonik Fotodetektörler

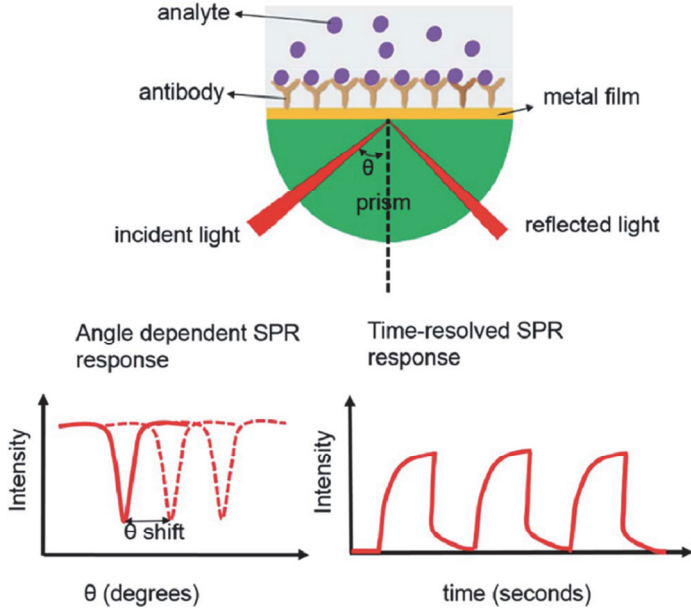
Plazmoniklerin bir başka etkin uygulaması, görünen ve kızıl ötesi (IR) ışık için olan fotodetektörlerin alanındadır [13].

Bir plazmonik fotodetektör, foton algılama sürecinde yüzey plazmonlarını içeren ışığı algılayabilen bir cihazdır. Böyle bir dedektör, tipik olarak, yüzey plazmonlarını destekleyen bir metalik yapı ile standart bir foton algılama yapısını birleştirir. Silisyum p-n birleşimi, en çok kullanılan foton algılama yapısından biri olarak kabul edilebilir. 3 ana basamaktan oluşan elektron-delik çiftleri (EDÇ) mekanizması yoluyla ışığı algılar:

- i) yarıiletken oluşturan elektron-delik çiftlerinde optik absorpsiyon,
- ii) EDC'lerin ayrılması ve ters polarize edilmiş bağlantı boyunca nakli

iii) cihazla temas noktalarında fotojenleşmiş taşıyıcıların toplanması.

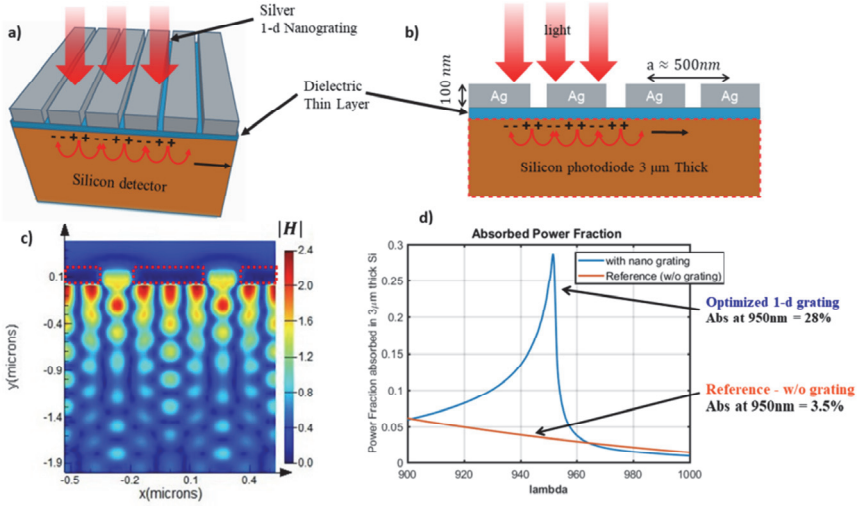
Böyle bir yapının, iyi yapılandırılmış silisyum imalat teknolojisi nedeniyle performans, maliyet ve güvenilirlik açısından sayısız avantajı vardır. Bununla birlikte, Silisyum, kendi bant aralığına (1.1 eV) yakın optik dalga boyundaki zayıf emici bir materyal olduğundan bazı içsel limitlere sahiptir. Yakın IR aralığındaki (900-1100 nm'lik) fotonlar, ince silisyum dedektörlere absorbe edilmeden ve algılanmadan gönderilir.



Şekil 4.1.4 Prizma bağlaşım konfigürasyonuna dayanan bir plazmonik algılama sistemi için şema. Gelen ışığın metal film tarafından yansımısı, YSP emilimine bağlı olarak koyu bir çizgi gösterir. Bu plazmonik algılama sistemi, analitlerin bağlanması üzerine açıyla çözülen yanıtları ölçebilir. [10] 'dan yeniden üretilmiştir.

Yarı iletken fotodetektöre bağlı metal nanogratlar, hafif metal etkileşimleri ile kolaylaştırılan YPP'lerin uyarılması yoluyla optik absorpsiyonu arttırma potansiyeline sahiptir. YPP'ler, bir metal/dielektrik yüzeyde kaybolur ve yüksek

sınırlı EM alanına sahiptir. YPP dedektörün aktif bölgesine yeterince yakın olduğunda, ışığın soğurulmasında bir artışa yol açan yarı iletken bir dalga boyu bölgesinde etkili bir ışık sınırlaması elde edilir. Böyle bir etki, IR'ye duyarlı fotodetektörlerin [13] yanı sıra fotovoltaik uygulamalar [14] için de yaygın bir şekilde kullanılmıştır.



Şekil 4.1.5. YSP'leri destekleyen silisyum dedektörü ve nano ızgaraya dayalı bir plazmonik fotodetektöre ilişkin şema: 3 boyutlu taslak (a) ve kesit (b). Sistem 950 nm'lik düzlemsel bir dalga ile aydınlatıldığı zaman dedektör yüzeyindeki manyetik alanın büyüklüğü, c)'de bildirilmiştir, giren ışık dalga uzunluğunun bir fonksiyonu olarak dedektörde absorbe edilen optik gücün fraksiyonu, d)'de anlatılmıştır.

Olası bir plazmonik fotodetektör yapısı Şekil 4.1.5'de gösterilmektedir; burada 1 boyutlu (1D) metal ızgaralar, ince bir dielektrik film ile pasifleştirilen ince bir Silisyum fotodetektörün üzerine yerleştirilir. Böyle bir yapı, üst yüzeyden aydınlatılmak üzere tasarlanmıştır. Bu özel dedektör, 950 nm dalga boylu NIR ışığının emilimini arttırmak için optimize edilmiştir. Dedektör kalınlığı yalnızca 3 μm 'dir, bu da orijinal (plazmonik yapılar olmadan) dalga boyundaki fotonların %4'ünü absorbe eder. Iızgara kafes sabiti uygun şekilde ayarlandığında, gelen ışık ışını ızgarayı geçmekte ve alttaki metal/dielektrik yüzeyindeki YPP'yi uyarmaktadır.

Dedektöre dik olarak serbest dalga halinde giden ve başlangıçta zayıf emici silisyumdan geçerek gelen fotonlar, artık, dedektör kalınlığından daha uzun olan dedektör yüzeyi boyunca ilerleyen bir YSP'ye dönüştürülür ve böylece emilim olasılığı artar.

Dedektör yüzeyindeki alan büyütmesi, 10dan 100 kata kadar olan değerlere erişebilir ve bu da foto-üretim akımının orantısal olarak artmasına neden olur. Bu etki, manyetik alan büyüklüğünün rapor edildiği Şekil 4.1.5c'de açıkça görülmektedir. Bu şekilde, dedektör yüzeyinin yakınında bulunan EM alan büyütmesi ve metal/yarı iletken yüzeydeki YPP'lerin periyodik davranışı açıkça görülebilir.

Şekil 4.1.5.d, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak kalın silisyumdan emilen enerjinin toplam fraksiyonunu bildirmektedir. Absorpsiyonun 950 μm 'de zirve yaptığını belirtmek gerekir ki burada fotonların %28'i referans yapısına göre 8 kat artırılmış ve sadece 3 μm kalınlıkta silisyumda emilir, (aynı antirefleksif kaplama ile birlikte ancak metal ızgara olmadan). Fotodeksiyon sürecinde YPP'lerden istifade eden diğer farklı yapılar son yıllarda incelenmiştir. YPP'lerin katılımı, daha fazla işlevselliği ve gelişmiş performansı olan dedektörlere yol açmıştır. YPP dedektörü mimarileri, YPP'leri destekleyen metalik yapıların çeşitliliği ve mevcut algılama şemaları ve malzemelerin çeşitliliği nedeniyle oldukça fazladır. Plazmonik fotodetektörler üzerine ayrıntılı bir inceleme P. Berini tarafından [13]'te bildirilmektedir.

Kaynakça

- [1] Maier, Stefan Alexander, "Plasmonics: fundamentals and applications", Springer Science & Business Media, 2007.
- [2] "Modern Plasmonics", Edited by N. V. Richardson and Stephen Holloway, Handbook of Surface Science, North-Holland, 2014.
- [3] Sarid, Dror, and William Challener, "Modern introduction to surface plasmons: theory, Mathematica modeling, and applications". Cambridge University Press, 2010.
- [4] Yariv, Amnon, "Optical Electronics in Modern Communications", Oxford Univeristy Press, Oxford, UK, fifth edition edition, (1997).
- [5] Russell, K. J., Liu, T-L., Cui, S. & Hu, E. L. Nature Photon. 6, 459–462 (2012).
- [6] Fan, M., Andrade, G. F. S. & Brolo, A. G. Anal. Chim. Acta 693, 7–25 (2011)
- [7] Osawa, Masatoshi, et al. "Surface enhanced infrared absorption spectroscopy." Analytical sciences 7. Supple (1991): 503-506.
- [8] Anker, Jeffrey N., et al. "Biosensing with plasmonic nanosensors." Nature materials 7.6 (2008): 442-453.
- [9] Brolo, Alexandre G. "Plasmonics for future biosensors." Nature Photonics 6.11 (2012): 709-713.
- [10] Li, Ming, Scott K. Cushing, and Nianqiang Wu. "Plasmon-enhanced optical sensors: a review." Analyst 140.2 (2015): 386-406.
- [11] Mayer, Kathryn M., and Jason H. Hafner. "Localized surface plasmon resonance sensors." Chemical reviews 111.6 (2011): 3828-3857.
- [12] Pang, Lin, et al. "Spectral sensitivity of two-dimensional nanohole array surface plasmon polariton resonance sensor." Applied Physics Letters 91.12 (2007): 123112.

[13] Berini, Pierre. "Surface plasmon photodetectors and their applications." Laser & Photonics Reviews 8.2 (2014): 197-220.

[14] Atwater, Harry A., and Albert Polman. "Plasmonics for improved photovoltaic devices." Nature materials 9.3 (2010): 205-213.

4.2 ELEKTRONİK UYGULAMALARI

Meltem BALABAN

mltm.blbn@gmail.com

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

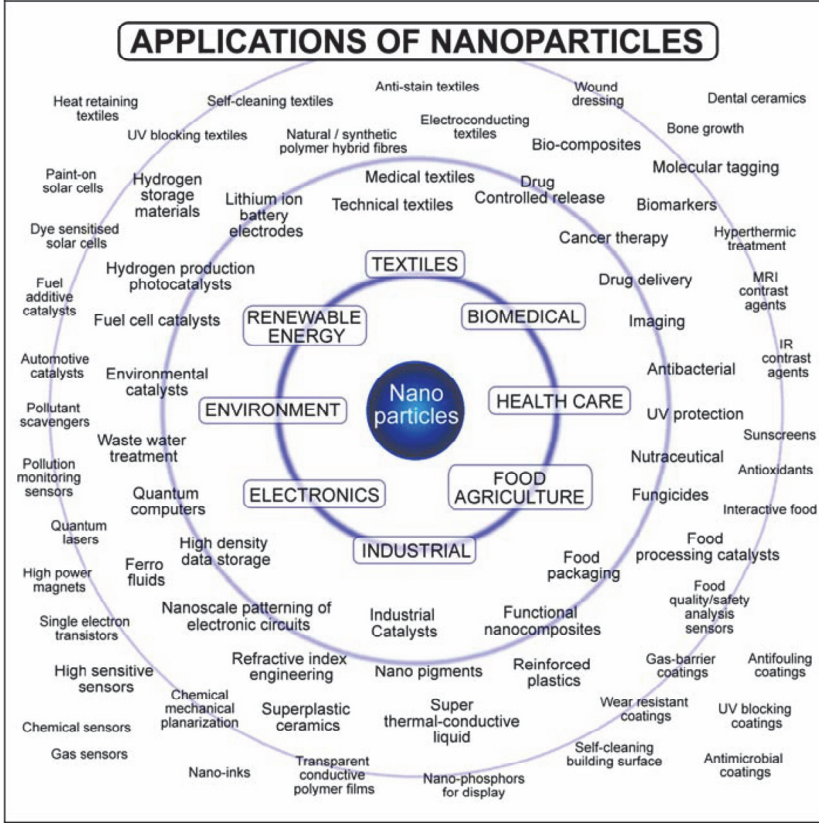
GİRİŞ

Bu bölümün hazırlığı, güncel ve geleceğe yönelik bilimsel, endüstriyel ve “yol haritası” niteliğindeki bakış açıları üzerinde kapsamlı bir kaynak araştırması ve derleme süreci gerektirmiştir.

“Nanoteknolojinin elektronik uygulamaları”, “nanoelektronik uygulamaları” ile eş anlamlı olarak değerlendirilmelidir. Dolayısıyla bu bölüm de buna uygun şekilde organize edilmiştir ve nanoelektronik’in temel kavramlarına giriş ile başlamaktadır. Nanoelektronik aslında nanomalzemeler ve/veya nanoölçekte nanoüretim teknikleri kullanılarak üretilen yeni nanoelektronik cihazlar için bir “ön gereklilik” olarak düşünülmelidir. Bu gelişmelerin neticesinde elde edilecek temel kompakt “nanoteknoloji kullanan nanoelektronik cihazlarının” başında “nanobilgisayarlar” (bir varyasyonu da quantum bilgisayarıdır) olduğu artık yaygın olarak kabul edilen bir gerçektir. Dolayısıyla bu bölümde, nanoelektronik’e kısa bir girişin ardından nanobilgisayar kavramına yer verilmiştir. Ardından sırasıyla mevcut nanoelektronik çalışmaları/uygulamaları açıklanmıştır. Bu bölümde, nanoelektronik gelişim alanları ayrı bir kısımda sunulmuştur. Nanoelektronik, kendine özgü araştırmaların yürütüldüğü başlı başına yeni bir alan olduğu için farklı kısımlarda bahsedilen çalışmaların büyük bölümü, nanoelektronik’in de gelişim alanlarını oluşturmaktadır. Bölüm, bir nanoelektronik yol haritası raporunun da yer aldığı sonuç kısmıyla son ermektedir.

Şekil 4.2.1 elektronik’in, nanoparçacıkların ana uygulama alanlarından biri olduğunu açıkça göstermektedir. Nanosensörler, nanotransistörler, nanobilgisayarlar, nano ölçekli (1-100 nm uzunlukta) entegre devreler (IC) ve

nano ölçekli/nanoteknoloji ürünü veri depolama çalışmaları, nanoteknolojinin Şekil 4.2.1 de yer verilen dikkat çekici alt bileşenlerinden bazılarıdır.



Şekil 4.2.1 Nanoparçacık Uygulamaları (Resim Kaynağı: "Commercial scale production of inorganic nanoparticles"[2])

4.2.1 Nanoelektronik

Nanoelektronik, elektronikte ve elektronik bileşenlerde nanoteknolojinin uygulanmasına dayanır. Günümüzde elektroniğin yapı taşlarının transistörler, sensörler ve bellekler olduğunu söyleyebiliriz. Nanoelektronik genellikle elektronik bileşenler alanını anımsatır ancak özellikle transistörlere dikkat edilmelidir.

Transistör, akım veya gerilimi kontrol eden ve elektronik sinyaller oluşturan bir cihazdır. Transistörler, akım taşıma kapasitesine sahip yarı iletken malzeme katmanlarından oluşur. Modern entegre devrelerde (IC) biri elektron, diğeri ise elektron boşlukları içeren bir çift transistörün kullanıldığı bütünleyici metal oksit yarı iletken (CMOS) adındaki bir teknik kullanılır. CMOS'ta kullanılan yarı iletken madde silikondur. Ancak silikon içerisinde elektron boşluğu mobilitesi ile yüksek sıcaklıklardaki ve ışık iletimindeki performans son derece düşüktür.

MEMS, Mikro Elektro Mekanik Sistemler'in kısaltmasıdır. Günümüzde MEMS, mikro üretim teknolojisi kullanılarak üretilen ve bir silikon substrat üzerine entegre edilen insan yapımı mekanik elemanlar, sensörler, aktuatörler ve elektronik bileşenlerden oluşmaktadır. MEMS sözcüğü genellikle silikon teknolojisi ya da kimyasal veya mekanik geleneksel hassas mühendislik ile üretilmiş minyatür cihazlar için kullanılmaktadır.

Grafen transistörler silikonun kısıtlamalarının üstesinden gelebilir ve esnek elektronik bileşenlerin önünü açabilir. Grafen, elektronların son derece yüksek hızlarda hareket etmesini sağlar. Grafen transistörlerden oluşan entegre devreler (ilk olarak IBM tarafından üretilmiştir [10]) bir silikon karbür plaka üzerine inşa edilmiştir ve grafenden yapılmış alan etkili transistörlerden (FET) oluşmaktadır.

NEMS, Nano Elektro Mekanik Sistemler'in kısaltmasıdır. NEMS, bileşenlerin minyatür hale getirilmesi sürecini atom ve molekül sınırlarına taşımaktadır. NEMS, uzunlukları 1 ila 100 nm ölçeğinde olan fonksiyonel birimlerden oluşmuş insan yapımı cihazlardır. Bazı NEMS'ler nanometre ölçeğindeki bileşenlerin hareketiyle çalışır. NEMS'in "grafen ve ötesi teknolojiler", geleneksel ve geleneksel olmayan mühendislik çalışmalarına dayalı nanocihazlar için kullanıldığı söylenebilir.

ASIC, Uygulamaya Özgü Entegre Devreler anlamına gelir. Bunlar, belirli bir kullanıma ya da uygulamaya özel olarak tasarlanan standart dışı entegre devrelerdir. Genellikle bir ASIC, tek bir entegre devre üzerinde gerekli olan elektroniklerin çok büyük bir bölümünü içerebilir. ASIC, tek bir yonga üzerinde çok sayıda devre elemanının yerleştirilmesini sağlar. Devreler, patentli yongalar kullanılarak bir araya getirildiyse kart alanı gereklidir.

Nanoelektronik alanı, bileşenlerin minyatür hale getirilmesi sürecini atom ve molekül sınırlarına taşımaktadır. Bu kadar küçük bir ölçekte tek bir nanoelektronik sistem üzerine milyarlarca cihaz entegre edilebilir. Nanoelektronik, inanılmaz büyük bir hızla gelişerek mevcut teknolojilerin yerini

almaktadır çünkü nanoelektronik fonksiyonel bileşenlerin mevcut adayları, gelecekte geleneksel transistörlerden son derece farklıdır.

Litografi, Nanoteknoloji 1 kitabında Bölüm 2.8'de anlatılmıştır. Fotolitografi, mikroelektronik üretiminde en çok kullanılan tekniktir. Özellikle entegre devrelerin seri üretiminde kullanılmaktadır. Bir maske üzerindeki geometrik şekillerin bir silikon tabakanın yüzeyine aktarılması işlemidir. Nanolitografi ise nanoelektronik üretiminde kullanılan bir tekniktir. Nanolitografi, entegre devreler (nano ölçekli nanodevreler) ile NEMS üretimi ve nano teknoloji araştırmaları sonucunda geliştirilen çok sayıdaki diğer multidisipliner uygulama için kullanılabilir. X ışını litografisi ve nano baskı litografisi, bellek devreleri ile diğer nano ölçekli devre elemanlarının üretimi için kullanılan ve gelecek vaadeden iki nanolitografi tekniğidir.

Nanoelektronik (10 nm ölçeğindeki bileşenlerle üretilmiş devreler) litografi tabanlı entegre devrelerin yerine geçebilir. Nanoölçekli transistörlerin boyutları 100 nanometreden azdır. Bu transistörler o kadar küçüktür ki kuantum mekanik özelliklerini ve atomlar arası tasarımlarının bilinmesi için özelleştirilmiş çalışmalar yürütülmesi gereklidir. Sonuç olarak, transistörler nanometre ölçeğindedir ve nanoteknoloji yöntemleri ile tasarlanmışlardır. Tasarımları da geleneksel transistörlerden çok farklıdır ve tek boyutlu nanotüpler/nanoteller ve hibrit/ileri moleküler elektronik bileşenler ile birlikte değerlendirilmektedirler.

Nanoteknoloji alanı, minyatürleştirmeye, yani boyutların küçültülmesine odaklanır. Nanoelektronik, özellikle de nanotransistörler, en iyi uygulama alanlarındadır. Transistörlerin boyutlarının küçültülmesinde ve yonga başına transistör sayısının artırılmasında inanılmaz bir teknolojik ilerleme kaydedilmiştir. Yonga tasarımcıları yonga başına daha fazla sayıda transistör kullanarak çok daha karmaşık entegre devreler geliştirebilmektedir. Bu gelişmeler toplumda çok büyük dönüşümlere yol açmıştır ve mevcut saf mekanik yapılar ile teknolojiler üzerinde kısa vadede evrim, uzun vadede ise devrim yaratma potansiyeline sahiptir. Bu konunun en önemli endüstriyel sonuçları otomotiv sektöründe karşımıza çıkmaktadır. Hepimiz geçmişte tamamen mekanik olan otomobillerin günümüzde artık elektronik özellikleriyle değer kazandığına tanıklık ediyoruz (motor bilgisayarı, hava yastıkları, kayma önleyici fren sistemi vb.).

Nanoelektronik'in mevcut uygulama alanları, elektronik cihazlardaki ekranların geliştirilmesi (ağırlık ve kalınlığı azaltırken güç tüketiminin de en aza

indirilmesi), bellek yongalarının yoğunluğunun artırılması ve son derece küçük nanobilgisayarlar üretilebilmesi için entegre devrelerde kullanılan transistörlerin küçültülmesi olarak özetlenebilir.

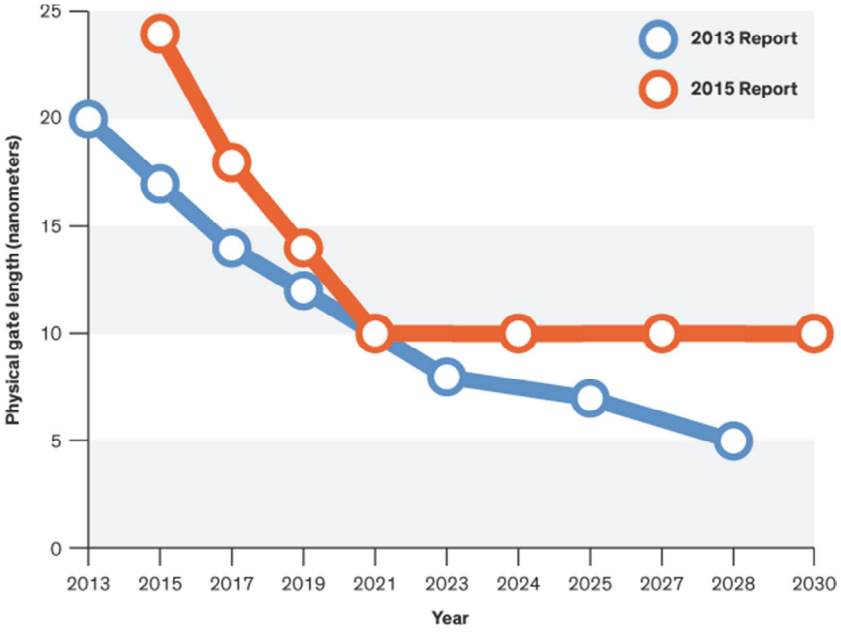
Gelişmekte olan bazı nanoelektronik uygulamaları:

- Esnek elektronik alanında kullanılan ve plastik levhalar üzerinde biriktirilen kadmiyum selenür nano kristallerinden oluşan *esnek elektronik devreler*,
- Pikselleri aydınlatmak için elektronları yönlendiren karbon nanotüplerin kullanıldığı, hafif ve milimetrik kalınlığa sahip *nanoyayumlu ekran panelleri*,
- Mevcut ekranlardan daha ince ve daha esnek olmasını sağlayacak nanotellerden yapılmış elektrotların kullanılması,
- Mevcut ekranlarda kullanılan floresan noktalar yerine kuantum noktaların kullanıldığı ekranlar. Üretimleri, mevcut ekranlardan daha kolaydır ve daha az enerji tüketirler.

Nanotransistörler

Dünyanın her yerinden Bilgisayar Mühendisliği, Bilgisayar Bilimleri ve Elektronik Mühendisliği lisans öğrencileri Gordon Moore'ı (Intel'in kurucularından) ve Moore Yasası'nı bilirler. Bu yasa basitçe bilgisayar işlemcilerinin hızlarının her iki yılda bir iki katına çıkacağını öne sürer. Uygulamada ise geçtiğimiz yıllarda işlemci hızları ilgi odağı olmaktan çıktı ve CPU (Merkezi İşlemci Birimi) içerisindeki transistörlerin sayısı birkaç milyona kadar yükseldi. Moore yasası, işlemci hızından ziyade transistörler için geçerli olmaya başladı. Dolayısıyla, bu yasayı CPU üzerindeki transistör sayısının iki yılda bir iki katına çıkacağı şeklinde yeniden yorumlayabiliriz. Nanotransistörler neredeyse atomik parçacık kadar küçük olduğu için CPU verimliliğini belirlemek için hız ve transistör sayısı da yeterli olmayacaktır. Yüksek hızlı bir CPU'nun oluşturduğu ısıyı dağıtmak halihazırda çok zorlaşmıştır. CPU içerisine daha çok transistör yerleştirildikçe dağıtılması gereken güç yoğunluğu da bir o kadar artmaktadır.

Nanotransistörler, nano ölçekli transistörlerdir. Şekil 4.2.2'de yıllar içerisinde transistörlerin fiziksel kapı uzunluğunun uluslararası yol haritası verilmiştir ve nano ölçekli transistörlerin boyutlarındaki yönelim gösterilmiştir.



Şekil 4.2.2 Yıllara göre transistörlerin fiziksel kapı uzunlukları, ITRS 2.0 Official Publication, İllüstrasyon:Erik Vrielink, Kaynak:IEEE Spectrum)

Elektronik Nanosensörler

Elektronik bir sensör, fiziksel girdileri algılayan ve sinyal işleme sonucunda bir ekran üzerinde ya da elektronik formda çıktı oluşturan bir bileşendir. Elektronik nanosensörler nano ölçekte üretilir. Elektronik sensörler, transistör yapısından (FET nanosensör vb.) temel alır. Bu bölümde açıklanan elektronik nanosensörlerin iki ana uygulama sektörü sağlık hizmetleri ve otomotivdir.

Otomotiv alanında kullanılan sensörler eylemsizlik ve hareket sensörleri (seviye, tork, çevre, basınç, hareket ve konum sensörleri), sürücü destek sensörleri (lazer, radar, görüntü, ultrasonik sensörler) ve çevre izleme sensörleri (sıcaklık, yağmur, nem, gaz, partikül madde sensörleri) olarak sayılabilir.

Tıp alanında kullanılan sensörler ise implant edilebilir sensörler (biyonik göz, kulak için koklear implant veya işitsel beyin sapı implantları, ortopedideki elektriksel kemik büyümesi stimülatörleri, kalp pili, yapay kalp veya kalp kapakçıkları, kardiyak ventriküler destek cihazı, sinir sistemi/beyin için nörostimülatörler), giyilebilir sensörler ve diğer tıbbi sensörler olarak kategorize edilebilir. Giyilebilir sensörler, işitme cihazı veya gözlüklere takılabilir, bilekte

(bant veya saat) ya da vücutta (şapka, çorap veya ayakkabı) taşınabilir veya boyuna asılabilir. Nesnelerin İnterneti (IoT) daha çok önem kazandıkça ve devre küçültme, düşük enerjili mikrokontrolör, ön uç amplifikasyon ve kablosuz veri aktarımı geliştikçe bu sensörlerin sağlık hizmetlerindeki kullanımının artması beklenmektedir.

Yukarıda bahsedilen sensör tiplerinin çoğu tüketici elektronikleri, savunma ve enerji sanayileri gibi pek çok diğer sektörde de kullanılabilir.

Otonom-sürücüsüz araçlardaki ana sensör tipleri görüntüleme cihazları (kamera, kızılötesi sensör, ışık algılama ve mesafe belirleme sensörleri), kısa ve uzun menzilli radar sensörleri, lazer ve ultrasonik sensörlerdir.

4.2.2 Nanobilgisayarlar

Nanobilgisayarlar, kendisinden önce mini ve mikro bilgisayarlardan çok daha küçük olan ve nanoteknoloji ile üretilmiş nano ölçekli bileşenlerden oluşan bilgisayarlardır. Bir nanobilgisayarın tamamı mikroskopik boyutlarda olabilir. Bir nanobilgisayarın parçaları nano ölçekte ve her biri birkaç nanometre büyüklüğündedir.

Dünyanın her yerinden Bilgisayar Mühendisliği ve Bilgisayar Bilimleri lisans öğrencilerine bilgisayar tasarımında Von Neumann kavramı ve mimarisi öğretilmiştir. Bilgisayarın Von Neumann mimarisi üç ana bileşenden oluşur: merkezi işlem birimi (CPU-şu anda bir mikroişlemci), bellek ve giriş/çıkış (I/O) arabirimleri. Bu bileşenleri birbirine bağlamanın birkaç yolu vardır. Bu bileşenler, veri yolu olarak bilinen bir dizi sinyal hattı ile birbirine bağlanır. Bir nanobilgisayarda bileşenler nanoteknoloji kullanılarak nano ölçekte üretilecek ve veri yolları da nano teller ya da kuantum bilgisayarı özelinde kuantum veri yolları ile yer değiştirebilecektir.

Nanobilgisayarların şu şekilde çalışması gerekir: Günümüz işlemcilerinin kullanıldığı konvansiyonel bilgisayarların yerini, nano işlemciler kullanan nanobilgisayarlar alacaktır. Bu nano işlemciler, konvansiyonel bilgisayarlara kıyasla çok daha yüksek performans ve hız sunacaktır. Araştırmacılar, nanolitografik yöntemler kullanarak daha iyi nano işlemciler tasarlamaya yönelik çalışmalar yapmaktadır. Ayrıca konvansiyonel işlemcilerdeki CMOS bileşenlerini nanotellerle değiştirmek üzerine de çalışmalar yürütülmektedir. Nanobilgisayarlarla birlikte FET'lerin yerine karbon nanotüpler kullanılabilir.

Günümüzde bilinen, ticari olarak tüketiciye sunulmuş nanobilgisayarlar mevcut değildir. Bu bilgisayarlar yalnızca özelleştirilmiş moleküler üretim teknikleriyle yapılabilir (moleküler üretici ve moleküler birleştirici bu teknikler üzerine yapılan yeni çalışmalara örnek olarak verilebilir). Bu kitap kapsamında moleküler üretim tekniklerine yer verilmemiştir.

Nanobilgisayarlar elektronik, mekanik, kimyasal/biyokimyasal teknolojiler veya kuantum teknolojileri kullanılarak üretilir ancak bunlar arasında en hızlısı elektronik nanobilgisayarlardır. Elektronik nanobilgisayarlar, mevcut mikro bilgisayarlara benzer şekilde çalışır. Bu ikisi arasındaki en büyük fark fiziksel ölçekleridir. Kimyasal/biyokimyasal nanobilgisayarlar bilgi depolama ve işlemeyi kimyasal yapılar ve etkileşimler üzerinden gerçekleştirecektir. Doğada halihazırda biyokimyasal nanobilgisayarlar bulunmaktadır (ağaçlar veya antikorlar gibi) ancak bunları programlayamayız. Bir kimyasal nanobilgisayar geliştirebilmek için mühendislerin, atomlara veya moleküllere kontrol edilebilir hesaplama ve veri depolama görevleri yaptırmanın bir yolunu bulması gerekmektedir. Bu aşamada bir kimyasal nanobilgisayarın gelişimini, genetik mühendisliğinin süreçlerine benzetebiliriz. Genetik mühendislerinin, DNA'nın (genetik bilgiyi taşıyan deoksiribonükleik asit taşıyıcısı) bir organizmayı değiştirmesi için bir yöntem geliştirmesi gerekmektedir. Bilgisayar mühendislerinin ise bir kimyasal nanobilgisayar geliştirebilmek için atomlara veya moleküllere kontrol edilebilir hesaplamalar ve veri depolama görevleri yaptırabilmesi gereklidir. Mekanik nanobilgisayarlar ise bilgiyi kodlamak için elektronik bileşenler yerine nano dişliler (nano ölçekli dişliler) kullanacaktır. Kuantum bilgisayarları ise veriyi atomik kuantum durumlarında (veya bir çeşit açısal momentum olan kuantum spini içerisinde) depolayacaktır. Teorik olarak bir atom içerisindeki elektronun enerji durumu buna örnek olabilir. Elektron enerji durumlarını tahmin ve kontrol etmek zordur, dolayısıyla şu anda kuantum teknolojisi bir kararsızlık sorunuyla karşı karşıyadır.

Yarı iletken transistörler yaklaşık 50 nm'nin altında iyi işlev gösteremediği için nanobilgisayarların bu transistörlerden yapılması pek muhtemel değildir. Transistörleri 100 nm'den küçük olduğu için şu anda nanolitografi ile üretilen yongalar "nanoteknoloji" ürünü olarak kabul edilebilir. Ancak nanolitografi işlemi üstün hassasiyete sahip gerçek nanobilgisayarları üretme kapasitesine sahip olmayabilir. Nanoteknoloji, birim hacim başına maddenin atomik yapısının izin verdiği kadar fazla transistör içeren nanobilgisayarlar üretilmesini mümkün kılacaktır. Bu bilgisayarlar çok daha verimli olacak, çok daha az atık

ısı oluşturacak ve üçüncü boyuta transistör elemanları “yığılmasını” sağlayacak-sağlayacaktır. Nanobilgisayarlar, yapılarındaki her bir atomun işlem elemanı olarak kullanılabilceğı bir yapıda üretileceklerdir.

Nanobilgisayarlar, üstün süper hesaplama görevlerinin yanı sıra “devasa verilerin” (yüksek hacimli yapılandırılmış veya yapılandırılmamış veriler) ve yapay zekanın yüksek performanslı yönetimi konusunda da çok büyük rol oynayacaktır. Enerji, ulaşım, üretim, tıp, yüksek başarılı hesaplama, iletişim, eğitim, finans, kamu yönetimi ve sosyal ağlar da dahil olmak üzere her alanda toplanan verilerdeki devasa artış, nanobilgisayarların gelecekteki tüm teknik, idari ve sosyal içerik yönetimlerinde hayati bir rol oynayacağına işaret etmektedir.

Bilgisayar Belleğinde Nanoteknoloji Kullanımı

Bilgisayarlarda uzun vadeli bellek olarak kullanılan sabit diskler, parçaları sabit olan katı hal belleklere kıyasla çok daha fazla güç tüketir ve arıza ihtimalleri daha yüksektir. Bu sebeple tablet gibi daha küçük bilgisayarlarda katı hal bellekler büyük bir popülerlik kazanmıştır. Katı hal bilgisayar bellekleri daha az yer kaplar, daha az batarya gücü kullanır ve cihazın düşmesi halinde hasar görme olasılığı daha azdır. Katı hal bilgisayar belleklerinin yoğunluğunu geliştirmek için nanoteknoloji kullanılmaktadır.

Nanoteknolojinin kullanıldığı ve henüz gelişim aşamasında olan diğeri bilgisayar belleğı uygulamaları aşağıda listelenmiştir:

- Katı hal sürücüler, flash denen bir transistör türü üzerinde bilgi depolar. şu anda 20 nm kadar küçük flash bellek yongaları üretmek için nanolitografi teknikleri kullanılmaktadır.
- Memristörler (memristör teorisi ilk olarak 1971 yılında Leon Chua tarafından bulunmuştur) temel devre elemanları olan rezistans, kapasitör ve endüktöre ilaveten ortaya atılmış ve benzersiz özelliklerini nano ölçekte sergileyen dördüncü sınıf elektrik devreleridir. Bir memristör, bir entegre devre içerisinde tek bileşenli bellek hücresi olarak kullanılabilir. Araştırmacılar, kullanılan nanotellerin çapını azaltarak memristörlü bellek yongalarının, flash muadillerine nazaran daha yüksek bellek yoğunluğuna ulaşabileceğini düşünmektedir. Bilgisayarın kısa vadeli belleğı olarak ta tanımlanabilir olan RAM (Rastgele Erişimli Bellek) alanında, ReRAM (Dirençli Rastgele Erişimli Bellek) ve

MRAM (Manyeto Dirençli Rastgele Erişimli Bellek) memristörlerin yerine araştırılan ve geliştirme aşamasında olan iki bileşendir.

- Bellek cihazlarının yoğunluğunu artırmak için geliştirilmekte olan alternatif yöntemlerden biri de manyetik nanoparçacıklar üzerinde bilgi depolanmasıdır.

4.2.3 İletişim Sistemlerinde Nanoelektronik

Günümüzde devasa miktardaki verinin daha hızlı ve daha güvenli şekilde aktarılmasına yönelik artan talebi karşılayabilmek için gelişmiş kablosuz iletişim sistemleri tasarlamak ve geliştirmek için küresel bir çaba sarf edilmektedir. Şu anda bu kablosuz sistemler (5G ve ötesi) için baz istasyonlarına ve mobil kullanıcı cihazlarına binlerce alıcı ve verici yerleştirilmesi gerekebilir. Diğer taraftan, çok sayıdaki anten kombinasyonlarının kullanılması, gelen ve giden verilerin işlenmesi için yeni ve yenilikçi yöntemler geliştirilmesini gerektirmektedir. Bu hedefe yönelik olarak Prof.Dr. Hasan Şehitoğlu matris değerli sinyal işleme algoritmaları geliştirmiştir [1]. Örneğin, kendisinin geliştirdiği matris değerli hızlı Fourier dönüşümü tekniği, çoklu giriş çoklu çıkış (MMO) OFDM iletişim sistemleri için idealdir. Ancak bu algoritmalar ve onların fiziksel uygulamaları yalnızca uygun nano ölçekli altyapılar ve teknolojiler kullanarak gerçekleştirilebilir (kuantum dinamikleri kullanan moleküler nanovericiler ve nanoalıcılar, karbon nanotüp antenler, diğer nanoanten türleri, nanosensörlerin sinyal işleme ve büyük veri uygulamalarının kontrolü, nanorobotlar ve yapay zeka teknolojileri).

Nanoelektronikğin iletişim sistemlerindeki tipik “akla ilk gelen kullanım alanları” uydular, mobil telefonlar ve otonom araçlar (sürücüsüz arabalar ve insansız hava araçları gibi) ve gelecekte “Nesnelerin İnterneti”nin aktörleri haline gelecek diğer tüm mobil cihazlar/nesnelere. (Nesnelerin İnterneti (IoT), daha geniş kapsamda “Herşeyin İnterneti” (IoE), insan ya da bilgisayardan oluşan doğrudan arayüz gereksinimi olmaksızın bir ağ üzerinden kendi başlarına veri aktarımı gerçekleştirebilecek işlem cihazları, makineler, nesnelere ve canlı organizmalardan oluşan bir iletişim sistemi olarak tanımlanabilir.)

4.2.4 Tıpta Nanoelektronik

Tıp sektöründeki nanoelektronik, yarı iletken endüstrisinin güçlü yönlerini kullandığı bir dönemden geçmektedir: minyatürleştirme ve entegrasyon. Konvansiyonel elektronikğin başta hayati sinyallerin tıbbi izlemi, uyarılabilir

dokuların biyofiziksel çalışmaları, beyin stimülasyonu için implante edilebilir elektrotlar, kalp pilleri ve eklem stimülasyonu olmak üzere biyotıp alanında çok sayıda uygulaması mevcuttur. Nanomalzemelerin ve nano ölçekli uygulamaların kullanılması, insan vücuduna implante edilen elektronik cihazları (kablosuz olarak kontrol edilen ortopedik nanoimplantlar) ve insan vücudunun ve organların işlevlerinin yerini alan ve/veya destek olan biyo/nanoelektronik cihazları ve nanosensörleri (kablosuz olarak çalışan işitme cihazları, yapay koku alma cihazları) daha da ileriye taşıyacaktır.

Bu alanda yapılan araştırmalardaki bazı gelişmeler:

- enzim aktivitesini tetikleyen bir nanobiyoelektronik sistemin geliştirilmesi,
- akıllı nanomembranlardan elektriksel olarak tetiklenen ilaç salınımı;
- renkli görüş için yapay retina,
- kendiliğinden sürdürülebilir biyosistemlere ve implantlara enerji sağlamak için nanogeneratörler,
- nano canlı hücreler içerisinde bilgisayar yongalarıdır.

Tıbbi nanoelektronikğin popüler alanlarından biri de beyin araştırmalarıdır. Sinir kök hücrelerini elektriksel olarak stimüle etmek ve beyni onarmak için karbon nanotüp iplerin kullanılması ve sinyal üretimine yönelik nanomalzemenin yapılma sinir arayüzlerinin oluşturulması bu çalışmalara örnek verilebilir.

4.2.5 Nanoelektronikte Araştırma ve Geliştirme Alanları

Nanoelektronikğin yol haritasını etkileyebilecek devam eden ve yeni araştırma ve geliştirme alanları aşağıdaki şekilde kategorilendirilebilir:

- CMOS Teknolojilerinin Ötesi (yeni transistörler, nano ölçekli FET'ler vb.)
- Kuantum hesaplama
- Moleküler elektronik
- Nano ölçekli bilgisayar belleği teknolojileri
- Nanoelektronik cihazlar için entegrasyon teknolojileri
- Nanoelektronik cihazlar için modelleme ve simülasyon araçları
- Nanoelektronik cihazlar için karakterizasyon araçları
- More Moore (Daha Çok Moore) ve More than Moore (Moore'dan Çok) teknolojileri (yeni nanobilgisayar mimarileri, MEMS-NEMS ve ilgili aktif ve pasif bileşenlerin dönüşümü/entegrasyonu)
- Nanoelektronik cihazların bağlanabilirliği (bağlanabilirlik ile ilgili zorluklar)
- Elektronik Nanosensör Teknolojileri

Sonuç

Aşağıdaki paragraf, AB'nin Araştırma ve İnovasyon Programı Horizon 2020 kapsamında desteklenen NEREID projesini (ICT-CSA-685559) bünyesinde yayınlanan Orta Vadeli Yol Haritası'ndan alınmıştır [8]:

“Kısa/orta vadeli (ör. More Moore ve More than Moore) ve uzun/çok uzun vadeli faaliyetler arasındaki bağlantıları anlamak, potansiyel yeni ve büyük pazarlara kapı açabilecek çok büyük hızla gelişen teknolojileri kullanarak akademi ve endüstri arasındaki teknoloji aktarımını hızlandırmak açısından büyük öneme sahiptir.”

Yukarıdaki cümle, gelecek teknolojilerinin olumlu katkısının, nanoelektronik gibi yeni alanlardaki araştırma ve geliştirme başarılarına ne kadar bağlı olduğunu çok iyi bir şekilde ifade etmektedir. “More Moore”, “More than Moore” ve “Beyond CMOS” kavramlarına bu bölümün önceki kısımlarında da değinilmiştir.

NEREID Projesini Orta Vadeli Yol Haritasının bir diğer önemli noktası da aşağıdaki paragraftan anlaşılabilir:

“Yüksek kaliteli dijital devrelerin geliştirilmesi ve üretimi Avrupa dışındaki birkaç fabrika çevresinde yoğunlaşmıştır. Avrupa mikroelektronik endüstrisi hala daha devre üretime dayanmaktadır ancak MEMS ve ASIC uygulamalarının rolü her geçen gün artmaktadır. Bu gelişim, odak noktasını yeni akıllı algılama ve dağıtılmış bilgi işlem uygulamalarına kaydıracaktır ve bu alanlar donanım, yazılım, malzeme ve süreç geliştirme alanında becerikli yeni nesil bilim insanlarına ve mühendislere ihtiyaç duymaktadır. Bu da ekonomi, istihdam ve akademik müfredat üzerinde olumlu etkiler yaratabilir.”

Yukarıdaki paragraf mevcut teknolojik trendlere de uyarlanabilir ve mikroelektronikten nanoelektronığe geçişte ilgi odağının da yeni akıllı algılama ve dağıtılmış bilgi işlem uygulamalarına ve bu alanlarda eğitimli donanım, yazılım, malzeme ve süreç geliştirme mühendislerine ve bilim insanlarına yönlendirilmesi gerektiği ifade edilebilir.

Sonuç olarak, gelecekteki nanoteknolojik gelişmelerin en önemli temellerinden olan nanoelektronik çok büyük bir araştırma sahasıdır ve insanlığın olumlu bir

ilerleme kaydetmesine katkıda bulunacak nanoelektronik uygulamalarının geliş-geliştirilmesi için büyük bir yatırım ve koordinasyon gereklidir.

Kaynakça

- [1] Sehitoglu, Hasan, 'Matrix-valued methods and apparatus for signal processing', US Patent No:7296045, November 13, 2007.
- [2] T. Tsuzuki. 'Commercial scale production of inorganic nanoparticles', April 2009, International Journal of Nanotechnology 6(5):567-578,DOI 10.1504/IJNT.2009.024647,
- [3] The Future of Integrated Circuits: A Survey of Nano-electronics Michael Haselman and Scott Hauck, Department of Electrical Engineering, University of Washington, Seattle, WA haselman@ee.washington.edu,hauck@ ee.washington.edu
- [4] International Technology Roadmap for Semiconductors(ITRS) 2.0 2015 Edition Executive Report
- [5] Karkare, M. (2010). Nanotechnology : Fundamentals and applications (2nd repr. ed.). New Delhi: I. K. International Publishing House Pvt.
- [6] MEMS and NEMS: Systems, Devices, and Structures, A Lyshevski, S.E., ISBN 9781420040517, 2002, CRC Press
- [7] Nano Lithography,Stefan Landis, ISBN: 978-1-118-62170-7, Mar 2013, Wiley-ISTE
- [8] The NEREID Nanoelectronics Roadmap for Europe, <https://www.nereid-h2020.eu/content/nereid-mid-term-roadmap-download>
- [9] <https://irds.ieee.org/>, IEEE International Roadmap for Devices and Systems
- [10] <https://spectrum.ieee.org>, First Graphene Integrated Circuit, By Neil Savage, 9 Jun 2011
- [11] <http://www.understandingnano.com>
- [12] <https://phys.org>
- [13] <http://www.thenanoage.com/nanocomputers.htm>

4.3 BİYOMEDİKAL ve NANOBİYOTEKNOLOJİ UYGULAMALARI

Arzu YAKAR

ayakar@aku.edu.tr

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

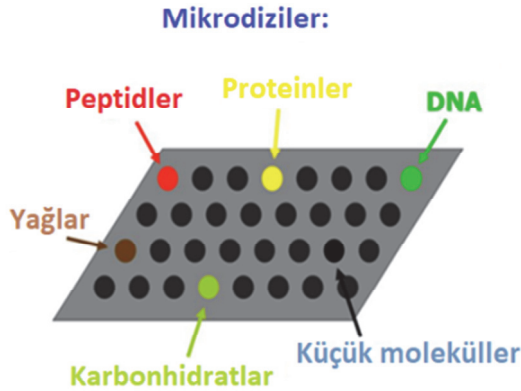
GİRİŞ

Teknolojideki yeni gelişmeler son 25 yıldır nano ölçekteki maddenin hassas bir şekilde tespit edilebilmesini ve kontrol edilebilmesini mümkün hale gelmiştir. Nanoteknoloji fizik, kimya, biyoloji vb. birçok bilim alanını etkilediği için disiplinlerarası bilim alanı olarak kabul görmektedir. Maddenin boyutu 1-1000 nm arasında değiştiğinde aynı maddenin farklı boyuta sahip türleri özellik ve davranış bakımından birbirinden farklılaşır ve her bir ebatındaki tür kendine özgü mükemmel özellikler gösterir. Bu mükemmel özelliklerin nedeni, maddeyi oluşturan nanopartiküllerin yüksek yüzey-hacim oranlarından, yüzey enerji etkileşimlerinin kütle ve kimyasal enerjiler üzerindeki üstünlüğünden, ışığın nano ölçekli dalga boyları ile nanopartiküllerin etkileşimi ve parçacıkların kendi arasındaki etkileşimlerinden kaynaklanır. Nano ölçekteki olayları daha iyi anlayabilmek ve açıklayabilmek yeni ekipmanlar, yeni malzemeler ve nano ölçekli birçok cihazın yapılabilmesine olanak sağlar. Nanoteknolojinin açmış olduğu bu yeni fırsatlar, biyolojik ve yaşam bilimlerinde canlı sistemlerin işleyişinin daha iyi anlaşılmasına ve bu sistemlerin benzersiz ve güçlü özelliklerinin keşfedilmesine sebep olmuştur. Böylece, nanoteknoloji tıp alanında önemli olabilecek yeni gelişmelerin hızlı bir şekilde hayata kazandırılmasına imkan sağlamıştır. Nanoteknolojinin nanotıp alanındaki uygulamaları teşhis uygulamaları, ilaç salım uygulamaları ve implant ve protez uygulamaları olmak üzere üç başlık altında karşımıza çıkmaktadır (Jahangirian H. vd, 2017).

4.3.1 Nanomalzemelerin Teşhis Uygulamalarında Kullanımı

Nanoölçekte görüntüleme, nanoparçacık biyoetiketler, biyoçipler/mikrodiziler (microarrays), nanoparçacık esaslı nükleik asit tanıları, nanoproteomik esaslı tanılama, biyobarkod testleri, DNA nanomakineler, nanoparçacık tabanlı bağışıklık testleri, nanobiyosensörler, vb. gibi nanoteşhis teknolojileri tıbbi teşhis alanında giderek popüler olmuştur (Bellah et al. 2012, Jackson. et al. 2017, Baetke et al. 2015, Rajasundari and Ilamuruğu 2011). Genel olarak hücre bileşenleri nano ebatında oldukları için bu molekülleri izleyebilen ya da teşhis

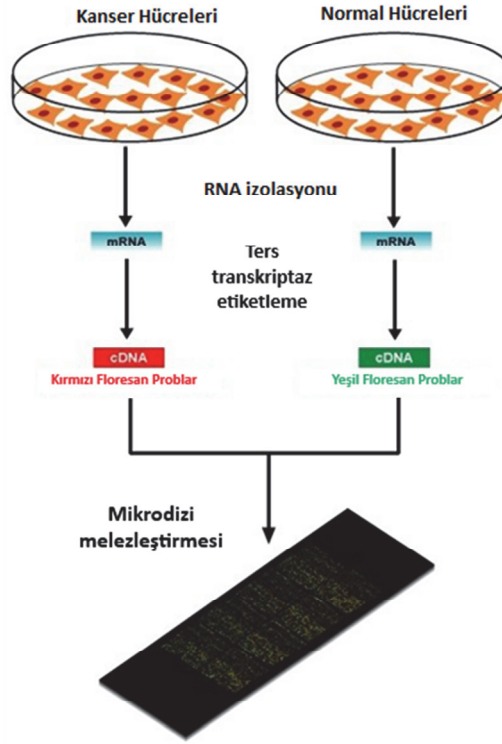
edebilen teknolojik ekipmanların da nano ölçekteki boyutta olması beklenmek-
beklenmektedir. Bu imkanı sağlayan biyoçiplere ve mikrodizi (Şekil 4.3.1)
cihazlara örnek protein nanobiyoçipler ve nanoakışkan dizileri verilebilir. Bu
çipler, yüksek özgüllükle hücrenel bileşenlerle etkileşime geçmesi için
tasarlanabilir. Hiç şüphesiz, bu nanoakışkan dizilerin en önemli ve umut
vericilerinden biri DNA gibi özel moleküllerin analizini ve izolasyonu yapan
cihazlardır. Çiplerin bu yetenekleri, kanser için yeni algılama düzenlerinin
oluşturulmasını sağlamıştır. Böyle bir cihaz nanotelleri içi boş nanotüplere
dönüştüren kimyasal oksidasyon basamağının oluşmasını takip eden, standart
fotolitografik ve aşındırma teknikleri kullanılarak yapılan bir substrat ya da çip
üzerine yerleştirilen silikon nanotellerinin inşası ile mümkün olmuştur .
Biyomolekül izolasyonu amacıyla kullanılan bu nanotüpler 50 nm çapa
sahipken, nanotüplerin çapı 10 nm kadar küçük yapılabilmektedir (Bellah et al.
2012, Jackson et al. 2017, Baetke et al. 2015, Rajasundari and Ilamuruğu 2011).
DNA moleküllerinin tespiti için ise molekülün nanotüp içine girdiğinde elektrik
akımının değişmesi prensibine göre tasarlanan cihaz 2 paralel mikroakışkan
kanalı içeren silikon nanotüplerden yapılmıştır. Nanoakışkanların tıp alanında
kullanımı, ileride geliştirilecek olan kişiye özel ilaç tasarımı, patojen tespiti, ilaç
geliştirilmesi gibi pek çok klinik araştırmaya umut olmuştur (Bellah et al. 2012,
Jackson et al. 2017, Baetke et al. 2015, Rajasundari and Ilamuruğu 2011).



Şekil 4.3.1. Mikrodizi sistemi (<http://slideplayer.com/slide/4973622/> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Protein tanımlamasında uzun zamandan beri kullanılan elektroforez ve kütle spektroskopisi metotlarından sonra nanoteknolojiyle geliştirilen protein mikrodizi analizi ile küçük bir zaman diliminde binlerce protein molekülünün

taranmasını sağlayabilen cihaz geliştirilerek medikal alanda büyük başarı sağlanmıştır (Şekil 4.3.2). Yöntemin temelinde bir cam yüzey üzerine yerleştirilmiş antikorlar ve enzimler gibi çeşitli proteinler bir dizi halinde cam slayt üzerine immobilize edilmiştir (Bellah et al. 2012, Jackson et al. 2017, Baetke et al. 2015, Rajasundari and Ilamuruğu 2011). Cam slaytın yüzeyindeki analizi yapılacak örnek, çip üzerindeki ilgili antikora bağlanır ve böylece analizi yapılmış olur. Nanoteknolojideki hızlı gelişmeler sayesinde mikrodizilerin daha küçük molekülleri tanıması sağlandığında kişiye özel tedavilerin de artacağı düşünülmektedir.

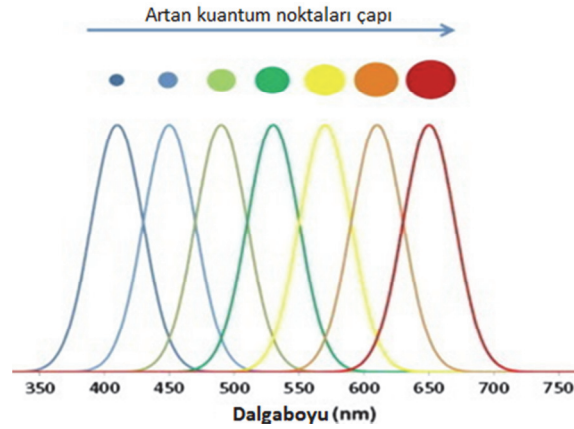


Şekil 4.3.2. Mikrodizi analiz sistemi

(https://en.wikipedia.org/wiki/DNA_microarray sayfasında yayımlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Biyosensörler biyokimyasal mekanizmalara göre çalışan cihazlardır (Bellah et al. 2012, Jackson et al. 2017, Baetke et al. 2015, Rajasundari and Ilamuruğu

2011). Biri örneklemeden sorumlu biyolojik, diğeri aldığı sinyalleri dönüştüren ve örnekleme sonuçlarını ileten fiziksel iki temel parçadan oluşur. Nanosensörler olarak isimlendirilen nanomalzemeler hassas kimyasal ve biyolojik sensörlerdir. Vücut içindeki belli hücrelerin veya bölgenin hacmindeki, konsantrasyonundaki, yerleşimindeki, elektriksel ve manyetik kuvvetlerindeki, basınç veya sıcaklıklarındaki farklılıkları tespit etme kabiliyetleri onları tıbbi tanılamada çok önemli yerde tutmaktadır. Nanosensörlere kuantum noktaları (quantum dots) örnek gösterilebilir (Şekil 4.3.3). Vücuda enjekte edilen kadmiyum selenür kuantum noktalarının floresan özelliği yardımıyla doktor, hasta olan hücreyi (kanser hücresi gibi) vücut içinde rahatlıkla görebilmektedir. Ancak kadmiyum selenür gibi toksik özelliğe sahip diğerk kuantum noktaları bu nanosensörlerin kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle ilim adamları floresan özelliği olan kuantum noktalarının geliştirilmesi konusunda çalışmalarını sürdürmektedir. Özellikle özel DNA hasarlarının tespiti için kuantum noktaları büyük umut vaat etmektedir.



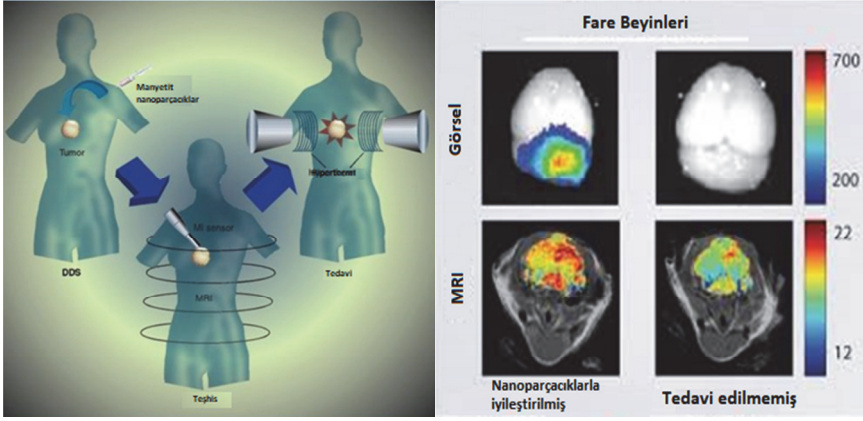
Şekil 4.3.3. Kuantum noktalar (Quantum dots)

(<https://www.indiamart.com/proddetail/inp-zns-quantum-dots-17679035648.html>,<https://www.theguardian.com/science/small-world/2013/aug/13/mother-nature-quantum-dots> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

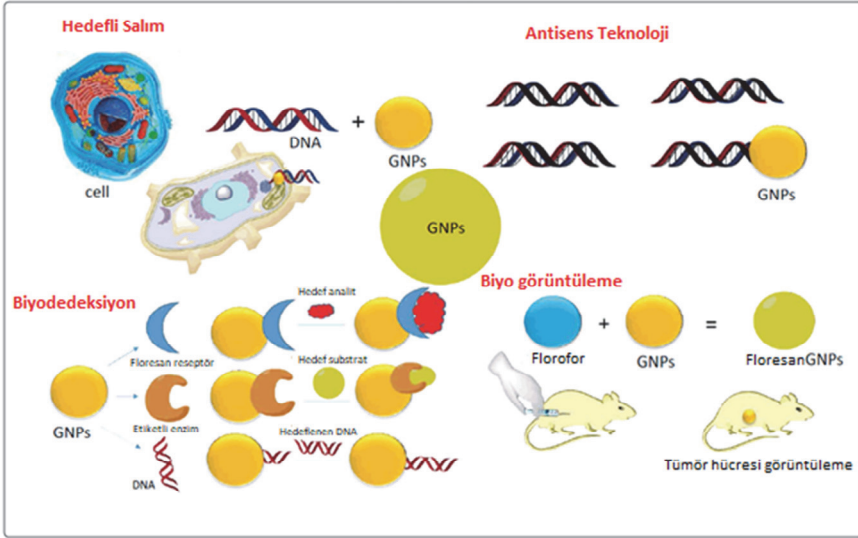
Kuantum noktaları gibi nanoparçacıklar da tıbbi tespit ve görüntülemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Bellah et al. 2012, Jackson et al. 2017, Baetke et al. 2015, Rajasundari and Ilamuruğu 2011). Bunlar arasında en fazla dikkat çeken ise altın ve manyetik nanoparçacıklardır. Manyetik nanoparçacıklar manyetik rezonans görüntülemelerde (MRI) (Şekil 4.3.4) kullanıldığı gibi hedefli ilaç salımında ilaç taşıyıcı olarak da yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.

Hipertermi (Şekil 4.3.4), kanser tedavisinde hızla gelişen bir tekniktir. Bu tedavi, tümör dokusunun ısınmaya karşı daha yüksek duyarlılık göstermesinden yararlanır. Manyetik hipertermi, hastanın vücudunun derinliklerinde bulunan tümörler dahil olmak üzere organizmanın sadece istenen kısmını ısıtarak yan etkileri en aza indirebilir. Manyetik hipertermi, manyetik partikülleri organizmanın istenen kısmına sokmayı ve bunları alternatif bir manyetik alanla uzaktan ısıtma işlemini içerir. Mevcut manyetik parçacıklarla, tümör bölgesinde eşit olmayan ısınmanın kontrol edilmesi hala zor olmaktadır (Bellah et al. 2012, Jackson et al. 2017, Baetke et al. 2015, Rajasundari and Ilamuruğu 2011). Bu durum, lokal aşırı ısınmaya ve nekroza neden olabilir. Curie sıcaklığı 42-43 °C olan manyetik malzemenin üretimi, bu teknolojinin tümörlerin tedavisinde radyasyon tedavisi ile birlikte güvenle kullanılmasını sağlayacaktır. Curie sıcaklığını 42-43 °C'ye çıkarabilen manyetik malzemeler birçok araştırmacı tarafından geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Altın ve gümüş gibi metalik nanoparçacıklar (Şekil 4.3.5), çok sayıda biyodiyagnostik cihazda sinyal amplifikasyonu için kullanılmıştır.

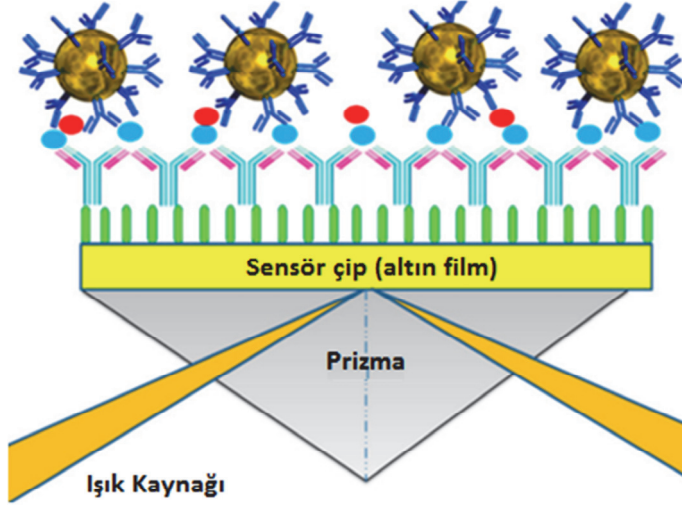


Şekil 4.3.4. Manyetik nanoparçacıkların teşhis amacıyla kullanımı (<http://braininbrief.tumblr.com/post/7302838178/burning-tumor-in-a-magnetic-field>, <https://phys.org/news/2009-08-nanoparticles-blood-brain-barrier-enable-brain.html> sayfalarında yayınlanan bu fotoğraflar Google görsellerinden alınmıştır.)



Şekil 4.3.5. Altın nanoparçacıkların biyomedikal alanda kullanımı (<http://braininbrief.tumblr.com/post/7302838178/burning-tumor-in-a-magnetic-field> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

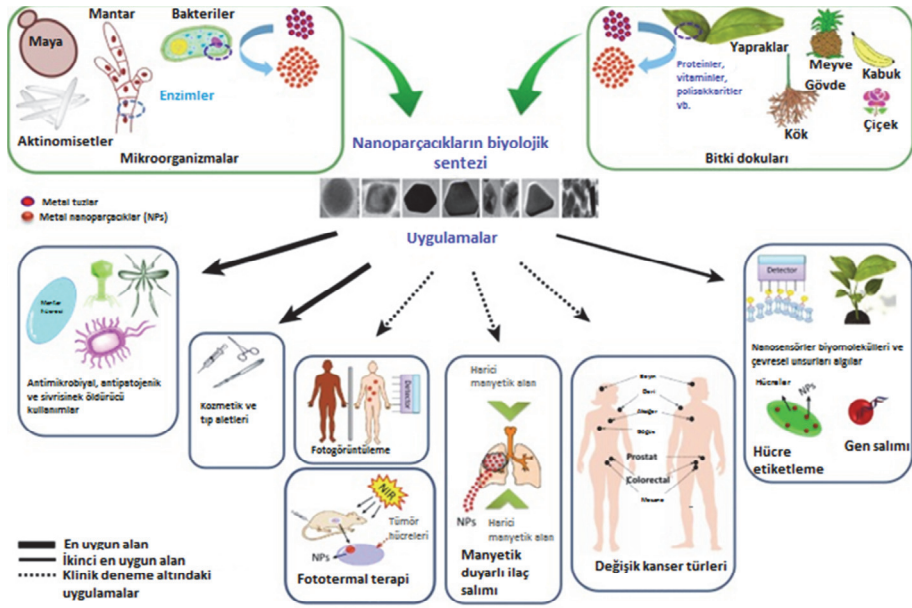
Altın nanopartiküller çeşitli optik ve elektrik deneylerinde kullanılmıştır. Örneğin; altın nanopartiküllerin (Şekil 4.3.6) elektriksel özellikleri, gıda kaynaklı bir patojenin gerçek zamanlı tespiti için bir piezoelektrik biyosensörün geliştirilmesi gibi.



Şekil 4.3.6. Altın nanoparçacıkların biyosensör amaçlı kullanımı (https://www.cd-bioparticles.com/t/Properties-and-Applications-of-Gold-Nanoparticles_59.html sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Elementel gümüş ve gümüş tuzları (Şekil 4.3.7), yüzyıllar boyunca iyileştirici ve koruyucu sağlık hizmetlerinde antimikrobiyal ajanlar olarak iyi bilinmektedir. Gümüş tuzları ve komplekslerinin (iyonik gümüş) antimikrobiyal aktivitesi genellikle çeşitli biyomakromoleküler bileşenlerde metalik iyonların bağlanmasına dayanır. Katyonik gümüş, proteinlerin ve nükleik asitlerin negatif yüklü bileşenlerini hedefler ve bağlar, böylece bakteri hücre duvarları, membranlar ve nükleik asitlerde yapısal değişiklikler ve deformasyonlara neden olur. Gümüş iyonları genellikle tiyoller, fosfatlar, hidroksiller, imidazoller, indoller ve aminler gibi bir dizi elektron verici fonksiyonel grup ile etkileşime girebilmektedir. Hücre yüzey bileşenlerine bağlananlar bakteriyel solunum ve adenosin trifosfat (ATP) sentezini kesintiye uğratabilirler. Ayrıca, gümüş iyonlarının, sitokrom oksidaz ve nikotinamid adenin dinükleotid (NADH) süksinat dehidrojenaz bölgesinde bulunan mikroorganizmaların solunum zincirini bloke ettiği belirtilmiştir. Gümüş nanoparçacıkların suda çözünür

biyopolimerlerle kombinasyonu yeni antimikrobiyaller üretecektir. Buna dayanarak, zambak akasya, nişasta, jelatin, sodyum aljinat ve karboksil metil selüloz gibi çeşitli doğal polimerler, biyo-uyumlu polimerik gümüş nanokompozitler hazırlamak için kullanılmıştır. Kitosan, doğal bir polimerdir. Selülozdan sonra doğada bol miktarda bulunan yapısal polisakkaritlerden biridir. Kitosan bakteriyel çok kolay etkileşir ve DNA'ya, glikozaminoglikanlara ve proteinlerin çoğuna bağlanır, böylece gümüş nanopartiküllerin antimikrobiyal etkisini artırır (Bellah et al. 2012, Jackson et al. 2017, Baetke et al. 2015, Rajasundari and Ilamuruğu 2011).



Şekil 4.3.7. Gümüş nanoparçacıkların biyotıp uygulamalarında kullanımı ([https://www.cell.com/trends/biotechnology/fulltext/S0167-7799\(16\)00040-8](https://www.cell.com/trends/biotechnology/fulltext/S0167-7799(16)00040-8) sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Gıdalardaki nanobiyoteknolojik araştırmalar çoğunlukla antioksidanlar, antimikrobiyaller, biosensörler ve ambalajlamayı içerir. Gıda ambalajında uygulamaları için biyokompozitlerin, yenilebilir ve biyobozunabilir nanokompozit filmler gibi biyobazlı materyaller yüksek potansiyele sahip

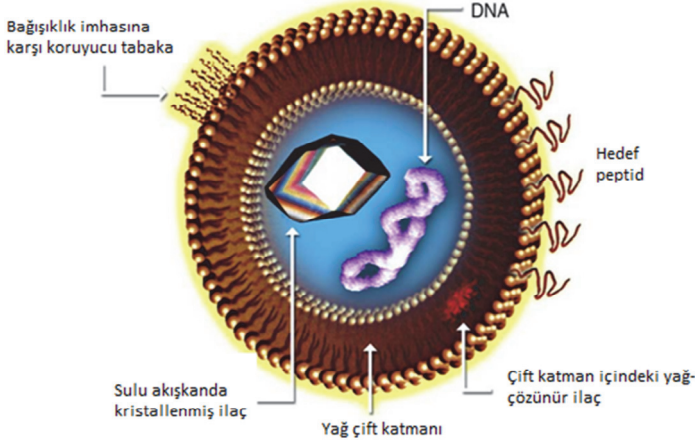
malzemelerdir. Tıbbi, farmasötik ve kozmetik endüstrileri, ürünlerinin özellikle özelliklerini geliştirmek için gıdalardan yapılan nanopartiküllerden de faydalanmaktadır (Bellah et al. 2012, Jackson et al. 2017, Baetke et al. 2015, Rajasundari and Ilamuruğu 2011).

4.3.2 Nanomalzemelerin İlaç Salım Uygulamalarında Kullanımı

Mikro ve nanoparçacıkların biyotıp ve özellikle ilaç salım çalışmalarında kullanımının geleneksel sistemlere göre avantajları oldukça fazladır. Bunlardan en önemlileri ilacın arttırılmış salımı, ilaç taşıyıcı sistemlerde daha düşük ilaç dozunun kullanımı, ilacın biyolojik ortamdaki etkilerden korunarak etkinliğinin arttırılması, dolayısıyla ilaç yan etkilerinin minimum düzeye çekilmesi sayılabilir. Buna ek olarak yeni bir ilacın keşfinin ilaç taşıyıcı sistemin iyileştirmesinden daha pahalı bir işlem olması son zamanlarda ilaç salım sistemlerinin yaygın bir şekilde kullanımını da arttırmıştır. Eskiden beri kullanılan emülsiyonlar, süspansiyonlar ve lipozomların yanı sıra ebatı 100 nm'den daha küçük olan nanosistemlere olan ilgi de artmıştır (Suri, et al. 2007, Kawadkar et al. 2011, Emeje et al. 2012, Jahangirian et al. 2017).

Lipozomlar (Şekil 4.3.8), bir veya daha fazla sulu bölmenin hidrofilik ve hidrofobik işlevselliğe sahip moleküller tarafından tamamen kapatıldığı küçük küresel keseciklerdir. Lipozomlar çok katlı iki tabakadan oluşabilirler, kompozisyonu ise; boyut, yüzey yükü ve hazırlama yöntemine göre değişebilmektedir. Lipozomlar yaygın olarak ilaç, aşı ve kozmetik gibi çeşitli biyoaktif maddeler için model hücreler veya taşıyıcılar olarak kullanılmaktadırlar (Suri, et al. 2007, Kawadkar et al. 2011, Emeje et al. 2012, Jahangirian et al. 2017).

İlaç Salımı için Lipozom

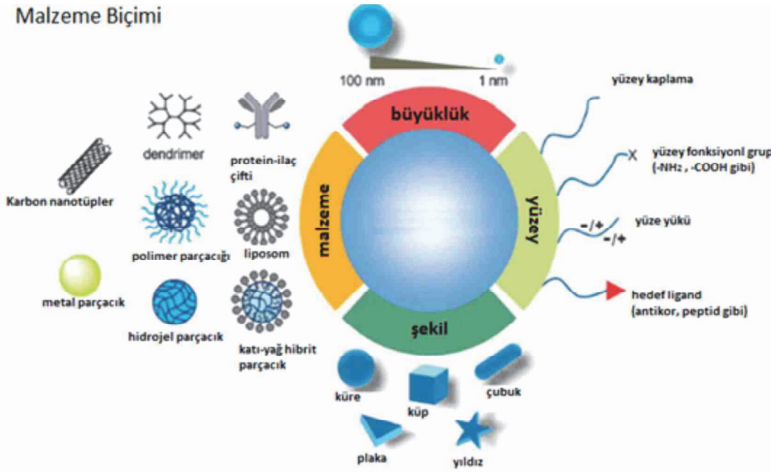


Şekil 4.3.8. Lipozomların yapısı (<https://en.wikipedia.org/wiki/Liposome> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Lipozomlar ile bağlantılı ilaçlar, çözelti içindeki serbest ilaçlarla karşılaştırıldığında belirgin şekilde farmakokinetik açıdan üstünlükler içermektedir. Lipozomlar ayrıca sistemik toksisiteyi azaltmada ve uygulamadan sonra kapsüllenmiş ilacın erken bozulmasının önlenmesinde de etkilidir. Polietilen glikol (PEG) gibi polimerler ile kaplanabilirler. Bu durumda pegiletyed veya gizli lipozomlar olarak adlandırılırlar. Bu formda genellikle kan dolaşımında uzun süreli yarı ömür sergilerler. Lipozomlar ayrıca, hedef özgüllüğü geliştirmek için antikora veya ligandlara da bağlanabilirler. Ayrıca lipozomlar genler veya DNA parçaları için taşıyıcı olarak da çalışılmaktadır (Suri, et al. 2007, Kawadkar et al. 2011, Emeje et al. 2012, Jahangirian et al. 2017).

Nanoparçacık ilaç salım sistemleri (Şekil 4.3.9), ihtiyaç duyulan bölgeye ilaç veya biyomolekül sağlamak için kullanılan boyutları genellikle 1000 nm'in altında olan nanometrik taşıyıcılardır. Şekil itibariyle, küre, kapsül, misel gibi çok değişik yapılarda olabilirler. Nanoparçacık ilaç dağıtım sistemleri, ultra küçük hacimleri nedeniyle en küçük kılcal damarlardan geçebilirler ve kan akışındaki süreleri büyük ölçüde uzundur. Bu sayede hedef organlara ulaşım hücrelere nüfuz edebilirler; hedef organ veya hasta hücrelerin özelliğine bağlı olarak özel tasarlanabilirler ve bu yolla ilaç kullanım dozunda azalmalar sağladıkları için hastalarda gözlenen yan etkilerin ortadan kalkmasına katkıda bulunurlar. İlaç taşıyıcı sistemlere ilaçların yanı sıra, polipeptid, protein, nükleik

asit ve gen gibi biyomoleküller de yerleştirilebilir. Örneğin ilaç yüklü nanopar-nanoparçacıklar için ilaç salım terimi kullanılırken bünyesine gen yerleştirilmiş bir taşıyıcı için gen salımı terimi kullanılır. Son zamanlarda nanoparçacık ilaç salım sistemleri biyolojik, tıbbi ve farmasötik uygulamalarda büyük potansiyel göstermiştir. Nanoparçacıklarla ilaç salımı çalışmaları; uygun ilaç salım hızına sahip taşıyıcı sistemin kombinasyonunun belirlenmesi, hedef organa ulaşabilmelerini sağlamak amacıyla nanoparçacıkların yüzey modifikasyonunun belirlenmesi, uygun ilaç salımının sağlanabilmesi için nanoparçacık hazırlanmasının optimize edilmesi, üretilen nanoparçacıkların in vitro ve in vivo davranışlarının belirlenmesi konularına odaklanmıştır (Suri, et al. 2007, Kawadkar et al. 2011, Emeje et al. 2012, Jahangirian et al. 2017).



Şekil 4.3.9. Nanoparçacık ilaç salım sistemleri

(<https://www.youtube.com/watch?v=TDvhVSXxnjw> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

İlaç salımında kullanılan nanoparçacıklar, 1 ila 1000 nm arasında değişen, terapötik ilaçların adsorbe edilebildiği, tutulduğu veya kovalent olarak bağlandığı çeşitli makromoleküllerden oluşan katı kolloidal parçacıklardır. Bu amaçla kullanılanların arasında belki de en yaygın olanları, poli (laktik asit) (PLA), daha hidrofilik poli (glikolik asit) (PGA) ve bunların kopolimerleri poli (laktit-ko-glikolit) (PLGA) gibi alifatik poliesterlerdir. Bu polimerlerin bozunma oranı ve ilaç salım hızı günlerden (PGA) aylara (PLA) kadar değişebilmektedir (Suri, et al. 2007, Kawadkar et al. 2011, Emeje et al. 2012, Jahangirian et al. 2017). Bunun yanında daha küçük tane boyu sağlama olanağı sunan dendrimerlerin ilaç taşıyıcı olarak kullanımı da son on yılın biyomedikal alanında en çok çalışılan konular arasındadır. İlaç taşıyıcı olarak oldukça sık

çalışılan doğal polimerler arasında nişasta, kitosan ve jelatin sayılabilir. Nano-Nanopartiküllerin ilaç uygulamalarındaki etkinliği, fiziksel ve biyolojik kararlılığa, bileşenlerin iyi tolere edilebilirliğine, üretim sürecinin basitliğine, üretim sürecinin kolay bir şekilde ölçeklendirilmesine, dondurarak kurutma ve sterilizasyon basamakları gibi birçok faktörle değişebilmektedir (Suri, et al. 2007, Kawadkar et al. 2011, Emeje et al. 2012, Jahangirian et al. 2017).

İlaç salım sistemlerinin geleceği, salım sistemlerinin hedef hücreler için özgünlüğünün artırılmasına, aktif maddelerin hedef dokudaki biyoyararlanımının daha hassas bir şekilde ayarlanabilmesine ve aktif madde içeren taşıyıcıların hücre içine girebilmesini arttıracak özelliklerle donatılabilmesi imkanına bağlıdır.

4.3.3 Nanomalzemelerin İmplant ve Protez Uygulamalarında Kullanımı

Nanoteknoloji, implant ve protezlerle hasarlı dokuların tekrar inşasını veya değiştirilmesi için yeni biyoyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilen malzeme ve sistemlerin oluşturulmasını sağlar. Hasarlı dokuların, hücre alımını ve büyümesini harekete geçiren yeni programlanmış hücreler ve iskeleler yardımıyla yeniden canlandırılması teşvik edilebilir. Ancak, doku kaybının hücre büyümesi veya canlı doku nakli ile değiştirilemeyeceği birçok hasar ve durum vardır. Bu durumlar için tıbbi tedavi ileri yapay malzemelerin kullanımını gerektirir. Birçok tedavide, hasar görmüş dişler, kemikler veya bağ dokusu, işlevsellik ve özellik bakımından nispeten kendine benzeyen yapay türlerle değiştirilir. Kalp pili veya insülin verme cihazı gibi ekipmanların kullanımını gerektiren tedavilerde nöronal veya hormonal fonksiyonların kaybı da gidirmeye çalışılmalıdır. Böbrek veya kalp gibi hayati organların geçici olarak yerine suni cihazlarla yer değiştirmesi günümüz teknolojisiyle mümkün hale gelmiştir. Son yıllarda nanoteknolojik gelişmeler yapay uzuvların (ayaklar, bacaklar, kollar ve eller vb.) da yaygın bir şekilde araştırılmasını ve hızlı bir şekilde geliştirilmesini mümkün kılmıştır. Bunun yanında, duyuşsal algı için (özellikle işitme ve görme) kullanılması düşünölen protezlerin performansı da son yıllarda hızlı ilerlemektedir (Thakral et al. 2014, Torrecillas et al. 2009, Thomas et al. 2014, Tibbals 2011).

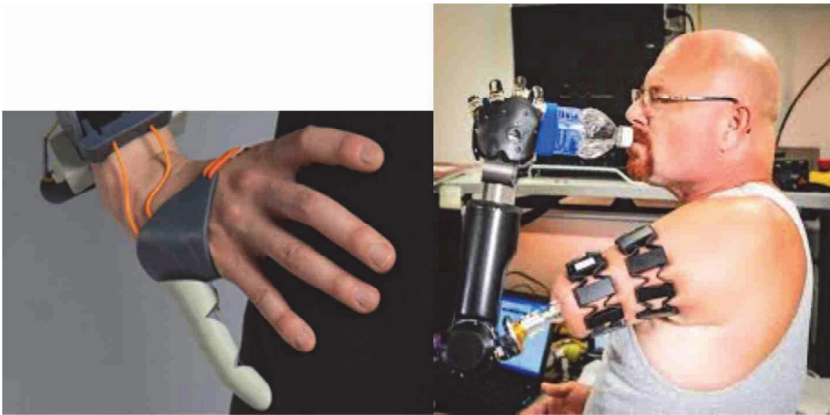
Tıp alanında kullanılan birçok implant ve protez (Şekil 4.3.10) malzemelerinin biyoyumluluk, biyoçözünürlük, üstün mekanik mukavemet, elastikiyet, gözeneklilik gibi özelliklerin yanında vücudun hangi bölgesinde kullanılması



planlanıyorsa o bölgenin doğal yapısında var olan diğer özelliklere de sahip olması beklenmektedir. Nanoteknoloji sayesinde, biyomimetik tasarımlar yapılarak istenen özelliklere sahip biyomedikal implantlar, cihazlar ve suni organlar üretilebilmektedir. Bu ekipmanları üretebilmek için nanomalzeme alanındaki gelişmeler etkili olmuştur. Özellikle doku onarımı ve değişimi için yeni materyaller oluşturma ve biyopolimerler gibi var olan doğal malzemeleri yüzey modifikasyonu işlemine tabi tutarak kullanma alternatifleri oluşturulmuştur (Thakral et al. 2014, Torrecillas et al. 2009, Thomas et al. 2014, Tibbals 2011).

Şekil 4.3.10 İmplant ve protezlere örnekler (<https://www.pinterest.com.au/pin/775322892070359551/>, http://www.otec.info/wordpress/prothesen/_sayfalarında yayınlanan bu fotoğraflar Google görsellerinden alınmıştır.)

Nanoteknoloji, hücre yapışması için proteinlerle etkileşimi optimize etmek için ıslatılabilirlik, gözeneklilik, pürüzlülük, kimyasal ilgi gibi yüzey özellikleri üzerinde kontrol sağlar. İmplantlar için nanoyapılı malzemelerin örnekleri arasında alüminyum ve titanyum oksitler, hidroksiapatit, karbon nanofiberler ve nanotüpler, titanyum metali ve çeşitli alaşımlar, polimerler, biyoaktif camlar ve seramik polimer kompozitleri sayılabilir (Şekil 4.3.11). Nanoteknoloji yöntemleri, spesifik hücrelere ve dokulara uyum için özelleştirilmiş materyaller

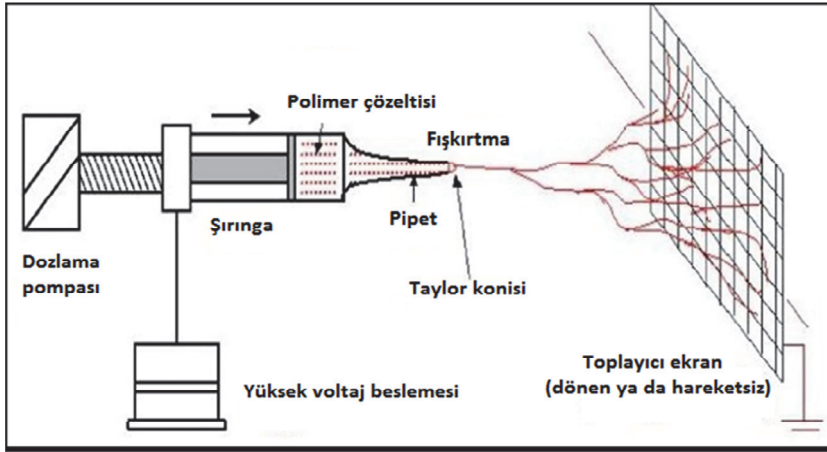


üretmeye yardımcı olur.

Şekil 4.3.11 Protezlerin nanoteknoloji ile gelişimine örnekler (<https://www.dutchcowboys.nl/technology/deze-prothese-geeft-je-een-derde-duim-en-is-helemaal-cool>, <http://fortune.com/2016/01/25/consumer-wearable-powering-next-gen-prosthetics/> sayfalarında yayınlanan bu fotoğraflar Google görsellerinden alınmıştır.)

Birçok dokunun hücrelerarası ortamı, kollajen ve elastin nanofiber demetleriyle karakterize edilir. Biyouyumlu polimerlerden üretilen nanofiber malzemelerin in vitro ve in vivo uygulamalarında, hücreye bağlandığı ve yeni hücrelerin oluştuğu gösterilmiştir.

Epitelyal, kemik ve bağ dokusunun nanofiber hücreler arası ortamını taklit etmek için, değişik nanoteknoloji tekniği ve malzemesi kullanılabilir. Şu anda, doku mühendisliği için kullanılacak olan nanofiber yapı iskele üretiminde sıklıkla elektro eğirme (Şekil 4.3.12), termal olarak indüklenen faz ayrımı gibi teknikler tercih edilmektedir. Üretilen bu iskelelerin, hücre büyümesini ve doku oluşumunu daha iyi taklit edebilmeleri için yüzey modifikasyonu işlemi uygulanarak performanslarının artırılması sağlanabilmektedir (Thakral et al. 2014, Torrecillas et al. 2009, Thomas et al. 2014, Tibbals 2011).

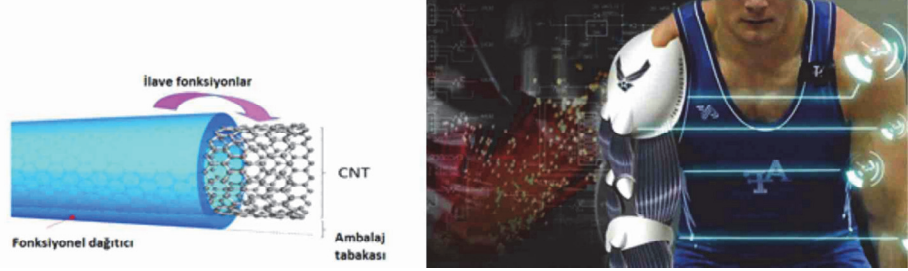


Şekil 4.3.12. Elektro eğirme yöntemi

(<https://www.semanticscholar.org/paper/Electrospinning-protein-nanofibers-to-control-cell-Nwachukwu/702a38e815c8ca018af8640994b126187bb8aa82> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Karbon nanotüplerin (Şekil 4.3.13) birleştirilmesi, kemik gibi diğer dokular için yapısal güçlendirme sağlamakla birlikte hücre büyümesine de yardımcı

olmaktadır. Aynı zamanda yapıya elektriksel iletkenlik gibi bazı önemli özellik-
özellikleri kazandırmak için de kullanılabilir. Bunun yanında karbon
nanotüplerin sinir büyüme iskelesi olarak kullanımı ise oldukça heyecan
vericidir (Şekil 4.3.13).



Şekil 4.3.13 Karbon nanotüpler ve vücuda yönelik uygulaması
(<https://phys.org/news/2015-03-carbon-nanotubes-polymers.html>,
<https://www.youtube.com/watch?v=7XarH4knurY> sayfalarında yayınlanan bu
fotoğraflar Google görsellerinden alınmıştır.)

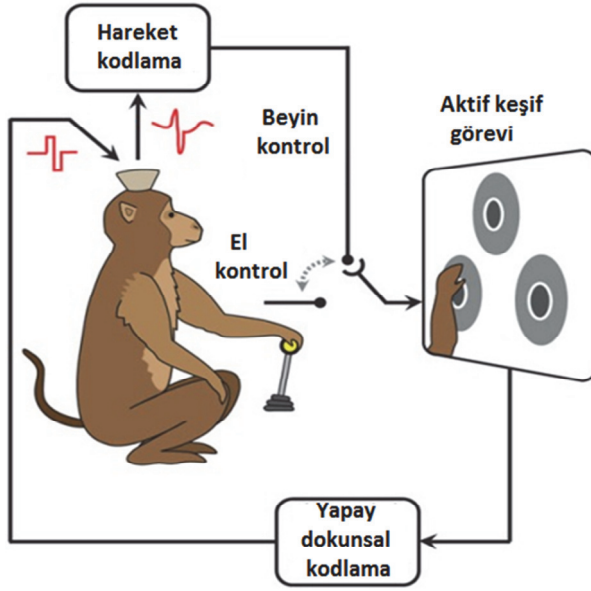
İnce titanyum dioksit nano filmleri, mikro gözenekli yapısıyla hücresel yapı
iskelesi olarak imal edilmiştir. Titanyumun (Şekil 4.3.14) seçilmesinin nedeni
düşük toksisiteye ve vücutta kanamaya neden olmayan özelliklere sahip
olmasıdır. Titanyum dioksit filmlerinin gözenek büyüklüğünü, yoğunluğunu ve
film kalınlığını hassas bir şekilde kontrol etmek için elektrokimyasal teknikler
kullanılabilir. Biyouyumluğunu ve biyoaktivitesini arttırmak amacıyla yüzeyi
biyomalzemelerle kaplanabilir (Thakral et al. 2014, Torrecillas et al.
2009, Thomas et al. 2014, Tibbals 2011).



Şekil 4.3.14. Titanyum dioksit protez (<http://nchsbands.info/new/titanium-joint-replacement.html> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Kalp yardımı veya insülin salımı için yapay pompalar, böbrek diyaliz üniteleri ve diğer biyomekanik organlar veya organ destek ünitelerinin işlevselliği doku mühendisliği ve protezlerin başarısına bağlıdır. Bu nedenle, tıbbi ve cerrahi robotlar da nanoteknolojiden dolaylı olarak etkilenmiştir. Bu etkiler sayesinde, nanoaygıtlar ve nanoteknolojinin aktif hale getirdiği mikroaygıtlar, hem robotik hem de ileri protezler için gerçek zamanlı kontrol stratejilerinin ve otomatik geri bildirim döngülerinin kalbinde yer alan bilgi işlem, iletişim, sensörler, çalıştırıcılar ve kontrolörlerin performansını ve işlevselliğini arttırmıştır (Thakral et al. 2014, Torrecillas et al. 2009, Thomas et al. 2014, Tibbals 2011).

Protezler, sinirsel uyarı, kayıp motor işlevselliğinin değiştirilmesi, kayıp duyuşal işlevselliğinin değiştirilmesi veya her üçünün kombinasyonu için geliştirilen yapay cihazları kapsamaktadır. Nöral protezler (Şekil 4.3.15) bunlara bir örnektir. Nöral protezler; motor ve duyuşal olmak üzere iki çeşittir. Duyusal nöroprotezler, ses ya da ışık gibi dış uyaranları, ya doğrudan ya da dolaylı olarak sinirsel yollarla beyne bağlanan sinyallere dönüştüren, kayıp ya da hasarlı algı yeteneğini geri kazandıran aygıtlardır. Gözlükler ve harici işitme cihazları birer protezdir, ancak kulak salyangozu implantı veya yapay retina gibi duyuşal nöroprotezler, sinir sistemine elektriksel uyarı veren aktif cihazlardır. Motor nöroprotez cihazları beyin veya motor sinir yolundan sinyal alır ve bu bilgileri kullanıcının amacına yönelik bir çalıştırıcı cihazın kontrolüne dönüştürür. Beyin ile tamamen etkileşime girmek için, bir nöroprotezin sadece beyinden sinyal almaması, aynı zamanda geri bildirim için duyuşal bilgiyi de geri göndermesi gerekir. Bu geri bildirim görsel, işitsel, kinestetik ve dokunsaldır (Thakral et al. 2014, Torrecillas et al. 2009, Thomas et al. 2014, Tibbals 2011).



Şekil 4.3.15. Nöral protezlerin çalışma prensibi
(<http://neurotechzone.science/posts/874> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Özet

Yapay yapılı malzeme ve tekniklerle doku yapısının ve işlevinin restorasyonu, nanoteknolojinin uygulanmasıyla yeni olanaklar kazanmaktadır. Nanoölçüm yöntemleri uygulandığında, ilaç dağıtımı, implantlar, doku mühendisliği ve protez cihazlar arasında bir yakınlaşma gerçekleşmektedir. Nano ölçekteki doku ile etkileşim, biyomoleküler seviyenin yanı sıra eşsiz yüzey ve enerjik nano ölçekli etkilerin sinyallerini içerir.

Nanoteknoloji, implantlar için nano-mühendislikli biyoaktif materyaller, canlı hücrelerin kapsüllenmesi ve immün koruma için doku implantları, ve ayrıca protez cihazlar için minyatür ve güç mühendisliği alanlarında önemli etkiler yapmaktadır.

Bu yaklaşımların çoğunun etkinliği ve güvenliğinden önce ön çalışmaları büyük ölçüde tamamlanmış olabilir. Ancak bu çalışmaların sonuçlarının, klinik deneylere ve deneyimlere dayanarak pratiğe dönüştürülmesi gerekmektedir.

Kaynakça

- Baetke SC, Lammers T, Kiessling F. (2015) Applications of nanoparticles for diagnosis and therapy of cancer. *British Journal of Radiology*, 88: 20150207.
- Bellah, Md. M., Christensen, S.M., and Iqbal , S. M. (2012) Nanostructures for Medical Diagnostics, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 486301, 21 pages.
- Emeje, M.O., Obidike I.C., Akpabio, E.I. and Ofoefule, S.I. (2012) Recent Advances in Novel Drug Carrier Systems: Chapter 4: Nanotechnology in Drug Delivery, <http://dx.doi.org/10.5772/51384>.
- Jackson, T.C., Patani, B.O. and Ekpa, D.E. (2017) Nanotechnology in Diagnosis: A Review. *Advances in Nanoparticles* , 6, 93-102.
- Jahangirian H., Lemraski, E.G., Webster, T.J., Rafiee-Moghaddam R., Abdollahi Y. (2017) A review of drug delivery systems based on nanotechnology and green chemistry: green nanomedicine, *International Journal of Nanomedicine*, 12, 2957–2978,
- Kawadkar, J., Chauhan, M.K., Maharana, M. (2011) Nanobiotechnology: Application of Nanotechnology in Diagnosis, Drug Discovery, and Drug Development, *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 4, 23-28.
- Rajasundari, K. and Ilamurugu, K. (2011) Nanotechnology and Its Applications in Medical Diagnosis, *Journal of Basic and Applied Chemistry*, 1(2)26-32.
- Suri, S.S., Fenniri, H., and Singh, B. (2007) Nanotechnology-based drug delivery systems, *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 2:16.
- Thakral, G.K., Thakral, R., Sharma, N., Seth, J., Vashisht, P. (2014) Nanosurface-The Future of Implants, *Journal of Clinical and Diagnostic Research*, 8(5): ZE07-ZE10.
- Thomas, B., Mathew C.A., Muthuvignesh, J. (2014) Nanotechnology-Applications in Prosthodontics: A Literature Review, *Journal of Orofacial Research*, 4, 103-110.
- Tibbals H.F. (2011) *Medical Nanotechnology and Nanomedicine*, CRC Press Taylor & Francis Group.
- Torrecillas, R., Moya, J.S., Díaz, L.A., Bartolomé, J.F., Fernández, A., Lopez-Esteban, S. (2009) Nanotechnology in joint replacement, *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 1, 540-552.

4.4 TEKSTİL UYGULAMALARI

Evren ÇAĞLARER
ecaglarer@gmail.com
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ

GİRİŞ

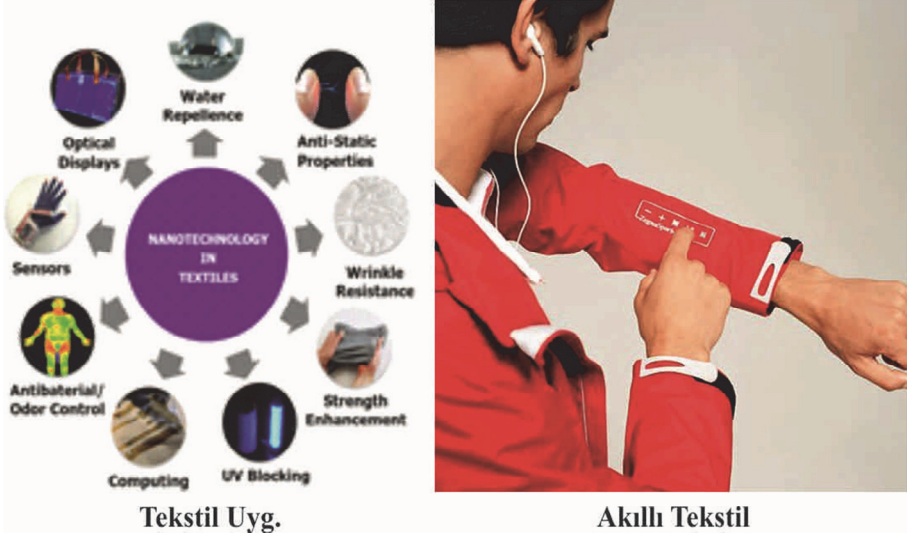
Nano malzemelerin eşsiz ve yeni özellikleri ile ekonomik potansiyelleri, sadece bilim insanları ve araştırmacıların değil aynı zamanda çeşitli sektörlerin de ilgi odağı olmuştur.

Küresel tekstil endüstrisindeki trendler, rekabetçi fiyatlar, rakiplerin sayısı, düşük kar oranları geleneksel tekstil sektörünün hayatta kalmasını zorlaştırmaktadır. Dünya tekstil pazarının bu durumu ile ayakta kalabilmek için, müşteri tarafından yeni ürün veya malzemenin geliştirilmesi talep edilmektedir. Nanoteknoloji, henüz emekleme aşamasında olmasına rağmen, tekstil performansını iyileştirerek tekstil endüstrileri için son derece umut verici ve parlak bir gelecek sunmaktadır.

Bir maddenin boyutu nanometre aralığına indirildiğinde çok farklı özellikler kazanarak değişir. Tekstil teknolojisi, nano teknolojiyi kullanarak, uzmanlaşmış tekstil ürünlerinin uygulanmasında, tıbbi tekstil, alev geciktirme, zorlu çevre veya yıkama koşullarından uygun, boyama ve bitirme işlemleriyle çeşitlendirilerek farklı alanlar için kullanılabilir.

Farklı nano elyaf üretimi ya da bitim işlemlerinde kullanılan uygulamalar sayesinde üretilen tekstiller, hava geçirgen, su itme, kırışmasızlık, buruşmazlık , alev geciktirme, anti statik özellik, UV koruması, su geçirmezlik, renk değiştirme, anti bakterial gibi önemli ve özel davranışlara sahip olurlar. Dahası malzeme teknolojilerinin gelişimiyle, tekstillere zeka kazandırılarak "akıllı" kıyafetler de üretilmektedir.

.Anahtar Kelimeler: Nano tekstil, Nano fiber, Akıllı tekstil



Ali Tüydür tarafından tasvir edilmiştir.

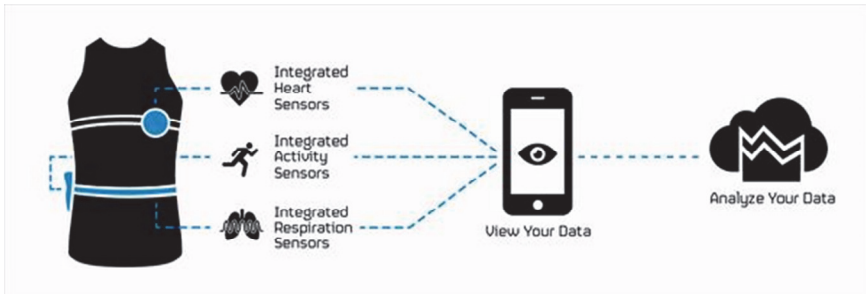
Kaynak:(a)<http://www.nanowerk.com/spolight/sptid=42713.php#ixzz42LCmRRGH&i>,
(b) <https://tr.pinterest.com/pin/514958538628662382/?lp=true>

4.4.1 Nanoteknoloji İle Üretilen Akıllı Tekstiller

Akıllı tekstiller, kullanıcıya artan işlevsellik kazandıran teknolojileri içerecek şekilde tasarlanarak üretilirler. Nanomalzemeler kullanılarak daha önce hayal bile edemediğimiz çok çeşitli fonksiyonlara sahip kumaşlar elde edilebilir.

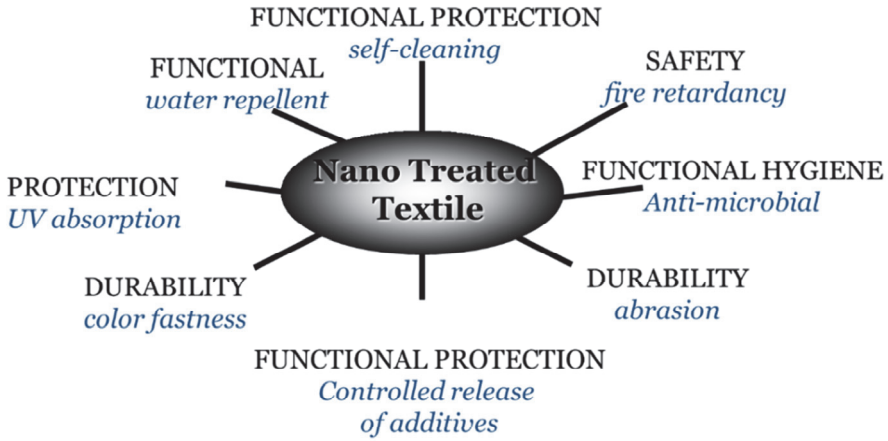
Üzerine bir bardak meyve suyu dökülen gömleğin ya da çamurlanan pantolonun sahip olduğu su iticilik özelliği kirlenmesine engel olur.

Bu tekstiller, diğer cihazlarla iletişim kurma, enerji yönetimi, diğer malzemelere dönüşme ve kullanıcıyı çevresel tehlikelere karşı koruma gibi birçok potansiyel uygulamaya sahiptir. Son yıllarda giyilebilir tekstil bazlı kişisel sistemlere yönelik araştırma ve geliştirme; sağlık izleme, koruma güvenlik alanlarında oldukça ilgi görmektedir. Giydiğimiz tişört üzerindeki nanosensörler sayesinde kalp atışlarımızı vücut ısıımızı ve kan değerlerimizi düzenli kontrol ederek, istenmeyen bir durum olduğunda bizleri ya da kablosuz bir hatla doktorumuzu haberdar edebilecek haberleşme düzeyine ulaştırır.



Kaynak: <https://www.hexoskin.com/blogs/news/tagged/wearable-technology>

Tekstilde kullanılan malzemelere nanometre boyutlarında farklı özellikler kazandırılması, çok önemli gelişmelere yol açar. Örnek olarak, çorap ipliğinin gümüş nano parçacıklarla kaplanmasıyla çorap içerisinde bakteri ve mikrop barınmasını engelleyeceğinden, koku oluşumunu da önlenmiş olacaktır. Suyu sevmeyen (hidrofobik) kumaşlardan üretilmiş tekstiller kirlenmeyi engeller, dolayısıyla yıkama ve tekrar ütüleme ihtiyacı en aza indirilmiş olur. Böylece su tüketimi azalacak, hatta belki bir süre sonra çamaşır makinaları bile tarihe karışacaktır.



Kaynak: Bahir Dar University EiTEx Nano-Technology application in Textiles
By: Bademaw Abate

Renk değiştirebilen kumaşlar arazide kamuflaj etkisi gösterirken, güneş ışınlarından koruyan (UV koruyucu), zorlu ortam koşullarında kullanılan, aşınma dayanımı yüksek nano tekstiller ise özellikle askeri uygulamalarda büyük ilgi görmüştür.

Esnek ve yıkanabilen nanosensörlerin ve aygıtların kumaş içerisine aktarılmasıyla, kullandığımız elbiselerimiz yeni boyutlar kazanacak; elbise artık görecek, duyacak, hissedecek, komut verecek ve enerji üretecek hale gelecektir.

Pasif Akıllı Tekstiller

Akıllı tekstildeki ilk nesil, çevredeki değişikliğe bakılmaksızın, tekstile pasif bir ek özellik sağlar. Örneğin, oldukça yalıtımlı bir kat, dış sıcaklıktan bağımsız olarak aynı derecede yalıtkan kalmaya devam edecektir. Diğer örnekler, anti mikrobik, koku öneyici (antiodor), anti-statik, kurşungeçirmez olmak üzere geniş bir yelpazede bulunmaktadır.



Pasif Akıllı Tekstil

Sensör Teknolojisi

Kaynak: a) <https://www.cnet.com/news/tommy-hilfiger-launches-solar-power-jackets-to-charge-your-phone/>,
b) https://www.polyu.edu.hk/ife/corp/en/publications/tech_front.php?tfid=314,
c) <https://www.behance.net/gallery/28033423/Liquid-MIDI>

Aktif Akıllı Tekstiller

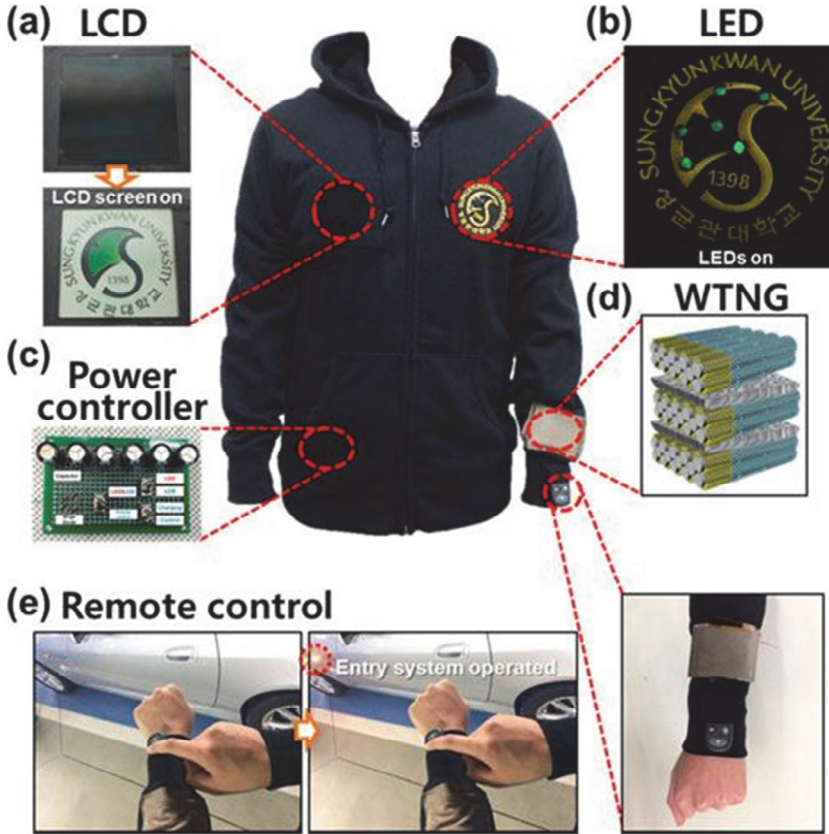
İkinci nesilde, hem aktüatörler hem de sensörler rol alır. İşlevlerini değişen çevreye otomatik olarak uyarlayan tekstiller aktif akıllı tekstillerdir. Aktif akıllı tekstiller şekil belleği, renk değiştiren (kamuflej), suya dayanıklı ve buharı geçiren (hidrofilik/gözeneksiz), ısı depolanması, ısı ayarlı (termo regüleli), buhar emici ve ısıyla değişen kumaş, elektrikle ısıtılmış takım elbiselerdir.

Ultra Akıllı Tekstiller

Çok akıllı tekstil, çevresel koşullara veya uyarılara kendilerini algılayabilir, tepki verebilir ve uyarılabilen üçüncü nesil akıllı tekstillerdir.

Çok akıllı ya da zekâ içeren tekstiller esasen beyin gibi çalışan, biliş, akıl yürütme ve aktive etme kapasitesi olan bir birimden oluşur. Geleneksel tekstil ve giyim teknolojilerinin malzeme bilimi, yapısal mekanik, sensör ve aktüatör teknolojisi, ileri işleme teknolojisi, iletişim, yapay zekâ, biyoloji gibi bilim dallarıyla başarılı bir şekilde çalışmaları sayesinde, çok akıllı tekstillerin üretimi artık bir gerçektir.

Yeni elyaf ve tekstil malzemeleri ile minyatür elektronik bileşenler, akıllı tekstillerin hazırlanmasını ve böylece gerçekten kullanışlı akıllı kıyafetler yaratmaktadır. Bu akıllı kıyafetler sıradan giysiler gibi giyilir ve tasarlanan uygulamalara göre çeşitlilik göstermektedir.



Kaynak: <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=39169>

4.4.2 Nano Tekstil Üretim Yöntemleri

Tekstilde nanoteknoloji uygulamalarının sonucunda oluşan ürünler, nano tekstiller olarak adlandırılır. Bu tanım, nanoteknoloji uygulamaları sonucu elde edilen tüm tekstil yüzeylerini ifade etmektedir.

Nano tekstillerinin üretiminde iki ana yaklaşım vardır.

- a) Lif ve iplik üretimi sırasında nano teknoloji kullanımı
- b) Tekstil bitim işleminde nano teknoloji kullanımı ve materyal içinde boyutlandırma

4.4.3 Lif ve İplik Üretimi Sırasında Nano Teknoloji Kullanımı

Doğal ve sentetik bütün tekstil ürünlerinin yapıtaşları moleküllerdir. Bu moleküller lif oluşturacak şekilde dizilirler, lifler de iplik eldesi için kullanılır. Bir kumaşın kullanım performansını geliştirmenin kalıcı yolu kumaşı meydana getiren liflerin, moleküler düzeyde takviyelendirilmesiyle mümkündür.

Nano malzeme, yaklaşık olarak 100 nm ve altında boyutlara sahip ve bu boyutlarından dolayı eşsiz bir takım özellikler gösteren malzemelere denir. Nano malzemeler organik ve inorganik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. İnorganik nano malzemeler, yapılarında karbon yer almayan ve diğer elementlerden oluşan nano yapılarıdır. Organik nano malzemeler ise, bileşiminde karbon elementi bulunan nano yapılarıdır. Nano malzemeler, genellikle boyutsal olarak sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırmaya göre;

- 0-D nano malzemeler (nano partikül)
- 1-D nano malzemeler (nano tüp, nano tel, nano fiber)
- 2-D nano malzemeler (nano film)

Nano elyaf, nano lif ya da nano fiber, ortalama lif çapları nanometreler, ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) ölçüsünde olan yaklaşık olarak bir insan saçı telinin binde biri kadar ince liflerdir. Günümüzde üretilen en küçük nano lifler 1.5 ve 1.75 nm arasındadır. Nano lifler 2-600 nm çap aralığında olduğu için çıplak gözle görmek imkânsızdır. Nano liflerin boyutlarının çok çok küçük olması sebebiyle eşsiz kimyasal ve fiziksel özellikler kazanırlar bununla beraber çok küçük ve dar alanlarda kullanılabilirler.

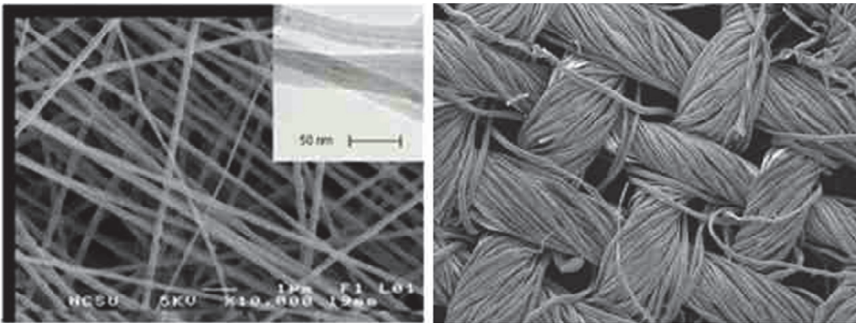
Nano liflerin yüzeyleri ile hacimleri karşılaştırıldığında ise, oldukça büyük bir yüzey alanına sahip oldukları anlaşılmaktadır. Nano lifler mevcut yüksek yüzey alanı kimyasal reaksiyonlar meydana getirebildiği için çok çok küçük ortamlar gerektiren yeni teknolojiler için oldukça uygundur.

Normal tekstil liflerinin çapı 10000 nm ya da daha geniştir. Tipik bir nano lifin çapı ise 10 nm ya da daha geniştir. Tekstilde liflerin spesifik yüzey alanı lif çapı ile orantılıdır. Nano boyutlarındaki lifler mikro ölçekli tekstil liflerinden 1000 kat fazla spesifik yüzey alanına sahiptir.

Esneklik, yüksek porozite, küçük gözenek boyutu, aksel mukavemet gibi özellikleri çok farklı ve geniş uygulama alanları bulmasına neden olmuştur. Nano liflerin nano katalist doku çatısı, koruyucu tekstiller, filtrasyon ve optik gibi alanlarda kullanımı vardır.

Nanolif Üretim Yöntemleri

- Kendiliğinden tutunma (self assembly) metodu
- Faz Ayırımı (phase separation) metodu
- Şablon sentez (template synthesis) metodu
- Çift bileşenli ekstrüzyon (bicomponent)
- Çekme (drawing) metodu
- Eriyik üfleme (meltblown) metodu
- Eğirmeli bağlama (spunbond) metodu
- Elektroeğirme (electrospinning) metodu



Nanoteknoloji Tekstil Yüzey Örnekleri

Kaynak: <https://www.euroresidentes.com/tecnologia/nanotecnologia/nuevos-tejidos-con-nanotecnologia-que-se-limpian-solos>

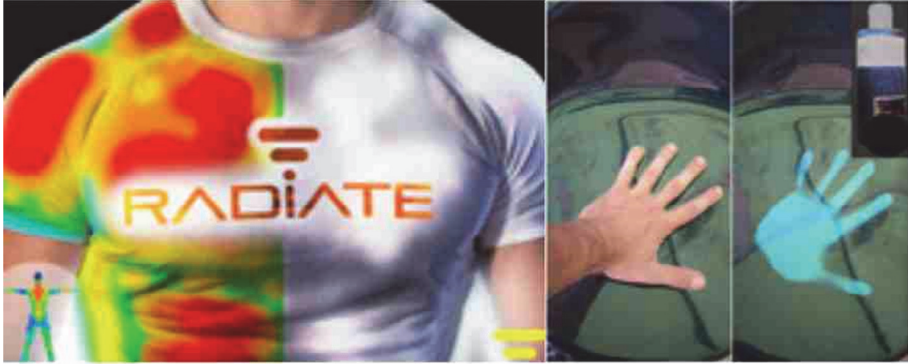
4.4.4 Nano Bitim İşlemleri

Nano Emülsiyon

Emülsiyonlar, basit bir tanımla, birbiri ile karışmayan en az iki sıvının birbirleri içerisinde damlacıklar halinde dağıldığı heterojen sistemlerdir. Bu sistemler, hidrofilik ve lipofilik iki fazdan oluşurlar. Bu iki faz, emülsiyonun iç ve dış fazı olarak adlandırılmaktadır. Dış faz, sürekli faz olarak da tanımlanmaktadır ve iç fazı damlacıklar halinde taşımaktadır. Nano emülsiyonlarda damlacıklar boyut olarak 20-200 nm arasında bir dağılım göstermektedirler.

Emülsiyon yöntemiyle tekstil yüzeylerine çeşitli özellikler kazandırılır. Bunlar;

- Yağ Ve Su İtici Bitim İşlemleri,
- Süper Hidrofobik Bitim İşlemleri,
- Hidrofibik Bitim İşlemleri,
- Fotokatalitik Kendin Temizleyen Bitim İşlemleri,
- Antibakteriyel Bitim İşlemleri,
- UV Koruma Bitim İşlemleri,
- Antistatik Bitim İşlemleri,
- Güç tutuşurluk.



Vücut Isısıyla Renk Değiştiren Tişört

Termo Kromik Tekstil

Kaynak: a) <https://www.psfk.com/2013/03/color-changing-workout-clothes.html>
b) <https://www.instructables.com/id/How-to-Make-Thermochromic-Ink/>

Su ve kir iticilik beklentilerden biridir, hayatın her alanında su geçirmeyen ancak nefes alabilen ürünlere talep artmaktadır. Bu nedenle yapılan araştırmalar

sonucu su iticilik ve su geçirmezlik uygulamalarının bir üründe bir araya getirilerek su itici özellikte, nefes alan ve yeterli performansa sahip kumaş ve tekstil ürünleri üretimi gerçekleştirilmiştir.

1990'larda çok iyi su iticilik özelliği olan bitki yapraklarının (lotus bitkisi vb.) mikro yapılarının incelenmesinin sonucu olarak, hidrofobik olma özelliği açıklanmıştır. O zamandan beri, kimya teknolojisindeki olanakların da artmasıyla, yapay hidrofob yüzeyler geliştirilmiş ve çeşitli alanlarda uygulanmıştır.

Tekstilde, kumaşların su veya kir direncinin geliştirilmesinde, kumaşı sıvı ile ıslanmaktan korumak önemlidir. Polarite ve hidrojen bağları gibi etkili molekül içi kuvvetlerinin bulunması kumaşa mukavemet, ısıl direnç ve kuru temizleme direnci sağlanmaktadır. Bununla birlikte bu kuvvetler, dış giysilik ürünlerin kar ve yağmura karşı düşük direnç göstermesine neden olmakta ve liflerin su ile kolay ıslanmasını sağlamaktadır. Bu problem kumaşların çeşitli su itici kimyasal maddelerle kimyasal olarak veya mekanik olarak kaplanması ile çözülebilir. Su itici bileşikler kumaşın dış yüzeyini hidrofobik gruplarla örter. Bu hidrofobik gruplar su moleküllerini düşük enerji yüzeyi oluşturarak iterler. Su iticilik işleminin esası; lifler üzerinde çok ince hidrofob zar oluşturmaktır. Su itici kumaş, yağmura karşı belirli bir derecede koruma sağlamaktadır. Ancak uzun süreli ve şiddetli bir yağmur esnasında, su zamanla açık olan gözeneklerden içeriye doğru girmektedir. Su itici bir yüzey aynı zamanda su buharının uzaklaşmasına izin verir. Su buharının uzaklaşabilmesi kumaşın, tüm yüzeyi kaplanan kumaştan daha konforlu olmasını sağlar.

Su iticilik bitim işlemlerinde kullanılan maddeler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

- a) Reçine oluşturan su iticilik maddeleri,
- b) Yağ asidi + Kromklorür kompleksi,
- c) Parafin ve mum emülsiyonları,
- d) Organik Silisyum Bileşikleri (Silikonlar),
- e) Florokarbonlar.



Termokromatik Fotokromatik ve Hidokromatik Ürünlerin Gösterimi

Kaynak: <http://colourchangingink.com/>

Süper Hidrofobik Bitim İşlemleri

Su damlası bir yüzeyde küresel bir şekilde durma eğilimi gösteriyorsa, bu yüzey hidrofobik yüzey olarak adlandırılmaktadır. Burada “hydro” su ve “phobos” korku anlamına gelmektedir; yani hidrofobik kelimesi suyu sevmeyen anlamını taşımaktadır. Bir katının sıvı tarafından ıslatılma miktarı temas açısı ile ölçülür. Temas açısı 90 dereceden küçük ise yüzey ıslanabilir (hidrofilik), büyük ise yüzey ıslanamaz (hidrofobik) denir. Yüzey ıslanamazlık özelliğini çok fazla gösteriyorsa, yani temas açısı 180 dereceye yaklaşıyorsa veya 150 dereceden büyükse, buna süperhidrofobik yüzey denir.

Süperhidrofobik yüzeylerin geliştirilmesi konusunda yapılan bilimsel çalışmaların sonuçları, çeşitli endüstriyel ve mühendislik uygulamaları için umut vaat etmektedir. Özellikle kaplama teknolojisinde sağlanan gelişmelerle kendi kendini temizleyen, leke tutmayan, antimikrobik vb yüzeyler elde edilebilmektedir. Bu özellikleri elde edebilmek için polimerik kaplamalar, nanoboyutta silika veya metal oksitler içeren yüzeyler sentezlenmektedir.



Süperhidrofobik Yüzey
Su geçirmez kağıt

(<https://www.popsci.com/technology/article/2012-04/nanoparticle-coating-makes-plain-paper-magnetic-and-waterproof>)

Silika kaplamalar, yüzeyde nanoboyutlu silika kürecikleri oluşturulması ile gerçekleştirilmektedir. Benzer şekilde yüzeyde nanoboyutlu metal oksit çubukları oluşturularak da süperhidrofobik özellikler sağlanabilmektedir.

Süper hidrofobik yüzeylerin tasarlanmasında hızla gelişen dallardan biri, su tutmaz kumaşların oluşturulmasıdır. Su tutmazlık; çadır bezi, iş kıyafetleri, şemsiyeler gibi ürünlerde kullanılan kumaşlardan, cerrahi personel kıyafetlerine kadar geniş bir alanda yer alır. Ayrıca tıbbi giysilerde kullanılan süperhidrofobik ve antimikrobik kumaşlar sayesinde, ameliyat esnasında enfeksiyon riski azalır.

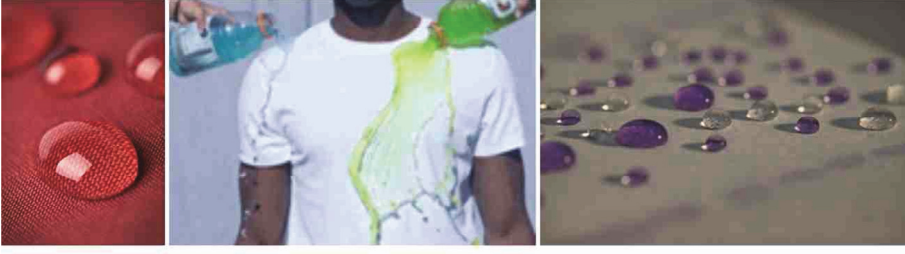
Fotokatalitik Kendin Temizleyen Bitim İşlemleri

Fotokataliz olarak adlandırılan ışık altındaki kataliz, bilim dünyasının büyük ilgisini çekmektedir. TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesi, Fujishima ve arkadaşlarının UV ışınları etkisi ile TiO_2 partiküllerinin bulunduğu bir ortamda, sudan hidrojen elde etmeye yönelik yaptıkları bir çalışmada tesadüfen ortaya çıkarılmıştır. "Honda-Fujishima" etkisi olarak bilinen bu çalışma, fotokataliz tarihinin de başlangıcını oluşturmuştur. Başarılı sonuç elde edilince, TiO_2 'in organik molekülleri parçalayacağı fikri ortaya çıkmış ve bu amaçla detaylı bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır.

A. Fujishima ve K. Honda 1972'de elektrolit bir solüsyona batırılmış platin bir elektrot sayıcı ve bir titanyumdioksit fotoanodunu kullanarak indüklenmiş su bölümü-ultraviyole ışığı düzeneğini elde etmişlerdir ve 1973 petrol krizinden önce bunu açıklamışlardır. Bu, güneş enerjisini yarı iletkenlerle veya benzeri maddelerle başka enerjilere dönüştürülebilmeye imkan sağlamıştır. Bu tip reaksiyonlar ticari olarak TiO_2 tozu ve kaplamasıyla organik bileşenlerin fotokatalitik oksidasyonu sonucu çevresel temizlemede kullanılmıştır.

Hidrofobik Bitim İşlemleri

Su sever bu yapılar, hidrofobik yapıların tersine davranış gösterirler. Su ile inorganik materyalin temas açısı camda 20-30 derecedir. Silikon reçine veya florokarbon polimerler gibi bilinen hidrofobik reçinelerle suyun temas açısı sırasıyla 70-90 derecedir ve çoğunlukla 90 dereceden daha fazladır. Suyu temas açısı 10 dereceden daha az olan çok az materyal vardır. Bu materyaller düşük dayanıklılığa sahiptir ve düşük temas açıları çok uzun süre korunamaz.



Hidrofibik Yüzey

Kaynak: a) <https://genesisanotech.wordpress.com/2014/12/10/nano-coatings-for-textiles-and-nonwovens-the-future-is-now/>

b) <https://dornob.com/water-repelling-shirt-fabric-laughs-in-the-face-of-moisture/#ixzz2qBTxTnzq&i>

Antibakteriyel Bitim İşlemleri

Tekstil ürünleri yapıları ve kullanıldıkları yerler açısından mikro organizmaların yaşaması ve çoğalması için uygun sıcaklık, nem ve besin maddesi sağlayan ortamlardır. Tekstil yapılarının aralarına yerleşen mikro organizmalar tekstil ürünün kendisine ve kullanıcıya zarar verebilmektedir. Antimikrobiyal özellik kazandırılan tekstil ürünleri mikro organizmaların neden olduğu etkileri azaltmaya ve ortadan kaldırmaya yardımcı olmaktadır. Bu ürün grupları, mikro organizmaların önüne geçilmesi, enfeksiyonların kontrol altında tutulması, mikro organizmalardan kaynaklanan koku, lekelenme ve renk değişiminin önlenmesi ve kalite kaybının engellenmesi amacı ile kullanılmaktadır.

Antimikrobiyal uygulamalarda kullanılan en yaygın etken maddeler triklosan, kuaterner amonyum tuzları ve metallerdir (gümüş, bakır, çinko vb). Bunlar dışında halamin türevleri, kitosan gibi pek çok etken maddenin kullanımı ile ilgili çalışmalar da yürütülmektedir.

Antimikrobiyal tekstiller, etken maddenin lif katılmasıyla (lif çekimi sırasında polimer çözeltilisine katılarak ya da lif çekiminden sonra applike edilerek) veya tekstil ürününe doğrudan uygulanmasıyla üretilmektedir. Konvansiyonel çektirme ve emdirme yöntemleri doğal ve sentetik liflerden yapılmış kumaşlara antimikrobiyal kimyasalların bitim işlemi ile verilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Spreyleme ve kaplama yöntemleri de antimikrobiyal kimyasalların uygulamasında kullanılabilir.

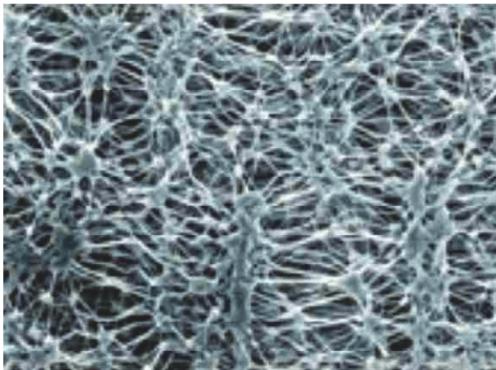
UV Koruma Bitim İşlemleri

UV koruyucu giysi tarafından gerçekleştirilen en önemli işlev, kullanıcıyı hava şartlarından ve güneşin zararlı ultraviyole ışınlarından korumaktır. Tekstil malzemelerine UV koruma özelliği kazandırmak amacı ile yaygın kullanılan nano tanecikler çinko oksit, titanyum dioksit, silikon dioksit ve alüminyum oksittir. Bu nano tanecikler zararlı UV ışınlarını emerek ya da yansıtarak koruma sağlanmaktadır. UV koruyucu nano tekstiller özellikle arazi giysilerinde, perdelerde, dış mekân ürünlerinde, tentelerde, çadırlarda, dış mekân boyalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

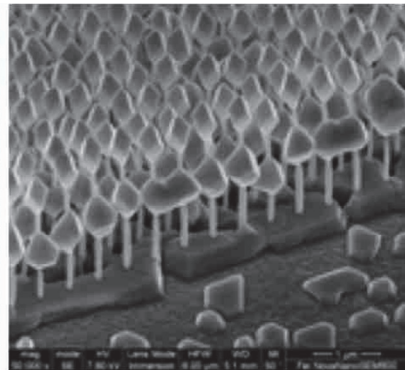
Antistatik Bitim İşlemleri

Sentetik tekstil, daha az su absorbe ederek statik şarj birikimine yatkındır. Nano boyutlu TiO_2 , ZnO whisker, nano antimon katkılı kalay oksit ve silan nanosol sentetik elyaflara antistatik özellikler kazandırabilir. TiO_2 , ZnO ve TiO_2 nano partikülleri elektrik iletken malzemelerdir ve bu liflerdeki statik yükün dağılmasına yardımcı olurlar.

W.L. Gore ve Associates, nano teknolojiyi koruyucu giysiler için antistatik bir zar geliştirmek için kullandı. Goretex® antistatik, kullanıcıyı elektrostatik deşarjlardan, hava, ısı ve alevden koruyan çok fonksiyonlu bir tekstildir. Elektrik iletken nano parçacıklar, Goretex membranının elyaflarında homojen olarak sabitlenir ve statik yük birikimini önleyen dayanıklı elektrik iletken bir ağ oluşturur.



Goretex



Nano Katmanlı Kaplama

Kaynak:

<http://www.emeraldinsight.com/journals.htm?articleid=875516&show=html>

Güç Tutuşurluk

Bu tekstiller özellikle yüksek sıcaklıkta çalışan alanlarda büyük önem taşırlar.En önemli güç tutuşurluk maddeleri üç kategoride sınıflandırılabilir. Bunlar fosfor ve halojenlere dayalı temel güç tutuşur maddeler, tek başlarına kullanıldığında az miktarda güç tutuşur etkiye sahip olup, temel güç tutuşur maddelerle kullanıldığında etkinliği artan sinerjistik maddeler (fosforla azot, halojenlerle antimon kullanımı gibi) ve fiziksel etkilerle aktifliklerini ortaya çıkaran güç tutuşur maddelerdir (borat, alüminyumtrihidrat, kalsiyum karbonat gibi) (Schindler ve Hauser, 2004; Chivas ve diğ., 2009; Brancatelli ve diğ., 2011).

Nanokaplama

Nano kaplama yöntemleri temel olarak;

- Self Assembly (Kendini Onaran) Nano Kaplama,
- Plazma Polimerizasyonu Bazlı Nano Kaplama,
- Sol Gel,
- Katmanlı (Layer By Layer) Nano Kaplamalar şeklinde gruplanabilir.



Nano Katmanlı Kaplama

Kaynak: <http://www.techphlie.com/2016/03/smart-clothingthat-will-adjust-itself.html>

Nanolayer kaplama ve kendi kendini onarma işlemi:

Nanolayer kaplama tekstil içerisinde gelenekselden farklı olarak tamamen yeni bir kaplama teknolojisidir. Nanolayer kaplama anlayışı kendi kendine birleşmiş tek katlı tabakaların kimyasal moleküler formülü içerisinde alt tabaka üzerinde bir nanometre derinliği kadar tek bir kat oluşumu esasına dayanır. İlave edilen

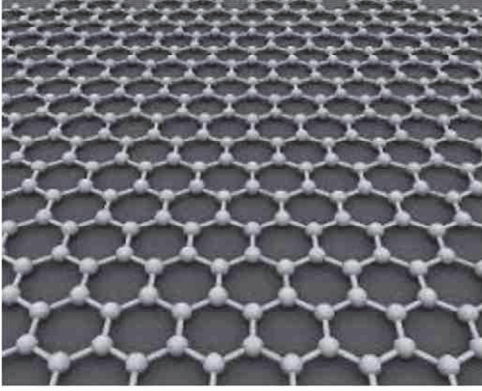
katmanlar bundan başka bir nanometre derinliği içinde eklenebilirler. Ayrıca kaplama kalınlığı, düzgünlük ve yoğunluk nanolayer kaplamanın önemli karakteristik özelliğidir. Kumaş üzerinde devamlı olarak ince, eşit düzeyde aynı yoğunlukta bir katman meydana getirerek kaplama esasına dayanır. Plazma, iyon kümesi ve kimyasal uygulamalarla üretim teknikleri sayesinde elektrolitler ve nano partiküller kimyasal çökeltme için bir üst nano layerin farklı, gerekli işlevselliğine göre çeşitli katmanlarda farklı özellikler sunabilirler.

Tekstildeki nano layer kaplama aynı zamanda kendi kendini onarabilir niteliktedir. Üst katman içindeki kimyasal molekül kazayla bir yer yırtıldığında ve söküldüğünde boş yerlere gelerek moleküllerin üstünü örtecek şekilde hareket eden moleküller aynı zamanda geriye hareket ederler. Ya da moleküller buldukları katmandan nano katmanları içerisinde gerektiğinde elektrostatik nütürleşmeyi sağlarlar. Bu kendi kendini yenileme işlemi, nano katmanları boyunca elektrostatik efekt olarak meydana gelir. Devam eden araştırma çalışmaları, tekstildeki nano layer kaplamanın, seramikte kullanılan indium-kalay-oksit madenleriyle ışık tayfi (multi-spectral) kamuflaj materyalleri geliştirmektedir.

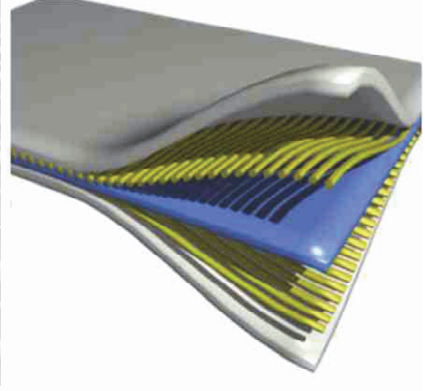
Nano Kompozit Kaplama

Dolgu taneciklerinin nm boyutunda olması sebebiyle nano kompozitler yüksek alan/hacim oranlarına sahiptir. Polimer matrisler içine eklenen çok düşük yoğunluktaki nano tanecikler bile polimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde ciddi artışlara sebep olmaktadır. Polimerler işlenme kolaylıkları, mekanik davranışları, esnek yapıları ve düşük yoğunlukları nedeniyle nano kompozit üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Nano kompozit üretimde en yaygın kullanılan termoplastik polimerlerin başında polivinilklorür, poliüretan, politetrafloroetilen, polivinil alkol polipropilen, polietilen, poliamid ve poliester türleri gelmektedir. Nano kompozit kaplamalar temel olarak 3'e ayrılabilir:

- Kil Bazlı Kompozit Kaplama
- Silika Bazlı Kompozit Kaplama
- Karbon Nano Materyal Bazlı Kaplama



Nano Kompozit Malzeme



Kompozit Malzeme

Kaynak: a) <http://gurmezin.com/30-usage-areas-for-super-material-graphen/>
b) <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=42713.php>

Nano Boyama

Nanoteknoloji, tekstil kimyasal işleminin tüm yönlerine değinmekle birlikte, nispeten dokunulmamış bir alan, boyama işlemidir. Artan müşteri ihtiyaçlarını karşılamak ve piyasada pay sahibi olmak, çok yönlü ve çok fonksiyonlu tekstil ürünlerini geliştirmek için, boyahanelere nano teknolojik ilerlemeler getirilmelidir. Nanoteknoloji ayrıca, nano yapı ve yüzey işlevselliği, kuru teknikler kullanılarak kumaş üzerine kazandırılabilirdiğinden su kullanımını azaltabilir. Tekstile uygulanan geleneksel boyama teknikleri (boyama, leke kovucu, alev geciktirici, antibakteriyel uygulamalar) genelde ıslak-kimyasal işlem adımları sayesinde çok fazla atık su tüketir.

4.5 ÇEVRE UYGULAMALARI

Serpil EDEBALI

serpilcetin@gmail.com

İmren HATAY PATIR

imrenhatay@gmail.com

Gülşin ARSLAN

garslan@selcuk.edu.tr

Mustafa ERSÖZ

mersoz@selcuk.edu.tr

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

GİRİŞ

Nanoparçacıkların endüstriyel ve evsel kullanımı arttıkça, bu tür nano malzemelerin çevreye salınmasına neden olmaktadır. Nanoparçacıklar; çevre sorunlarının gözlenmesinde ve giderilmesinde kullanılabilir, çeşitli kaynaklardan gelen atıklar önlenebilir, daha az atık yapan üretim sistemleri geliştirilebilir.

4.5.1 Nanoparçacıkların Kullanımı

Nanoteknolojinin kimya endüstrisinde önemli bir yeri vardır:

- Kataliz işlemlerinde katalizör malzemelerin nano ölçekte olması,
- Petrol endüstrisinde kullanılan gözenekli yapıdaki malzemeler,
- Otomobil endüstrisinde kullanılan hafif malzemeler,
- Motorun daha az yakıt harcaması ve çevreyi daha az kirletmesi, ayrıca daha da ekonomik olması,
- Lastiklerde siyah karbon yerine nanoteknoloji ürünü inorganik kil ve polimer kullanılması ile çevre dostu lastiklerin yapılması,
- Nanorobotların ve akıllı sistemlerin nükleer atıkların kontrolünde filtrelenmesinde kullanılmasıdır.

Nanoparçacıkların çevreye salınma riskini değerlendirmede; nanoparçacıkların hareketlilikleri, reaksiyon oranları, çevreye olan toksisitesi ve çevredeki kalma süresini incelemek gerekir [Ripp ve Henry, 2011; Zhuang ve Gentry, 2011].

Nanoteknoloji çevre uygulamalarında üç kategoride incelenebilir:

1. Sürdürülebilir ürünler (örneğin çevre dostu sentez veya kirlilik önleme),
2. Tehlikeli maddelerle kirlenmiş materyallerin iyileştirilmesi ve
3. Sensör uygulamaları [Tratnyek ve Johnson, 2006].

4.5.2 Sürdürülebilir Ürünler

Nanoparçacıkların iyileştirme, su arıtması, çevre dostu ambalaj ve yağ emici gibi çevreyi korumaya yönelik olan uygulamaları günümüzde mevcuttur.

Endüstriyel uygulamalar sonucu yeraltı suları ve topraklardaki nanoparçacıkların konsantrasyonu arttıkça çevresel riskler çok önemli boyutlara ulaşabilir [Golobic ve ark., 2012; Masciangioli ve Zhang, 2003]. Gelecekte yaşamsal bir ihtiyaç haline gelecek olan temiz su elde edilmesinde nanofiltreler kullanılabilir. Nanoparçacıkların yüksek yüzeyli olması kirleticilerin katı/su oranında önemli bir rolü vardır. Nanoparçacıkların yüzeyine absorbe edilebilen, nanoparçacıkların oluşturulması sırasında birlikte çöktürebilen veya kirletici

maddelerin adsorbe edildiği nanoparçacıkların agregasyon olmasıyla yüzeyi absorblanacaktır. Kirleticilerin nanoparçacıklarla etkileşimi nanoparçacıkların karakteristiklerine örneğin; boyut, bileşim, morfoloji, gözeneklilik, agregasyon/ayırışma ve agregat yapısı gibi özelliklerine bağlıdır. Luminophores çevrede güvenli değildir ve silis ağı içerisine eklenerek çevredeki oksijeni korurlar [Swadeshmukul ve ark., 2001].

Doğal sulardan ağır metallerin ayrımı: civa, kurşun, talyum, kadmiyum ve arsenik gibi çevre ve insan sağlığına olumsuz etkilerinden dolayı oldukça önemlidir. Süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkları bu zehirli yumuşak materyal için etkili bir sorbent materyaldir.

Nanoparçacıkların eser miktardaki konsantrasyonlarını ölçebilecek henüz analitik bir metot geliştirilmemiştir. Bu nedenle çevreye salınan endüstriyel nanoparçacıkların ölçümü yapılmamaktadır [Mueller ve Nowack, 2008].

Nanoparçacıkların fotodedgradasyonu çok yaygın bir uygulamadır ve birçok nanomalzeme bu amaçla kullanılır. Rogozea ve ark. fotodegradasyon amacıyla NiO/ZnO nanoparçacıkları silikanın modifikasyonunda kullanmıştır. Çok küçük boyutta (<10 nm) olan nanoparçacıkların yüksek yüzey alanı, etkili ışık bozunum reaksiyonunu kolaylaştırmıştır [Rogozea ve ark., 2017]. Bir başka çalışmada nanoparçacıkların çeşitlerinin sentezini yapmış ve nanoparçacıkların optik, floresan ve bozunma uygulamalarını rapor etmişlerdir [Olteanu ve ark., 2016a, 2016b; Rogozea ve ark., 2016].

Su Arıtma Cihazları

Nanoparçacıklar kullanılarak suyun temizlenmesi, nanofiltreleme için karbon nanotüpler ve alumina fiberler gibi nanomalzemelerden faydalanılarak gerçekleştirilir [Qu ve ark., 2013]. Nanofiltrelerin kullanılması, filtreden suyun geçmesi için daha az basıncın uygulanmasına imkan tanır. Nanotüpler daha küçük filtre gözeneklerine olmasına rağmen, pürüzsüz iç yapıya sahiptir, bu nedenle su kolaylıkla akabilir. Daha etkili filtrasyon olur ve oldukça büyük yüzey alanlarına sahiptirler ve daha kolay temizlenebilirler. Nanofiltreler çöktürücü, kimyasal atıkları, yüklü parçacıkları, bakterileri ve virüs gibi diğer patojenleri temizleyebilir. Ayrıca arsenik gibi zehirli eser elementleri ve yağ gibi viskoz sıvı kirliliklerini de temizleyebilir.

Yağ Emiciler

Deniz suyuna yağ dökülmesi çevreye zarar vericidir. Yağ ile etkileşimi geliştirmek amacıyla su itici moleküllerle modifiye edilmiş aerojeller kullanılarak bu zarar önlenir. Aerojeller, oldukça geniş yüzey alanına sahiptir ve tıpkı bir sünger gibi yağı emerek kolayca temizlerler.

Doğada Çözünabilir Plastikler

Plastik ambalajların yaygın kullanımı olumsuz bir çevresel etkiye sahiptir. Çevre dostu ambalaj üretmek için kullanılan biyopolimerler, düşük nem bariyeri ve zayıf mekanik özellikleri gibi birçok dezavantaja sahip olan doğal polimerlerdir. Nanoparçacıkların biyopolimerlere ilavesiyle, daha iyi mekanik ve bariyer özellikleri olan malzemeler hazırlanır ve tamamen biyolojik olarak parçalanabilen, çevre dostu bir kompozit malzeme [Rogozea ve ark., 2016].

Sürdürülebilir ürünler olarak kullanılan nanoparçacıklar Tablo 4.5.1'de özetlenmiştir [Qu ve ark., 2013].

Tablo 4.5.1 Sürdürülebilir ürünlerde nanoparçacıkların Kullanımı [Qu ve ark., 2013]

Uygulamalar	Kullanılan nanoparçacıklar	Nanomateriyalin özellikleri
Adsorpsiyon	Karbon nanotüp Metal oksitler Çekirdek kabuk yapısında nanofiberler	Yüksek yüzey alanı Yüksek yüzey alanı Seçimli adsorpsiyon yapabilme
Membranlar	Nano zeolitler Nano Ag Karbon nanotüp	Moleküler elek, su tutma kapasitesi Kuvvetli antimikrobiyal aktivitesi Antimikrobiyal etkisi, küçük

	<p>Aquaporin</p> <p>Nano TiO₂</p> <p>Nano magnetit</p>	<p>gözenekli, yüksek mekanik ve kimyasal kararlılık</p> <p>Yüksek seçimlilik</p> <p>Fotokatalitik etkisi, yüksek kimyasal kararlılık</p> <p>Süper paramagnetiklik</p>
Fotokataliz	<p>Nano TiO₂</p> <p>Fulleren türevleri</p>	<p>UV ve görünür ışına fotokatalitik aktivite gösterme, yüksek kararlılık</p> <p>Güneş ışınlarına fotokatalitik aktive gösterme, yüksek kararlılık</p>
Dezenfeksiyon ve mikrobiyal kontrol	<p>Nano Ag</p> <p>Karbon nanotüp</p> <p>Nano TiO₂</p>	<p>Günlü ve geniş spektrumlu antimikrobiyal aktivite, kolay kullanım, düşük toksite</p> <p>Antimikrobiyal aktivite, fiber şeklinde, iletken</p> <p>Fotokatalitik etkisi, yüksek kimyasal kararlılık, toksite ve maliyet azlığı</p>
Hassaslık ve izleme	<p>Kuantum noktalar</p> <p>Soy metal nanoparçacıklar</p> <p>Boya eklenmiş silika nanoparçacıklar</p>	<p>Parçacık boyutu ve kimyasal bileşimine bağlı olarak kararlı emisyonu</p> <p>Yüksek iletkenlik, kararlı yüzey modifikasyonu</p> <p>Yüksek hassaslık ve kararlılık</p> <p>Yüksek yüzey alanı, yüksek mekanik ve kimyasal kararlılık</p>

	Karbon nanotüpler Magnetik nanoparçacıklar	Modifiye edilebilir yüzey kimyası, süperparamagnetiklik
--	---	---

4.5.2 Tehlikeli Maddelerle Kirlenmiş Materyallerin İyileştirilmesi

Düşük-maliyetli iyileştirme teknikleri çevreyi koruyan yeterli iyileştirme metotlarının geliştirilmesinde büyük bir zorluğa sahiptir. Toprak, sediment ve yeraltı suyunun iyileştirilmesinde önemle ilgilenilen maddeler ağır metaller (civa, kurşun, kadmiyum, vb.) ve organik bileşiklerdir (benzen, klorlu çözücüler, kreozot, tolüen, vb.). Moleküler seviyede maddelerin kontrol ve tasarımı, kirleticilerin artan eğilimini, kapasitesini ve seçiciliğini bildirmektedir. Su ve havaya tehlikeli atıkların miktarlarının ve maruz bırakılmasının azaltılması çevre koruma ajanlarının hedefleri arasındadır. Bu anlamda nanoteknoloji kirliliğin önlenmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır.

Nanoteknolojinin birçok çevresel uygulaması arasında, kirlenmiş yeraltı suyunun nanotaneçiklerle iyileştirilmesi, hızla gelişmekte olan teknolojinin önemli faydalarıyla öne çıkan örneklerinden bir tanesidir. Dolayısıyla nanoteknolojinin asıl çevre uygulaması su sektörüyle ilgilidir. Özellikle taze su kaynaklarının aşırı tüketim ve kirlilikten dolayı giderek azalması, deniz suyunun içme suyu kaynağı olarak ele alınması düşüncesini ortaya çıkarmıştır. Dünyadaki birçok su kaynağı insan tüketimi için çok fazla tuz içerdiğinden tuzun suların uzaklaştırılmasında kullanılan tuz giderme işlemi oldukça pahalı olduğundan karbon nanotüp membranlarla bu maliyet kısmen azaltılabilmektedir. Benzer şekilde nanofiltreler de kimyasallar ve tehlikeli maddelerle kontamine olmuş yeraltı veya yüzey sularını iyileştirmek veya temizlemek için kullanılabilir. Su yoluyla geçen kirliliklerin tespitinde nanosensörler de geliştirilebilir.

Su arıtımında fotokatalizör olarak TiO_2 nanotaneçığı ve uygulaması birçok araştırmacının son yıllarda odaklandığı konu olmuştur. Işıqla aktive olan büyük bant aralığı yarıiletkenleri titanyum dioksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) gibi nanotaneçikler, çeşitli ortamlardan organik kirleticileri uzaklaştırabilmelerinden

dolayı sıklıkla kullanılmıştır. Bu nanotanecikler, kolayca bulunabilme, pahalı olmama ve düşük toksisiteye sahip olma gibi avantajlara sahiptir. TiO_2 'in yarıiletken özelliği, farklı organik kirleticilerin, kendi bant aralığından daha büyük bir ışık enerjisiyle TiO_2 'in uyarılmasıyla uzaklaştırılması için gereklidir. Yarıiletken/çözelti arayüzeyinde farklı indirgenme proseslerinde bu özellik kullanılabilir. Bu nanotaneciklerle nitrobenzen, fenol, 4-klorofenol, paration, tolüen, benzen gibi kirleticilerle birlikte metil oranj, rodamin B, bazik boya gibi boyalar da etkin şekilde uzaklaştırılabilir.

Sıfır değerlikli demir nanotanecikler ağır metallerin (Cr(VI) ve Pb(II)) ve nükleotitlerin indirgenmesi ve immobilizasyonunda etkin kullanımı ile gündeme gelmektedir. Özellikle, toprak, sediment ve katı atıklarla birlikte, su, atıksu ve gaz proses akımlarında kullanılabilir. Nitrat, perklorat, klor ve humik asit giderimi için de kullanılabilen sıfır değerlikli demir nanotanecikler aynı zamanda oksijen varlığında organik maddeleri yükseltgeyebilmektedir. Klorlu bileşiklerin gideriminde, Pd/Fe veya Ni/Fe gibi bimetalik nanotanecikler de uygulanabilir. Ayrıca demir oksihidroksitlerle yüklenmiş selüloz boncuklar gibi gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip malzemeler de sulu sistemlerden ağır metal gideriminde kullanılabilir.

Diğer çalışmalarda ise demir oksit ve silikatın kompozitleri azo boyaların indirgenmesi için sentezlenmişlerdir. Sorpsiyon kapasitesinin artırılması için killer, anorganik ve organik bileşiklerle, asitlerle ve bazlarla modifiye edilmiştir. Organokiller de son zamanlarda sulu ortamlardan ağır metallerin giderimi için polimerlerle olan kompozitleriyle ilgi çeken sorbentler olmuştur.

Karbon nanotüpler, özellikle, yüksek termal ve elektrik iletkenlikleri, yüksek dayanımları, sertlikleri ve özel adsorpsiyon kabiliyetleri gibi özelliklerinden dolayı uygulamalar için muazzam bir potansiyele sahiptir.

Nanomalzemelerin çevresel arıtım ve iyileştirme ile ilgili uygulamalarına bir diğer örnek, polimer-destekli ultrafiltrasyon için dendritik nanoölçekli şelatlaştırma ajanlarını içerir. Kontrollü içeriği ve nanoölçek özellikleri içeren mimarisiyle dendrimerler metal iyonlarını ve sıfır-değerlikli metalleri uygun ortamda çözünebilecek veya uygun yüzeylere bağlanacak şekilde enkapsüle etmek üzere tasarlanmıştır (Mansori et al., 2008).

Hava kirliliği nanoteknolojinin umut verici etkisinin olduğu diğer potansiyel bir alandır. Su arıtım metodlarına benzer şekilde filtrasyon teknikleri iç mekanların hava hacimlerini temizlemek için kullanılabilir. Nanofiltreler kirletici

maddelerin ayrılması ve atmosfere karışmaması için arabaların egzoz borularına ve fabrika bacalarına uygulanabilir. Son olarak nanosensörler de oldukça düşük konsantrasyonlarda bile toksik gaz kaçaıklarını tespit etmeye geliştirilmiştir. Genel olarak, nanoteknoloji için çok sayıda umut verici uygulamalar yer almaktadır.

Nanoteknolojinin gelişen farklı yönleriyle, daha kapsamlı çevresel etkileri de ele alınmalıdır. Bu görüşler, endüstriyel kaynaklardan kirliliklerin indirgenmesi veya önlenmesinin potansiyel faydalarını belirlemek için gereken modelleri de içermelidir. Nanoteknoloji arıtım verimliliğini arttırmak ve ticari olmayan su kaynaklarının güvenli kullanımıyla su teminini arttırmak için su ve atıksu arıtımının iyileştirilmesinde büyük bir potansiyele sahiptir. Bu kapsamda kullanılan aday nanomalzemelerin özellikleri ve uygulamayı sağlayan mekanizmaları ile birlikte avantajları ve varolan proseslerle karşılaştırıldığında öne çıkan üstünlükleri bilinmektedir.

4.5.3 Sensör Uygulamaları

Nanoparçacıkların yığın malzemelerden farklı, eşsiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olması, onları yeni ve gelişmiş sensör cihazlarının, özellikle de elektrokimyasal sensörler ve biyosensörlerin tasarlanmasında son derece elverişli hale getirmektedir. Metal, oksit ve yarıiletken nanoparçacıklar gibi birçok nanoparçacık türü elektrokimyasal sensörler ve biyosensörlerin tasarlanmasında yaygın bir şekilde kullanılmakta olup bu nanoparçacıklar farklı algılama sistemlerinde farklı roller oynamaktadır. Nanoparçacıkların bu sistemlerdeki temel fonksiyonları, biyomoleküllerin immobilizasyonu, elektrokimyasal reaksiyonların katalizi, elektrot yüzeyleri ve proteinler arasındaki elektron transferinin artırılması, biyomoleküllerin etiketlenmesi ve hatta reaktant gibi davranması olarak sayılabilir.

Bu fonksiyonlar ve bu amaçla kullanılan nanoparçacıklar Tablo 4.5.2'de özetlenmiştir [Luo, 2006].

Tablo 4.5.2 Elektrokimyasal sensör sistemlerinde nano-parçacıkların farklı fonksiyonları [Luo,2006]

Elektrokimyasal sensör ve biyosensör sistemlerinde nanoparçacıkların farklı fonksiyonları	Kullanılan özellik	Nanoparçacıklar	Sensör Avantajları	Referanslar
Biyomoleküllerin immobilizasyonu	Biyoyumluluk, Yüksek yüzey alanı	Metal nanoparçacıklar (Au,Ag) Oksit Nanoparçacıklar (SiO ₂ , TiO ₂)	Kararlılık artışı	[Zhuo, 2005]
Elektrokimyasal reaksiyonların katalizi	Yüksek yüzey enerjisi	Metal nanoparçacıklar (Au,Pt)	Duyarlılık ve seçicilik artışı	[Fiorito, 2005]

Elektrot yüzeyleri ve proteinler arasındaki elektron transferinin artırılması	İletkenlik, Küçük boyutlar	Metal nanoparçacıklar (Au,Ag) Oksit nanoparçacıklar (ZrO ₂ , TiO ₂)	Duyarlılık artışı	[Xiao, 2003]
Biyomoleküllerin etiketlenmesi	Küçük boyut ve Modifiye edilebilirlik	Yarıiletken nanoparçacıklar (CdS, PbS) Metal Nanoparçacıklar (Au,Ag)	Duyarlılık artışı, Dolaylı tayin	[Cai, 2003]
Reaktant gibi davranması	Kimyasal aktivite	Oksit Nanoparçacıklar (MnO ₂)	Yeni tepki mekanizması	[Xu, 2005]

Özet

- Nanoparçacıklar; çevre sorunlarının gözlenmesinde ve giderilmesinde kullanılabilir, çeşitli kaynaklardan gelen atıklar önlenebilir, daha az atık yapan üretim sistemleri geliştirilebilir.
- Nanoparçacıkların sürdürülebilir ürün olarak: iyileştirme, su arıtımı çevre dostu ambalaj ve yağ emici gibi çevreyi korumaya yönelik olan uygulamalarını günümüzde mevcuttur.
- Nanoteknoloji arıtım verimliliğini arttırmak ve ticari olmayan su kaynaklarının güvenli kullanımıyla su teminini arttırmak için su ve atıksu arıtımının iyileştirilmesinde büyük bir potansiyele sahiptir.
- Nanomalzemelerin çevre alanındaki uygulamalarından birisi de sensörlerdir. Özellikle elektrokimyasal sensörler ve biyosensörler alanında bu parçacıkların temel fonksiyonları biyomoleküllerin

immobilizasyonu, elektrokimyasal reaksiyonların katalizi, elektrot yüzey-yüzeyleri ve proteinler arasındaki elektron transferinin artırılması, biyomoleküllerin etiketlenmesi ve reaktant gibi davranması olarak sayılabilir.

Kaynakça

- Cai, H. Xu Y., Zhu N. N., He P. G., Fang Y. Z., 2002, An electrochemical DNA hybridization detection assay based on a silver nanoparticle label, *Analyst*,127, 803-808.
- Fiorito P. A., Goncales V. R., Ponzio E. A., de Torresi S. I. C., 2005, Synthesis, characterization and immobilization of Prussian blue nanoparticles. A potential tool for biosensing devices, *Chem. Commun.*,0, 366-368.
- Golobic M., Jemec A., Drobne D., Romih T., Kasemets K., Kahru A., 2012. Upon exposure to Cu nanoparticles, accumulation of copper in the isopod *Porcellio scaber* is due to the dissolved cu ions inside the digestive tract. *Environ. Sci. Technol.* 46, 12112–12119.
- Luo X., Morrin A., Killard A. J., Smyth M. R.,2006, Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and Biosensors, *Electroanalysis*, 18(4), 319–326.
- Mansoori G.A., Rohani.Bastami T., Ahmadpour A., and Eshaghi Z. 2008, Environmental Application of Nanotechnology, *Annual Review of Nano Research*, Vol.2, Chap.2, Pages 1-73.
- Masciangioli T., Zhang W.X., 2003, Peer reviewed: environmental technologies at the nanoscale. *Environ. Sci. Technol.* 37, 102A–108A.
- Mueller N.C., Nowack B., 2008, Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4447–4453.
- Olteanu N.L., Lazar C.A., Petcu A.R., Meghea A., Rogozea E.A., Mihaly M., 2016a, “One-pot” synthesis of fluorescent Au@SiO₂ and SiO₂@Au nanoparticles. *Arab. J. Chem.* 9, 854–864.

- Olteanu N.L., Rogozea E.A., Popescu S.A., Petcu A.R., Lazar C.A., Meghea A., Mihaly M., 2016b, "One-pot" synthesis of Au-ZnO-SiO₂ nanostructures for sunlight photodegradation. *J. Mol.Catal. A: Chem.* 414, 148–159.
- Ripp S., Henry T.B. (Eds.), 2011, *Biotechnology and Nanotechnology Risk Assessment: Minding and Managing the Potential Threats around Us*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, DC, DC. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2011-1079>.
- Rogozea E.A., Olteanu N.L., Petcu A.R., Lazar C.A., Meghea A., Mihaly M., 2016, Extension of optical properties of ZnO/SiO₂ materials induced by incorporation of Au or NiO nanoparticles. *Opt. Mater.* 56, 45–48.
- Rogozea E.A., Petcu A.R., Olteanu N.L., Lazar C.A., Cadar D., Mihaly M., 2017, Tandem adsorption-photodegradation activity induced by light on NiO-ZnO p-n couple modified silica nanomaterials. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 57, 1–11.
- Qu X., Alvarez P.J.J., Li Q., 2013, Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *water research*, 47, 3931-3946.
- Swadeshmukul S., Peng Z., Kemin W., Rovelyn T., Weihong T., 2001, Conjugation of biomolecules with luminophore-doped silica nanoparticles for photostable biomarkers. *Anal. Chem.* 73, 4988–4993.
- Tratnyek P.G., Johnson R.L., 2006, Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today* 1, 44–48.
- Xiao Y., Patolsky F., Katz E., Hainfeld J. F., Willner I., 2003, "Plugging into Enzymes": nanowiring of redoxenzymes by a gold nanoparticle, *Science* 299(5614), 1877-1881.
- Xu J. J., Zhao W., Luo X. L., Chen H. Y., 2005, A sensitive biosensor for lactate based on layer-by-layer assembling MnO₂ nanoparticles and lactate oxidase on ion-sensitive field-effect transistors, *Chem. Commun.* 0, 792-794.
- Zhuang J., Gentry R.W., 2011, Environmental application and risks of nanotechnology: a balanced view. pp. 41–67.

Zhuo Y., Yuan R., Chai Y. Q., Tang D. P., Zhang Y., Wang N., Li X. L., Zhu Q., 2005, A reagentless amperometric immunosensor based on gold nanoparticles/thionine/Nafion-membrane-modified gold electrode for determination of α -1-fetoprotein, *Electrochem. Commun.* 7(4), 355-360.

4.6 ASKERİ UYGULAMALAR

Meltem BALABAN
mltm.blbn@gmail.com
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

GİRİŞ

Nanoteknolojinin askeri alandaki uygulamaları, kullanım alanlarına göre kategorize edilebilir. Bu alanlar askerler, bilgi işleme, silahlar/karşı tedbirler, kara ve deniz araçları ile uçaklar gibi platform sistemleri şeklinde sıralanabilir. Bu bölüm temel olarak, savaş sistemlerinin ana platformlarından biri olan askerin korunmasına, performansına ve sağkalımına değinmektedir (Bazı koruma ve sağkalım uygulamaları savaş koşullarında siviller tarafından da kullanılabilir). Bu odak noktası, nanoteknolojinin insanlığın iyiliği için kullanımını vurgulamak amacıyla seçilmiştir. Ayrıca silah ve karşı tedbire yönelik kullanım alanı, uluslararası norm ve yönetmelikler kapsamında her ülkenin kendisine özgü gereksinimlerine adapte etmek açısından üst düzey askeri uzmanlık gerektirmektedir. Askerler, nanoteknolojilerden ciddi şekilde faydalanabilir. Diğer platform sistemlerine (kara araçları, insansız hava araçları insansız hava araçları-İHA), kablosuz sensör ağ sistemlerine, lojistik tedarik zincirine ve tıbbi uygulamalara bağlı olduğu için de Asker Sistemi bu bölüm kapsamında ele alınmıştır.

4.6.1 Askerlere Yönelik Nanoteknolojiler

Askerlere yönelik nanoteknolojiler, askeri uygulamalardaki nanoteknoloji çalışmalarının çok disiplinli bir alanıdır. Bu alanda faaliyet gösteren kurumlar yeni malzemeler, cihazlar, süreçler, sistemler üzerine ve askerler için faydalı olacak pratik ürünlerin geliştirilmesine yönelik temel araştırmalar yürütmektedir. Bu araştırmalar askerlerin korunma ve sağkalım ihtiyaçlarına ve bu ihtiyaçlara

değınmek üzere önerilen araştırmaların bağlamına rehberlik edebilir. Ordu ve bu kurumların endüstri ortakları, temel araştırmaları diğer Asker Teknolojileri ile uyumlu olan ve askerler için en uygun biçimde üretilebilecek pratik ürünlere dönüştürebilmek adına uzmanlıklarını birbirleriyle paylaşırlar. Askerler için üretilen bu çok disiplinli ortak çalışma ürünleri, iftaiyeciler, polisler, diğer ilk yardım görevlileri ve tabii ki sivil halk tarafından da kullanılabilir. Asker nanoteknolojileri üzerine çalışan ve akademi, ordu ve endüstriyi bir arada bulunduran en önemli araştırma ve geliştirme kurumlarından biri Amerika Birleşik Devletleri'ndeki ISN-Asker Nanoteknolojileri Enstitüsüdür (MIT-Masachusetts Teknoloji Enstitüsü, ordu ve endüstri ortakları konsorsiyumudur). Enstitünün stratejik araştırma alanları Asker koruması, savaş alanında ilk yardım ve algılama, duruma bağlı farkındalığın geliştirilmesi ve dönüşümsel nano-optoelektronik Asker becerileridir.

Asker “Nano kıyafeti”

Asker nano kıyafeti hafif kumaştan üretilmeli, askeri koruyup konforlu olmasını sağlarken birden fazla görevi de yerine getirebilecek kapasitede olmalıdır. Asker nano kıyafeti kumaşlarının bazı özellikleri arasında nano ölçekli kaplamalar, çekirdek-kabuk ve çubuk-çubuk nano yapılar, karbon nanotüpler, nanolifler ile katmanlı ve membran yapılar bulunmaktadır. Asker nano kıyafeti kimyasalları algılayabilmeli ve özelliklerini tanımlayabilmelidir. Lif yapısı, kamuflaja uygun özellik göstermelidir. Yapısı bir zırh/koruma görevi görebilmelidir (örneğin, yüksek güç yoğunluğuna, büyük ve hızlı kasılma özelliklerine ve yüksek dayanıma sahip hafif polimer bir zırh). Kıyafet ince ancak son derece güçlü olmalı, askerin üzerinde adeta ikinci bir deri hissi yaratmalıdır. Kıyafet ayrıca askeri tedavi edebilmeli ve yaralanmaların daha hızlı iyileşmesine yardımcı olabilmelidir. Bu işlevleri sağlayabilmek için kıyafetin ilaç ve aşı salınımı yapabilmesi, yaraları iyileştirebilmesi ve ilk yardım tipi müdahalelerde (turnike uygulamak gibi) bulunabilmesi gerekmektedir. Aşırı sıcaklıklara ve patlamalara karşı dayanıklı olmalı ve balistik koruma sağlamalıdır. Şekil 4.6.1.a ve Şekil 4.6.1.b'de geleceğin asker kıyafetinin bileşenleri gösterilmiştir. Daha verimli bir kullanım sağlamak adına hemen hemen tüm bileşenlerde nanoteknoloji kullanılabilir.

“Geleceğin Askeri” Őekillerinden anlaşılabilceği üzere Asker koruması, savaş alanında ilk yardım ve sensör özelliklerinden yola çıkılarak yürütölen nanoteknolojik araştırma ve geliştirme çalışmaları Şöyledir:

- yeni nanomalzemeler,
- moleküler nanokompozitler,
- kompres uygulanamayan yaraların tedavisi için hızlı hemostaz ve
- nanoteknoloji tabanlı yardımcı maddeler içeren aşılar ve bağışık sistemi terapileri.

Şekil 4.6.1 (a) - Geleceğin Askeri (Kaynak ABD Ordusu,CNBC) (b) - Geleceğin



Askeri (Kaynak <https://interestingscience1.wordpress.com/2016/06/>)

Duruma bağlı farkındalığı artırmak için aşağıdaki nanoteknoloji çalışmaları yürütülebilir:

- Esnek substratlar üzerinde orta ve uzun dalga boylu kızılötesi algılayıcı dizileri,
- Kumaş iletişimi için partikül sıvı lif işleme,
- Asker uygulamaları için nano-plazmonik çalışmalar (nano ölçekte ışık kontrolü).

Dönüşümsel nano-optoelektronik Asker becerilerinde uygulanmak üzere gerekli nanoteknoloji çalışmaları aşağıda listelenmiştir:

- LIDAR (Işık Ölçümü ve Mesafe Tayini), ekran ve düşük enerjili hesaplama için fotonik entegre devreler,
- Asker için nanofotonik (veya nano-optik) güçlendirilmiş sistemler.

Şekil 4.6.2.(a) ve Şekil 4.6.2.(b) asker kaskları ve sırt çantaları üzerinde kullanılmak üzere tasarlanmış esnek güneş panellerini göstermektedir. Taşınabilir güç, piller ile sağlanmaktadır. Güneş enerjisi üreten teknolojiler kullanılmıştır. Esnek güneş hücreleri (solar hücreler) ve bataryalar için nanoteknoloji kullanılabilir.

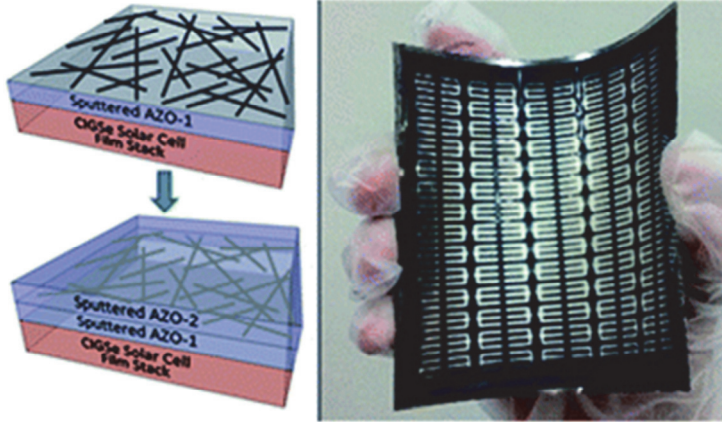


Şekil 4.6.2.(a) Esnek güneş hücreleri olan asker sırt çantası, (b) Kask üzerinde esnek güneş enerjisi toplayıcıları

(Kaynak Cloud Consulting International web sitesi-
<https://cloudwiser.wordpress.com/2014/04/04/mc10-redefining-wearable-internal-embedded-sensors-with-patented-stretchable-electronics-nanotechnology>)

Esnek solar panellerin dönüşüm verimliliği sert silikon ve cam seviyesine yaklaşmaktadır. Ayrıca askeri uniformalar ve sırt çantaları gibi ürünlere de entegre edilebilirler. Bu eşyalara esnek paneller eklendiğinde askerler kendi kendilerinin şarj istasyonu haline geleceklerdir. Bu da sahadaki askeri kuvvetlerde daha az lojistik gerekliliği ve askerler üzerinde daha az yük anlamına gelmektedir.

Şekil 4.6.3 askeri ve endüstriyel uygulamalarda kullanılacak alternatif bir nanotelli esnek güneş pili çözümünü göstermektedir.



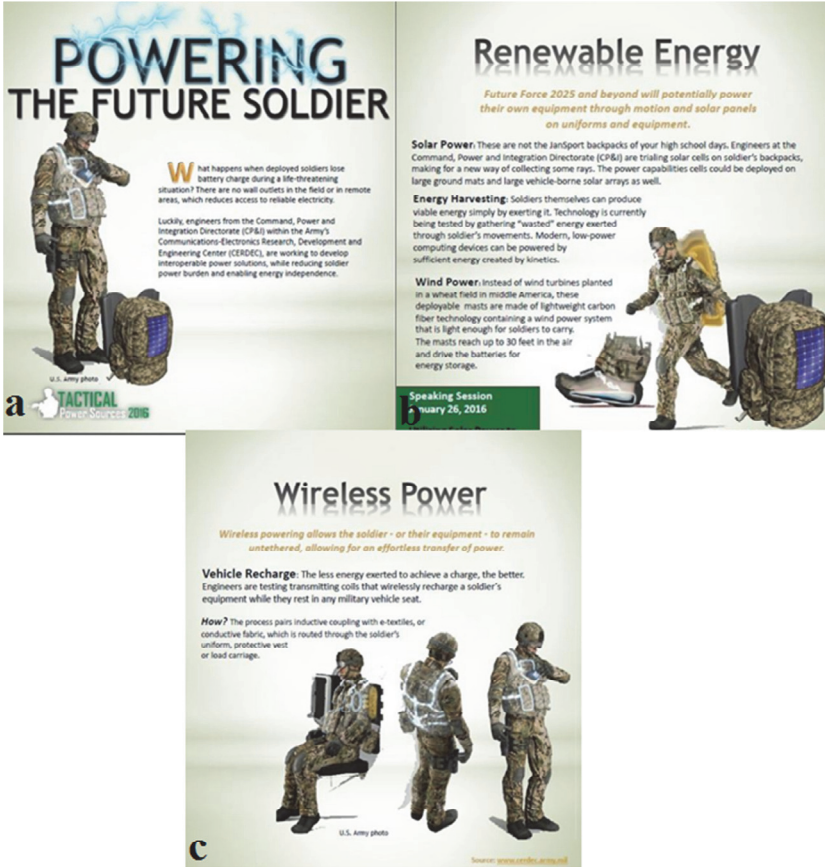
Şekil 4.6.3 (a)~ 690 nm kalınlığında AZO/Ag NWs/AZO sandviç yapılı elektrot fabrikasyon sürecinin şematik görüntüleri (b) Esnek Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) güneş hücrelerine uygulanan bükme kuvvetini sergileyen optik görüntü (Yayınlandığı yer: Royal Society of Chemistry <http://pubs.rsc.org/-/content/articlelanding/2016/ta/c5ta09000h#!divAbstract>, Kaynak:[5])

Askerler için Güç/Enerji Sistemleri

Şekil 4.6.4.(a),(b) ve (c)'de geleceğin askerlerinin taşıdığı pilleri şarj etmeye ve bu sayede elektrik ihtiyacı olmadan ekipmanlara güç sağlamaya yönelik çözümler gösterilmiştir. Şekil 4.6.4.(a)'da askerin güç yükünü azaltıp enerji ikmali açısından dışa bağımsız hale getiren birlikte çalışabilir güç çözümlerine yönelik bir yaklaşım gösterilmiştir. Şekil 4.6.4.(b)'de güneş ve rüzgar enerjisinden faydalanıp toplanan enerjinin kullanılmasına yönelik alternatif yöntemler gösterilmiştir. Nanoteknoloji piller (lityum iyon piller, gümüş çinko piller, proton değişimli membran (PEM) yakıt hücreleri vb.), nano tekstil veya iletken kumaşlar ve nano güneş pilleri, kullanılan teknolojik bileşenlerdir. Askere ve askeri araçlara kablosuz şekilde güç sağlanması, askeri platformlarda enerji üretimine yönelik yeni geliştirilen bir alternatif yaklaşımdır. Yeni kablosuz iletişim teknolojileri de bu platformlarda kullanılan nanoteknolojik cihazlara uyarlanmalıdır. İnsansız hava, kara ve deniz araçları da yeni kablosuz iletişim sistemleri ve teknolojileri ile kullanılabilir.

Nanoelektronik, süreçlerdeki güç tüketimini azaltması beklenmektedir. Sinyal işleme alanında daha iyi sinyal iletimi sağlanacak, bu da sinyal-gürültü oranını iyileştirecektir. (Gürültü, bir elektrik sinyalindeki istenmeyen bozulmalardır.) Daha yüksek işlem hızları, daha kısa iletim süreleri ve daha fazla işlem yoğunluğu sağlanabilir. Yüksek işlem gücü ve düşük güç tüketimine sahip

cihazlarda nanoelektronik gelişimi ve kullanımı, enformatik anlamında çok daha iyi bir yönetim imkânı sunacaktır. Böylece nanosensör dizileri, askerlerin ve sensör ağlarının savaş alanındaki tehlikeleri (Kimyasal, Biyolojik, Nükleer, Radyoaktif veya Enerji ile ilgili tehlikeler) daha hızlı tanınmasını sağlayacaktır. Askerlerin ve sivillerin güvenliği artırılacak ve çevresel güvenlik sağlanabilecektir.



Şekil 4.6.4 (a) Geleceğin asker pilinin şarjı, (b) Asker ekipmanlarının hareket, güneş panelleri ve rüzgar (yenilenebilir enerji) ile güçlendirilmesi, (c) Asker ekipmanına kablosuz güç sağlanması (Kaynak: <https://cerdec.army.mil>)

Asker Kaskı

Asker kaskı (bir başka platform) konum belirleme, RF (radyo frekansı) ve sesli iletişim, vücut kondisyon algılama, EEG (elektroensefelogram) izleme (beyin dalgası düzenlerinin takibi ve kaydı için), keskin nişancı tespiti ve dijital sinyal işleme gibi görevleri yerine getiren bir sensör sistemiyle donatılabilir. Kask, sensör dizileri için iyi bir taban sunar (dengelidir) ve konumu da sensörler için avantajlıdır (askerin en yüksek noktasında yer alır). Optik/IR (kızılötesi) kamera, konum belirleme için RF dizili antenler, mikrofonlar, erken uyarı sistemi olarak biyokimyasal sensör dizileri ve kablosuz EEG (beyin dalgası aktivitelerini ölçmek için) sensörü gibi cihazlar asker kaskına entegre edilebilir. Kask ayrıca balistik koruma sağlamalı ve hafif olmalıdır.

4.6.2 Asker Kıyafetindeki Biyokimyasal Algılama, Sağlık Durumu İzleme ve Yara Tedavisi Özellikleri

Askerler biyolojik, kimyasal, nükleer veya radyoaktif tehlikeler konusunda erkenden uyarılmalıdır. Algılama ve tepki için mobil bir uyarı sistemi gereklidir. Kullanışlı olması açısından sistemin giyilebilir olması tercih edilir. Tehlikeli kimyasal maddeler nanosensörler tarafından algılanır. Bu sensörler, dokuma veya birleştirme nano lifler aracılığıyla Askerin nano kıyafetine entegre edilebilir. Bu nano lifler biyolojik ve kimyasal maddeleri algılar, abzorbe eder ve etkisizleştirir. Ayrıca Asker kıyafetini bir biyolojik-kimyasal koruma giysisine dönüştürmek gerektiğinde kıyafetin hava almasını da engelleyebilir.

Biyokimyasal algılama sistemi küçük bir (kredi kartından daha küçük) kart platformuna, yani yarı etkin veya pasif bir sensör künyesine (sensör künyesinin büyüklüğü, künye üzerinde kullanılan teknolojilere bağlıdır) yerleştirilebilir. Sensör künyesi, karbon nanotüpler içeren elektrotlar, sensör yüzeyinde nano lifler, kapasitör RF sensörler içerisindeki reaktif dielektrik malzemelerden oluşan geniş bir reaktif yüzey alanı sunar. Bu sensörler, kablosuz iletişim



yoluyla taranıp okunur. Bu sensörleri taşıyabilecek mevcut ve aday cihazlar PDA'lar (kişisel dijital asistan), saatler, gözlükler ve sağlık durumunun takibinde kullanılan bilekliklerdir. Yapay deri (kamuflej, aşırı sıcaklıklara karşı dayanıklılık, giyilebilir GPS, pil ve birkaç sensörle donatılmış giyilebilir deri) ve giyilebilir bilgisayarlar ise spesifik askeri kullanımlar için araştırma, geliştirme ve tartışma safhasında olan iki yeni alandır. Şekil 4.6.5 bir Askerin kolundaki PDA'yı göstermektedir.

Şekil 4.6.5 Bir Askerin kolundaki PDA (Kaynak: ISSSP-Uluslararası Strateji ve Güvenlik Çalışmaları Programı, <http://issp.in/wearable-military-technologies/>) Sensör künyeleri üzerindeki sensörler vücutla doğrudan temas içerisinde veya vücudun yakınında olabilir ve vücuttaki su seviyesini, vücut sıcaklığını, glikoz/laktat düzeylerini ve ECG (elektrokardiyogram) dalgalarını kontrol edebilir. Bir RFID çipi, bir biyosensör ve bir RF anteninden oluşan bir kombinasyon, bu amaçla kullanılacak bir sensör konfigürasyonudur. "Senstenna"* kavramı da bu sistemlerde kullanılabilir (*Senstenna projesi, 5. nesil iletişim sistemlerini ve Nesnelerin İnterneti (IoT) alanını kullanan bir yaklaşımdır. Spesifik bir sensör kullanmaksızın farklı fiziksel miktarları tespit etmek için iletişim modülünün RF dalgalarını kullanan bir cihazdır. Projenin web sitesi: <http://www.smartilab.ma/smartyark/>*).

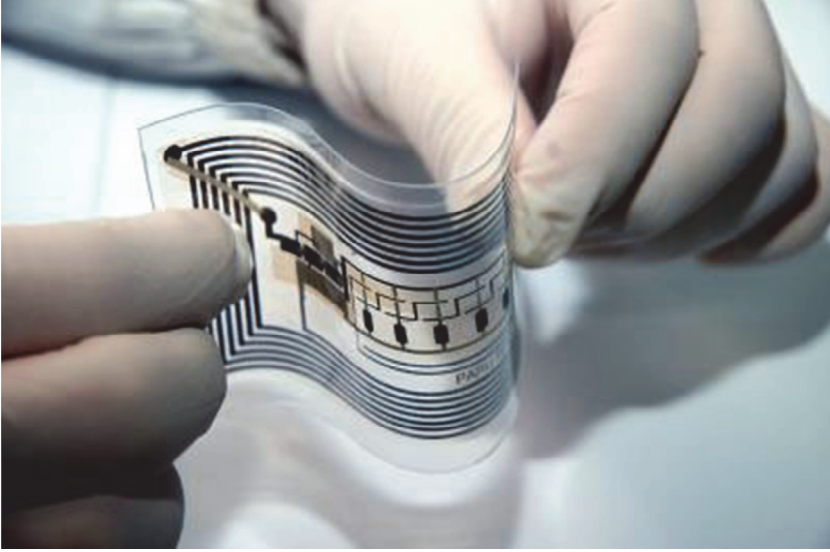
Gerektiği zaman yerel bir DSP (dijital sinyal işleyici) yalnızca Askerin PDA'sındaki, saatindeki veya akıllı kaskındaki kullanımına özel yorumlanmış veriler gönderebilir. Vücut hakkında ilgili bilgileri toplamak üzere tasarlanan bu sistem henüz başlangıç aşamasındadır ve prognostik ve diyagnostik analizlerde araştırma konusudur.

Bir sensör künyesi kart sistemi akustik bilgilerle birlikte (mikrofon üzerinden) veri toplayabilir ve bu verileri PDA aracılığıyla sağlık ekiplerine veya komutana iletebilir. Akustik sensörler (ultrason sensörler) mermi çarpmalarını, kemik kırıklarını tespit edebilir ve nefes alma, hareket gibi sesleri algılayabilir. RF sensörleri ise sıcaklık, nem düzeyleri, bakteriyel kontaminasyon ile ilgili bilgiler verebilir. Askerin sağlık durumunu izlemek için nabız ve nabız değişimi (EKG, stres takibi), vücut içi sıcaklık, solunum hızı ve kan basıncı bilgileri gereklidir. Yaralar; nem düzeyi ile bakteri aktivitesini izleyen ve bakterileri öldürmek için nano parçacıklar üzerinde aşınan anti mikrobik maddeler salgılayan akıllı yara bantları ile kapatılabilir.

4.6.3 Askerlerin takibi, izlenmesi ve uzaktan kimlik tanımı

ile RFID künyelerini kullanan diğer platformlar

RFID (radyo frekans tanımlama) künye sistemi, tanıma ve izleme için radyo frekansı ile çalışan cihazlar kullanır. Bu cihazlar nanoteknoloji ve nanomalzemeler kullanılarak nano ölçekte üretilebilir. Nanoteknoloji sayesinde esnek RFID künyeler yapılabilir. Bir RFID künye sistemi; künye, okuma/yazma cihazı ve veri toplama, işleme, iletme işlemleri için bir ana bilgisayar sistemi uygulamasından oluşur. RFID künyesi yonga, bellek ve anten içerir. Uzun menzilli RFID sistemleri ile askerlerin kimliği belirlenebilir. Konumları lokalize edilebilir. Aynı şekilde eşyalar ve araçlar da lojistik izleme ve takip açısından



tanımlanıp konumları belirlenebilir. RFID künyeleri pasif (güç kaynaqsız) veya yarı pasif/aktif (müdahale gerektirmeksizin bilgi iletebilen) özellikte olabilir. Sensör fonksiyonları içerebilir ve radar yansıtma özellikleri de içerebilir. Bu özellik, uzak mesafelerdeki nesnelerin konumunu belirlemek ve tanımlamak için kullanılabilir. RFID künyeleri Askerin kıyafetine, kaskına ya da botlarına entegre edilebilir. Günümüzde barkod yerine RFID künyeleri üretilmeye başlanmıştır. Şekil 4.6.6 esnek bir RFID künyesini göstermektedir.

Şekil 4.6.6 Nanoteknoloji kullanan esnek RFID künyesi
(Yayımlandığı yer: https://www.researchgate.net/figure/Flexible-RFID-Tag-using-Nanotechnology_fig1_262602489,Kaynak: [7])

Askeri Uygulamalarda Mevcut Nanoteknoloji Araştırma ve

Geliştirme Çalışmaları

Günümüzde askeri uygulamalar alanında yürütülmekte olan bazı büyük nanoteknoloji araştırma ve geliştirme çalışmaları şöyledir:

- termal sensörler,
- ivme, hareket ve konum sensörleri,
- yüksek performanslı minyatür kamera sistemleri,
- biyokimyasal sensörler,
- izleme sensörleri (sağlık, ekipman ve mühimmat durumu),
- ilaç/gıda salım sistemleri,
- harici bir iskelet yapısında insan kas hareketini (yapay kas) taklit eden nano makineler (NEMS)
- akıllı kaplamalar,
- kendi kendini onaran malzemeler,
- akıllı deri malzemeleri,
- adaptif kamuflaj ve diğer adaptif yapılar.

Sonuç

Nanoteknolojik askeri uygulamalar, nanoteknolojik tıbbi uygulamalarla birlikte nanoelektronikğin birincil öneme sahip uygulama alanlarıdır. Nanoteknolojinin geleceğin savaş sistemleri veya askeri platformları üzerine yapacağı etki, askeri komuta zincirinin gelecekteki savaş operasyonları için gerekli kılacağı kriterlere bağlıdır. Aşağıdaki kriterler bu alanda ve askeri nanoteknolojiler kapsamında listelenebilir:

- son derece esnek konuşlandırılabilirlik ve mobilite (hafif, hızlı konuşlandırma),
- etkin istihbarat (savaş alanında veri alımı ve işleme),
- sürdürülebilir lojistik,
- sağkalım ve birliklerin korunması,
- komuta, kontrol ve iletişim,
- dayanıklılık (kendi kendini destekleyen Asker).

Nanoelektronik, bu kitabın önceki bölümlerinde ele alınmıştır. Geleceğin nanoteknoloji cihazları ve sistemleri, nanomalzeme, nanoelektronik ve iletişim teknolojilerindeki gelişime bağlıdır. Bu kitabın Elektronik Uygulamaları ve Askeri Uygulamalar bölümlerinde bahsedilen yeni teknolojiler ve ilgili uygulama alanları dikkatlice incelenmeli ve yorumlanmalıdır. Nanoteknolojinin insanlığa olumlu bir katkı sağlamasının yalnızca bilim insanlarının nanoteknolojiye etik yaklaşımlarının tüm topluma adapte edilerek benimsenmesiyle mümkün olacağı asla unutulmamalıdır.

Kaynakça

- [1] Altmann, Jürgen (2006), Military Nanotechnology Potential Applications and Preventive Arms Control, ISBN 0-415-37102-3, Routledge Taylor&Francis Group
- [2] <http://web.mit.edu/isn/> , web sayfası of Institute for Soldier Nanotechnologies (ISN)
- [3] Simonis, Frank & Shilthuizen, Steven, Nanotechnology Innovation Opportunities for Tomorrow's Defense, Report TNO Science&Industry Future Technology Center
- [4] Karkare, M. (2010). Nanotechnology : Fundamentals and applications (2nd repr. ed.). New Delhi: I. K. International Publishing House Pvt.
- [5] Tsai, Wen-Chi and Thomas, Stuart R. and Hsu, Cheng-Hung and Huang, Yu-Chen and Tseng, Jiun-Yi and Wu, Tsung-Ta and Chang, Chia-ho and Wang, Zhiming M. and Shieh, Jia-Min and Shen, Chang-Hong and Chueh, Yu-Lun, Flexible high performance hybrid AZO/Ag-nanowire/AZO sandwich structured transparent conductors for flexible Cu(In{,}Ga)Se₂ solar cell applications, journal J. Mater. Chem. A, 2016, vol.4, iss.18, pg. 6980-6988, publ. The Royal Society of Chemistry, doi 10.1039/C5TA09000H
- [6] Wong, W.W.S., Emerging Military Technologies: A Guide to the Issues, ISBN 9780313396137, 2013, Praeger Publ.
- [7] Hamid, Zeeshan & Ramish, Asher. (2014). Counterfeit Drugs Prevention in Pharmaceutical Industry with RFID: A Framework Based On Literature Review. International Journal of Medical, Pharmaceutical Science and Engineering. 8. 196-204.
- [8] <http://www.understandingnano.com>

[9] <https://spectrum.ieee.org/nanoclast/semiconductors/optoelectronics/graphene-gives-you-infrared-vision-in-a-contact-lens>

4.7 AMBALAJ UYGULAMALARI

Gratiela Dana BOCA
bocagratiela@yahoo.com
UNIVERSITATEA TEHNICA DIN CLUJ-NAPOCA

GİRİŞ

Ürün pazarlamanın sürdürülebilirliğini sağlayabilmek amacıyla sürekli olarak yeni teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Yenilenen müşteri davranışları, ihtiyaçları ve kullanım alanları bir ürünün gelecek neslinin devamı için en önemli itici güçlerdendir. Gıdaların uluslararası standartlara uygun şekilde korunmasında nanoteknoloji önemli bir vizyon olarak ortaya çıkmıştır. Gıda ambalajlamada hâlihazırda mevcut olan uygulamaların yanı sıra, ürün özelliklerinin geliştirilmesine ve iyileştirilmesine yönelik olarak bazı uygulamalara aşağıda yer verilmiştir:

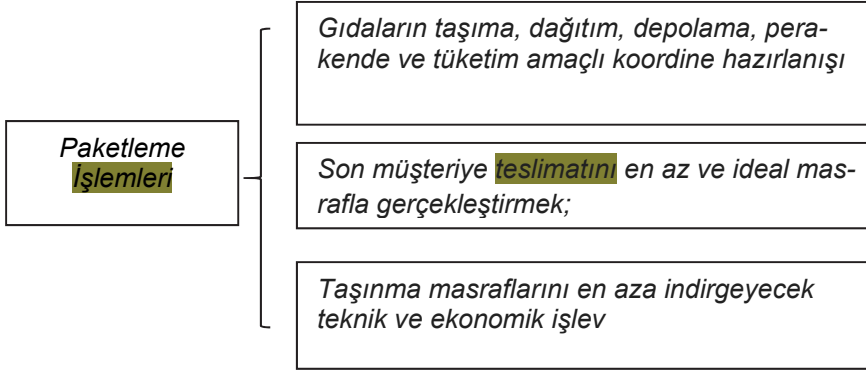
- Gıdaların tat, renk, aroma, doku ve kıvamı; besin öğelerinin ve sağlık katkılarının biyo-yararlanırlığı ve emilim niteliklerinin artması
- Geliştirilmiş mekanik bariyer ve antimikrobiyal nitelikleriyle yeni gıda ambalaj materyalleri.
- taşıma ve muhafaza sırasında izlenebilirlik ve gıdanın durumunun gözlenebilmesi için nano-sensörler

4.7.1 Ambalajlama

İngilizcedeki "Ambalajlama" kavramı oldukça geniştir ve aşağıdaki işlevleri kapsama alır:

1. koruma,
2. muhafaza etme,
3. kullanım kolaylığı,
4. iletişim (şekiller ve etiketleme aracılığıyla)
5. satışın kolaylaştırılması, ambalajlamanın ticari rolüne daha çok önem vermektedir.

Ambalajlamayı oluşturan ve tanımlayan üç güdüm:



4.7.2 Nanoteknoloji ve Ambalajlama

Nanoyapılı Materyallerin kapsamı aşağıdaki gibidir:

- ✓ Uzun raf ömrü ve ürün ömrünü arttıran engelleyiciler, emilim bileşimler, UV emicileri;
- ✓ Yüksek sıcaklık performansını artırarak sıcak dolumu mümkün kılma;
- ✓ İnce filmlerde kullanılmak üzere esnek ambalajlar;
- ✓ anti sıcaklık, anti mikrobiyel sensörleri ile işlevsellik;
- ✓ akıllı etiketler

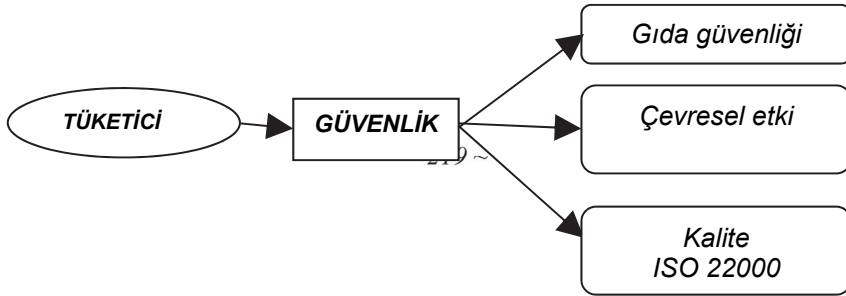
Nanoyapılı materyaller gıda güvenliği nanoteknolojisinde: gaz engelleme, oksijen engelleme, gıda ambalajlama, filmler ve diğerleri için kullanılmaktadır.

Ambalajlar birçok kritere göre sınıflandırılabilir:

Üretimlerinde kullanılan materyallerin türlerine göre	karton ambalajlama, cam, metal, plastik materyaller, ahşap, tekstil ve kompleks materyaller
Fabrikasyon sistemine göre	sabit paketler, taşınabilir ambalajlar, katlanabilir ambalajlar
Ambalajlama türüne göre	günlük kullanım için şişeler, poşetler vb.
Kullanım alanına göre	taşıma ambalajları, sunum ve satış ambalajları
Ambalajlanmış ürünün türüne göre	gıda ambalajları, endüstriyel ürünler için ambalajlar, tehlikeli ürünler için ambalajlar
Sertlik düzeyine göre	sert ambalajlar, yarı sert ambalajlar, esnek ambalajlar,
Tedavül şekline göre	yeniden kullanılabilir ambalajlar, yeniden kullanılamaz ambalajlar,

Nanoteknoloji gıda üretimi ve işlenmesinde nasıl kullanılacaktır?

Ambalajlama tüketicinin korunmasını sağlayacak olup, müşteri ve çevre güvenliğindeki riskleri önleyecektir



Tüketici ve güvenlik arasındaki ilişki

- ✓ Nanomateryallerin gıdaların tüketimi ile bağlantılı olan potansiyel tehlikelerini anlayabilme konusunda yetersizlikler;
- ✓ Maruz kalma tahmininde kullanılmaya yönelik araçların eksikliği;
- ✓ Bazı nanomateryallerin geniş yüzey alanının ve etkin yüzey kimyasının istenmeyen kimyasal reaksiyonlara yol açabilme olasılığı;
- ✓ Nanomateryallerin atık arıtım yığınlarındaki etkilerini anlayamamazlık durumu.

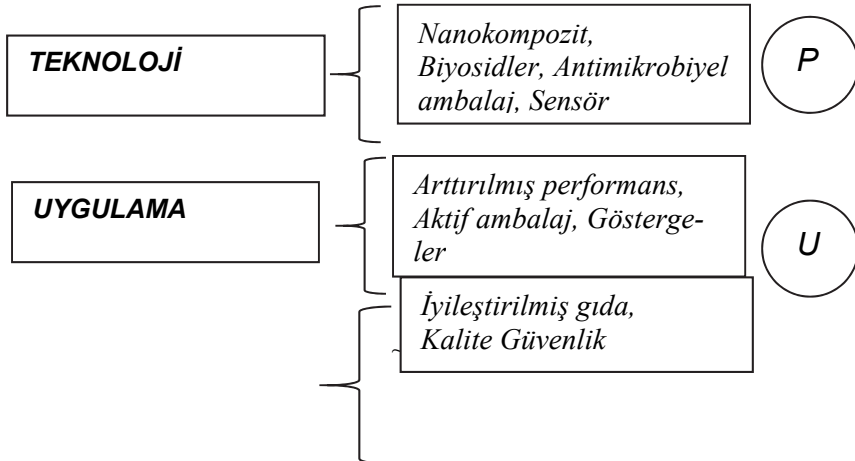
4.7.3 Nanoteknoloji Ambalaj Tasarım Stratejisi

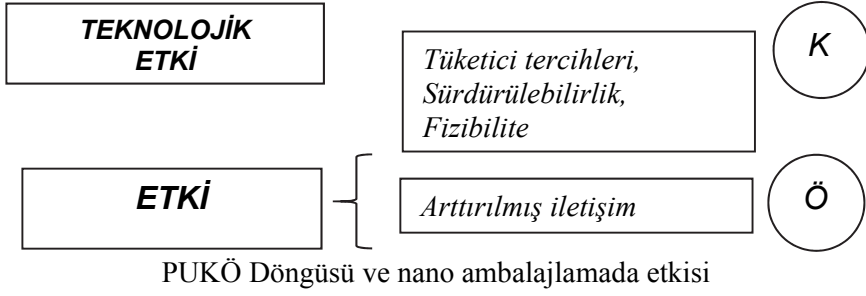
Nanoteknoloji sayesinde geleceğin gıdaları, moleküllerin ve atomların şekillendirilmesiyle tasarlanacaktır. Gıdalar, emniyet ambalajı olarak da bilinen, bozulmayı veya tehlikeli bulaşmaları tespit edebilen akıllı ambalajlar içine yerleştirilecektir.

Ambalaj tasarımına yönelik bir vizyon, PUKÖ döngüsü ile gerçekleştirilebilmektedir. Bu döngünün kullanımı ile bir strateji belirlemek ve nanoteknolojinin uygulanmasına yönelik adımların belirlenmesi mümkündür. Aşağıdaki şekilde, aşama aşama olarak ambalajlamada nanoteknoloji etkisi ve dönütü tanımlanabilir:

Planla-Hedefleri bulma ve plan yapma;

1. **Uygula**-Planları uygulama;
2. **Kontrol et**-Sonuçları değerlendirme;
3. **Önem al**-Planları uygulamaya sokmak için düzeltme ve iyileştirme.



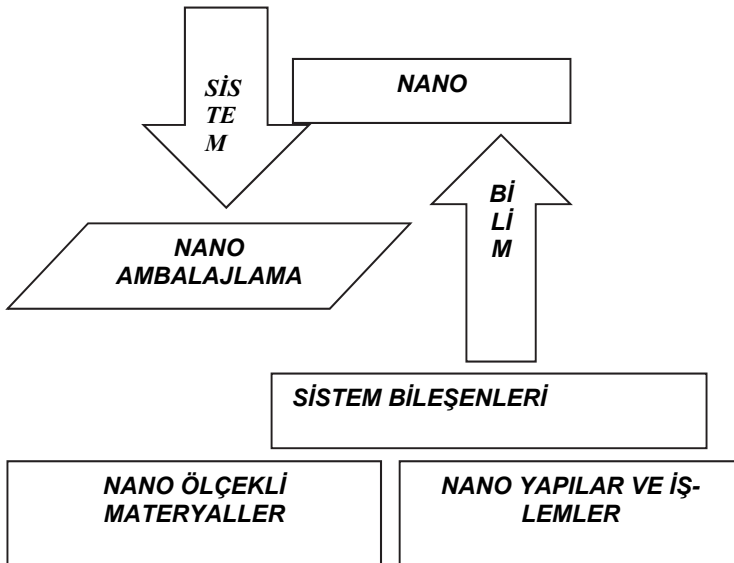


Nano Ambalajlama Anupriya Dobhal tarafından "Nano Packaging: an Extended Arm of Nanotechnology" (2016) konseptinin uzantısıdır (<http://fmtmagazine.in/nano-packaging-extended-arm-nanotechnology>).

Ambalaj endüstrisi sürekli değişmekte ve alandaki modern teknolojiler ve araştırmacıların yaptığı çalışmalar devrim niteliğindeki yeni ürünlerin ortaya çıkmasına öncülük etmektedir. Her şeyin tabiatla mümkün olabildiğince yakın hale gelmeye çalıştığı dünyamızda, ambalaj teknolojisinin de bu trendi takip ettiği açıktır.

Araştırmacılar, geri dönüştürülebilir veya biyo çözümler materyaller ile üretilen ambalaja sahip yeni, inovatif bir ürün geliştirmiştir ve günümüz piyasasında mevcuttur. Yeni ambalaj türleri özellikle gıda endüstrisine yöneliktir. Fakat bu yenilikler, ambalajların masraflarından dolayı nüfusun sadece kısıtlı bir kesimi tarafından erişilebilir olup, dünya genelindeki süpermarketlerde yerlerini alamamıştır.

Nanoteknolojili ambalajlar, ambalaj endüstrisinin geleceğinde, karmaşık materyal bileşenleri ve bilim süreçleri arasında önemli bir yer kaplayacaktır.



Nanoteknoloji piramidi sistem yapısı

Gıda ambalajlama endüstrisi, nanoteknoloji bağlamında ilgiye açık bir alan olarak görülmüştür. Nanoteknoloji, gıda ambalaj endüstrisindeki yenilikçi gelişmeler için, hem tüketiciye hem de endüstriye faydalı olacak muazzam imkanlar sunmaktadır.

Nanoteknolojinin uygulanması, ambalaj materyallerinin özelliklerini iyileştirmede büyük ölçüde avantaj sağlamaktadır.

Nanoteknoloji, gıda ambalajlamaya yönelik üç büyük fayda sunmaktadır:

- 1-bariyer dayanımı;
- 2-etkin bileşenlerin işlevsel performans sunması için katılımı;
- 3- ilişkili bilgilerin değerlendirilmesi.

Gıda ambalajlamada nanoteknoloji uygulamaları bir takım faydalar sunmaktadır:

- a. yenilikçi, geliştirilmiş, akıllı ambalaj konseptleri;
- b. tedarik zincirinde gıda güvenliği ve hijyenini iyileştirme;
- c. gıda ürünlerinin raf ömrünü arttırarak gıda israfının önlenmesi;
- d. biyopolimerlerin düşük performansını arttırma.

4.7.4 Geleceğin Ambalajları

a.Yenilebilir Ambalaj

Harvard'ın David Edwards isimli araştırmacısı tarafından yeni bir tür yenilebilir ambalaj geliştirilmiştir. Wiki Cell ismindeki bu yeni ambalaj, yenilebilir olup bir meyvenin yüzeyini andıran iki katmandan oluşmaktadır.

Böylelikle, ilk katman tamamen yenilebilir olup bir üzüm kabuğunu andıran görünüşe sahipken, ikinci katman portakal kabuğundan sert olmaktadır. İkinci katman tercihe bağlı olarak yenilebilir veya yenilemezdir, fakat biyoçözünürdür.

Dondurma, yenilebilir ambalajda satışa çıkarılan ilk ürün olmuştur, fakat araştırmacı birçok gıda ambalaj seçenekleri üretmiştir. Ambalaj, besin iyonlarıyla desteklenmiş doğal gıda parçacıklarından oluşan ince bir filminden

Yapılmaktadır. Bu ambalajların üretimi ile, gıda endüstrisindeki kutuların ve plastik ambalajların aşama aşama ortadan kaldırılması arzu edilebilmektedir.

Diğer bir ambalaj türü ise her bir meyve türü için farklı olan yenilebilir bardaklardır. Meyve suları, çeşitli meyvelerin kabuğundan oluşan bir pakete konulabilmektedir.



Yenilebilir ambalaj (Bu görsel Google Görseller'de gösterilmektedir, alındığı kaynak: <https://www.finedininglovers.com/photo/cool-stuff/food-pack-wicicells/wicicells-edible-glasses>)

Brezilya'da diğer bir ambalaj türü halihazırda piyasaya sürülmüştür. Bir fast food zinciri tarafından üretilen ve kullanılan yenilebilir kâğıt, burger ambalajı olarak kullanılmaktadır.



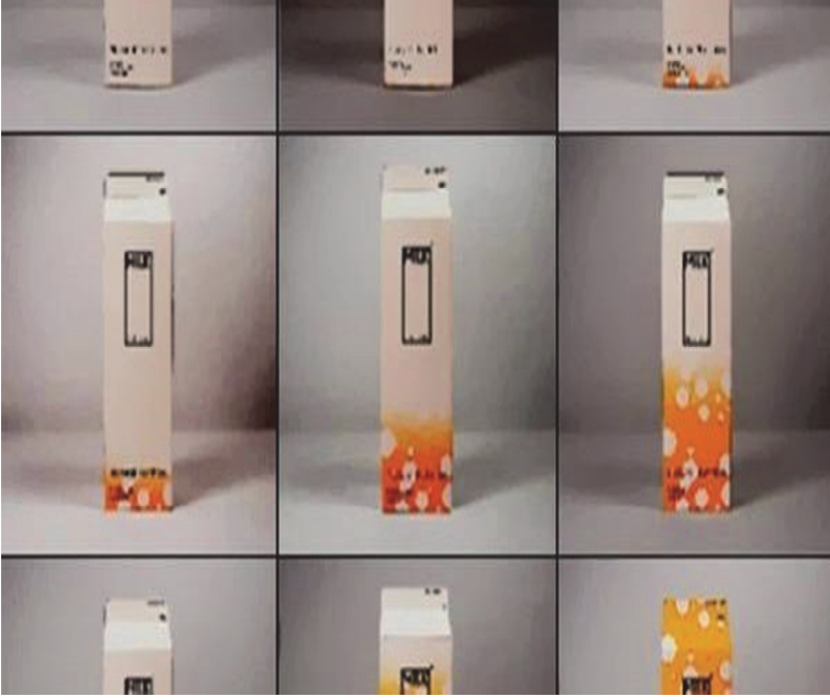
Yenilebilir ambalaj (Bu görsel Google Görseller'de gösterilmektedir, alındığı kaynak: <http://www.craiovacenter.com/Poze3/Bobs.jpg>)

Nihayetinde, Wiki Cell, gelecek için ormanlara, yol kenarlarına atılan plastik poşetlere ve pet ambalajlara bir alternatif olarak görünüyor.

b. Renk Değiştiren Ambalaj

Brezilya'da, Sao Paulo Üniversitesi'ndeki araştırmacılar, son kullanım tarihi geçmiş bir ürünle temasa girdiğinde renk değiştiren bir ambalaj teknolojisini geliştirmeyi başardılar.

Ambalaj, bir bitki suyunun antosiyanin isimli pigmentini barındırmaktadır. Ambalajın içine gömülmüş olan pigmentin, bir gıdanın pH değerini değiştirdiği aralığı belirleme yeteneği vardır, başka bir deyişle tüketim için artık iyi değildir. Dolayısı ile ambalajın renginin değişmesi ürünün raf ömrünü doldurduğunu gösterecektir. Kullanılan pigment doğal olduğu için antosiyanin ambalajı herhangi bir gıda için kullanılabilir. Bu yeni tespit sistemi uygulandığında, gıdanın son tarihinden önce atılmasının önüne geçilecektir.



Süt bozulduğunda renk değiştiren ambalaj (Bu görsel Google Görseller'de gösterilmektedir, alındığı kaynak :<http://www.epresa.md/wp-content/uploads/2012/05/10-604x330.jpg>)

İlaveten, örnek verecek olursak, tüketici buzdolabında bir haftadır duran bir sütün içmeye uygun olup olmadığını her zaman anlayabilecektir.

Bu fikrin yenilikçi yaklaşımına ve herkes için sağlayacağı yardıma rağmen, teknolojinin doğru sonuçlar verdiğini ve bozulmuş gıdayı doğrulukla tespit edilebileceğine dair yapılması gereken çalışmalara ihtiyaç bulunmaktadır.

c. Akıllı Ambalaj ve Gıdanın İzlenebilirliği

Thorat (2016) gıda güvenliği yönetimi bakımından akıllı ambalajların çok önemli olduğunu belirtmekte ve bunları ürün imalatçısı tarafından, ürünün rafta yer almasını sağlamak amacıyla kullanılan bir araç olarak görmektedir. Raf görünümünden farklı olarak, ambalaj ürün için ilaveten koruma ve muhafaza sağlar. Nano ambalajlama sistemi, gıda ambalajlarının raf ömrünü önemli ölçüde arttıracak ve doğa dostu ürünlerde yeni bir nesil ortaya çıkaracaktır. Nanoteknoloji farklı alanlarda birçok avantaj sağlamıştır.

Nanoteknolojinin kullanım alanları gelişmiştir ve kendisini küresel piyasada, gıda ambalajı endüstrisinde geleceği parlak bir teknoloji olarak göstermiştir. Teixeira (2016) ve Tuan Ngo (2011); Tuan'ın projesinde tasarlanmış bir nanomateryalin ticarileştirilmesi kapsamında bir iş planı geliştirmiştir ve var olan bir tüketim ürününün iyileştirilmesiyle materyal seçim işlemi belirlemiştir.

Akıllı ambalajlar şu şekilde sınıflandırılabilir: **pasif, aktif, zeki ve akıllı**

1. **Pasif ambalaj:** Geleneksel, kendinde bulunan yalıtım, koruma veya taşıma kolaylığı nitelikli bir kaplama materyalinin kullanımını içeren ambalaj yöntemi anlamına gelir.
2. **Aktif ambalaj:** Ambalajın içindeki ortamı ürünü uygun şekilde koruyabilmek için çeşitli uyarılara karşı tepki veren ambalaj kavramıdır.
3. **Zeki ambalaj:** Tüketicieye kullanımı kolaylaştırma amacıyla yeniliklerde bulunan ambalaj tasarımlarını temsil eder (örneğin paket yapısının, kullanıcının ellerini kirletmeden yağ ekleyebileceği şekilde tasarlanan, otomobil yağı için ambalajlama.)
4. **Akıllı ambalajlama:** Teknolojinin kullanıldığı; çok daha fazla işlevi ve kullanışı olan ambalajları temsil etmektedir.

Nano sensör ve antimikrobiyal aktivatörler içeren akıllı ambalajlar, gıda bozulmasını tespit etmek ve gıdanın raf ömrünü uzatmak için nano seviyede antimikrobiyal salınımı yapmak üzere tasarlanmaktadır. Böylece, süpermarketlerin ürünlerini satış tarihlerinden önce, daha uzun sürelerce bulundurmasına olanak tanıyacaktır. İnsan gözüyle görülemeyen minik çip şeklindeki, gıda ürünlerine konulan nano sensörler gibi gıda izleme cihazları aynı zamanda elektronik barkodlar olarak işlev görebilir. Bu sensörler, gıdanın (taze tüketilen gıdalar dahil) üretim yerinden marketlere ve sonraki aşamalara kadar takip edilmesine olanak tanımaktadır.



Yenilebilir ambalaj, akıllı gıda (Bu görsel Google Görseller'de gösterilmektedir, alındığı kaynak: <http://www.openpr.com/news/470952/Edible-Packaging-Market-Demand-from-Food-and-Beverage-Manufacturing-to-Impel-Market-s-Growth.html>)

Akıllı gıdalar, tüketicinin tercihi olan gıdanın rengini, tadını ve besin değerlerini kendi isteği üzerine değiştirebilip kişiselleştirebilmesi üzerine tasarlanmaktadır (örneğin, bir mikrodalga fırın yardımıyla tüketicinin, kendi tercihlerine bağlı renk, tat, yoğunluk ve doku özelliklerinin gıdada salınımını tetiklemesi). Nanoenkapsülasyon tekniği veya nanokapsül üretimi, bir nanoparçacığın, içeriğinin denetimli bir şekilde salınabileceği şekilde kaplanmasını sağlar. Nanoparçacık tabanlı zeki mürekkepler veya reaktif nanokatmanlar nano ölçüde analit tanımlama sağlamaktadır. Basılmış etiketler sıcaklığı, zamanı, patojenleri, tazeliği, nemi ve dayanıklılığını gösterebilir.

4.7.5 Nanomateryallerin Ambalajlar Üzerinde Uygulaması

Qasim Chaudhry (2008) ve Bradley ve arkadaşları (2010) doğrultusunda, aşağıdaki nanomateryalleri ve niteliklerini ele alındıkları uygulamalara göre belirleyebiliriz:

1. Polimer nanokompozit;
2. Nano kaplamalar - katılımlar;
3. Yüzey biyosidleri;
4. Aktif Ambalajlar;

5. Zeki Ambalajlar;

6. Biyoplastik.

Nanomateryallerin ambalaj polimerlerine katılımı ile fiziksel performansı, sağlamlığı, bariyer niteliklerini ve biyoçözünürlüğü (PET, PVC, naylon) ve diğer polimer özelliklerini iyileştirmek mümkündür:

- güç ve sertlik;
- oksijen ve neme karşı bariyer;
- migrasyona veya gaz yayınımına karşı bariyer;
- Gıda bileşenine karşı direnç;
- Geçirgenlik;
- Esneklik.

Derek Lam (2010) ambalaj endüstrisinde nanoteknolojinin kullanımı üzerine bir araştırma yapmış ve gıda güvenliği için kullanılan materyallere dair bir seçim yolu tasarlamıştır.

Temel Materyaller		Gıda güvenliği	
MATERYALLER	İŞLEME	ÜRÜN	ÜRÜN GÜVENLİĞİ
Nanoparçacıklar	Toplu transfer	Kontrollü teslimat	Nano sensörler
Nano Emülsiyonlar	Tepkime Mühendisliği	Formülasyon	Nanoizleyiciler
Nanokompozit	Biyoteknoloji	Ambalajlama	
Nanoyapılı Materyaller	Moleküler Sentez		

Kaynak: <https://www.linkedin.com/pulse/nanotechnology-redefining-beverage-packaging-industry-food-marketing>

Gıda ambalajlamada nanoteknoloji, içecek ambalajlarını yeniden tanımlamakta ve tasarlamaktadır:

- Kontaminasyon Sensörü;
- Antimikrobiyal Ambalajlama;
- Geliştirilmiş Gıda Depolama;
- Arttırılmış Besin Temini;
- Doğa Dostu Ambalajlama;
- Pestisit Azaltımı;
- İzleme, Takip Etme, Marka Koruması;
- Doku İyileştirme;
- Tat İyileştirme;
- Bakteri tanılama ve yok etme.

Kaynakça

Derek Lam (2010), Packaging Applications Using Nanotechnology, San Jose, State University 2/10/10 , Pdf Retrieved 12 August 2017

izabath H. Bradley, Mary L. Fennell, Sarah Wood Pallas, Peter Berman, Stephen M. Shortell, Leslie Curry (2010) Health Services Research and Global Health, Health Research and Educational Trust

<http://www.epresa.md/wp-content/uploads/2012/05/10-604x330.jpg>

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1475-6773.2011.01349.x/abstract>

<https://www.slideshare.net/teixeiravasco/opportunities-and-challenges-in-nanotechnologybased-food-packaging-industry> (Opportunities and Challenges in Nanotechnology-based Food Packaging Industry, V Teixeira)

<http://fmtmagazine.in/nano-packaging-extended-arm-nanotechnology/>

<http://docplayer.net/48132592-Nanotechnology-applications-for-food-and-food-packaging-nanotechnologies-in-food-packaging-what-is-nanotechnology.html>

<https://www.linkedin.com/pulse/nanotechnology-redefining-beverage-packaging-industry-food-marketing>

<http://docplayer.net/30907572-Nanotechnology-applications-for-food-packaging.html>

<https://docslide.us/documents/evolution-of-packaging.html>

<https://www.linkedin.com/pulse/nanotechnology-redefining-beverage-packaging-industry-food-marketing>

<http://www.epresa.md/wp-content/uploads/2012/05/10-604x330.jpg>

<https://storify.com/anurimamondal/nano-packaging-an-extended-arm-of-nanotechnologyin>

<http://fmtmagazine.in/nano-packaging-extended-arm-nanotechnology>

<http://www.fnbnews.com/Top-News/advances-smart-packaging-in-food-safety-management-38457>

<https://storify.com/anurimamondal/nano-packaging-an-extended-arm-of-nanotechnologyin>

<http://fmtmagazine.in/nano-packaging-extended-arm-nanotechnology/>

<https://www.slideshare.net/teixeiravasco/opportunities-and-challenges-in-nanotechnologybased-food-packaging-industry>

<https://www.linkedin.com/pulse/emerging-issues-food-processing-technology-trend-vivekanand>

[http://voitlab.com/courses/thermodynamics/index.php?title=Tuan's\(TuanNgo,WalterVoit,\(2011\),MECH4360-IntroductiontoNanostructuredMaterials\)](http://voitlab.com/courses/thermodynamics/index.php?title=Tuan's(TuanNgo,WalterVoit,(2011),MECH4360-IntroductiontoNanostructuredMaterials))

<http://emergingtech.foe.org.au/198/>

<http://nanotechinnove.blogspot.ro/>

<http://agrariangrl.blogspot.ro/2009/01/mars-inc-and-seeds-of-change.html>

<http://www.openpr.com/news/470952/Edible-Packaging-Market-Demand-from-Food-and-Beverage-Manufacturing-to-Impel-Market-s-Growth.html>

<http://www.epresa.md/wp-content/uploads/2012/05/10-604x330.jpg>

<http://fmtmagazine.in/nano-packaging-extended-arm-nanotechnology/>

<http://voitlab.com/courses/thermodynamics/index.php?title=Tuan's>

<https://www.slideshare.net/teixeiravasco/opportunities-and-challenges-in-nanotechnologybased-food-packaging-industry>

<http://www.fbnnews.com/Top-News/advances-smart-packaging-in-food-safety-management-38457>

BÖLÜM 5
ÇEVRE, SAĞLIK
VE
GÜVENLİK
HUSUSLARI

5.1 ULUSLARARASI NORMLAR VE YÖNETMELİKLER

Gratiela Dana BOCA
bocagratiela@yahoo.com
UNIVERSITATEA TEHNICA DIN CLUJ-NAPOCA

GİRİŞ

Nanoteknoloji, tıptan endüstriyel süreçlere ve imal edilen ürünlere kadar pek çok sektörde büyük dönüşümlere sebep olma potansiyeli taşır. Kozmetikten giyime, endüstriyel uygulamalardan biyomedikal uygulamalarına kadar yüzlerce üründe nanomalzemelere rastlamak mümkündür. Nanoteknolojinin çok büyük potansiyel faydaları vardır ve bu faydaların toplum tarafından kavranması gereklidir. Şu anda nanomalzemelerin kullanımına ilişkin çalışma alanındaki potansiyel güvenlik ve sağlık tehlikelerinin nasıl yönetilip kontrol edileceğini destekleyen araştırmalar yürütülmeden toplum için bu potansiyele ulaşamayacağına dair endişeler mevcuttur. Ancak tüm malzemelerle güvenli şekilde nasıl çalışılacağı ve iş yerine ilişkin hastalıkların ve yaralanmaların nasıl önleneceği konusunda hala açıklar vardır.

5.1.1 Neden belirli Standartlar geliştirmeliyiz?

Standart nedir? Uluslararası Standartlar Örgütüne (ISO) göre standart, malzemelerin, ürünlerin, süreç ve hizmetlerin kendi amaçlarına sürekli uygun olmasını sağlamak için kullanılacak gereklilikleri, şartnameleri, yönergeleri veya özellikleri sağlayan belgedir.

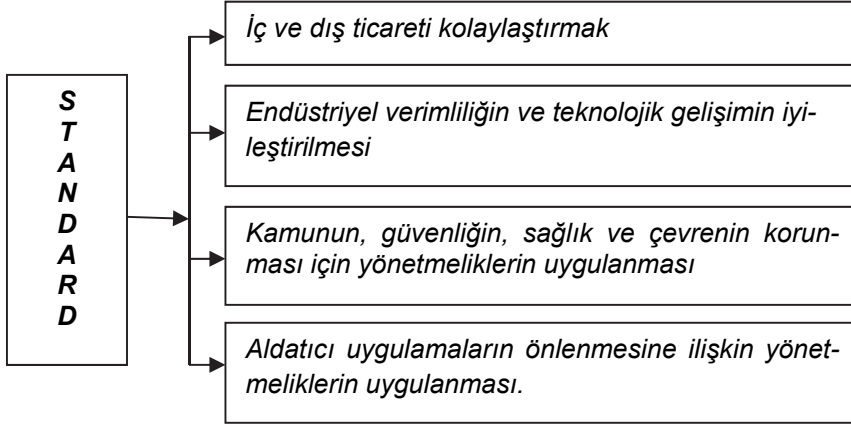
ISO tanımlamasına göre Nanoteknoloji, atom, molekül ya da yığın malzemelerden çok farklı, boyuta ve yapıya bağlı özelliklerden ve davranışlardan faydalanabilmek için maddenin nano ölçekte manipüle ve kontrol edilmesine yönelik bilimsel bilgilerin uygulamasıdır (<http://docplayer.net/51034499-Nanotechnology-standards-development.htm>).

Geliştirilen Nanoteknoloji Standartlarının Türleri

1. **ISO Standartları**
2. **Teknik raporlar (TR)** teknik komite veya alt komitenin, normalde Uluslararası Standart olarak yayınlanmış referans ya da açıklama gibi belgelerde belirtilenden farklı bir veri toplaması halinde tanzim edilir.

3. **Teknik şartnameler (TS)** “bahsi geçen konu hala geliştirme aşamasında veya herhangi bir sebepten bir Uluslararası Standart konusunda hemen olmasa da gelecekte anlaşmaya varılabilecekse” hazırlanır.

Azmi Haji Idris (2014), SIRIM Berhad (eski adıyla Malezya Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü) uzmanlığıyla nanoteknoloji standartlarının ve uyumlaştırmalarının önemini dile getirir ve endüstrinin, devletlerin ve tüketicilerin aşağıdakileri sağlamak amacıyla standartlara gereksinim duyduğunu ifade eder:



Gelecekteki nanoteknoloji gelişimi için standartlar

Uyarlandığı yer <http://docplayer.net/51034499-Nanotechnology-standards-development.html>

5.1.2 Nanoteknolojiler İçin Hangi Yönetmelikler Mevcuttur?

Nanomalzemeler de diğer tüm kimyasal maddelerle aynı muameleyi görür; tüketici ürünlerinde ve endüstriyel süreçlerde kullanılacak bir dizi yönetmeliğe uyması gereken maddelerdir. Piyasada farklı kuruluşlar nanomalzemeler için spesifik yönetmelikler için çağrıda bulunmaktadır çünkü nanomalzemeler, her biri özel dikkat gerektiren eşsiz özelliklere sahiptir.

Nanomalzemelere ilişkin spesifik yönetmelikler bulunmamaktadır, ancak revizyon ve tahminler ile mevcut yönetmelik aracılığıyla iyi bir şekilde kontrol edilmektedirler

(<https://www.noexperiencenecessarybook.com/8DL1o/observatorynano-report-wp6-regulationstandards-pdf.html>)

<https://www.noexperiencenecessarybook.com/8DL1o/observatorynano-report-wp6-regulationstandards-pdf.html>)

Bu aşamada kozmetik ve gıdaların ürün etiketinde içerik listesinde belirtilmesi haricinde nanomalzeme içeriğinin dahil edilmesini gerektiren bir yasa bulunmamaktadır.

Nanoteknolojiler şu anda kimyasallar ve çevresel güvenlik bağlamındaki kullanımları, nanomalzeme karakterizasyon bilgisi ve maruziyet riskleri gibi alanlara değinen Avrupa Topluluğu mevzuatı REACH'in (Kimyasal Maddelerin Kaydı, Değerlendirmesi, İzni ve Kısıtlamasına yönelik Mevzuat) koruması altındadır.

5.1.3 Nanoteknolojilere İlişkin ISO/TC 229

Standardizasyon ihtiyacı çok açıktır ve ISO da bu amaçla Teknik Komite ISO/TC 229'u kurmuştur.

Gelecekte, uluslararası mevzuatlar ve işbirlikleriyle birlikte geliştirilmesi gereklidir. Nanoteknolojiye ilişkin bilgiler konusunda devletlere ve üreticilere yardım etmek ve nanoteknolojilerin ekonomik potansiyeli hakkında karar almalarına yardımcı olmak için bilgiler bir araya getirilmiştir.

Komite, nanomalzeme ölçümünün zorluklarını tartışmak üzere metroloji ve diğer bilim topluluklarını bir araya getirerek temel gerekliliklerin altını çizmektedir.

Etkiler gözle görülebilir: yayınlanan standartlar laboratuardan piyasaya yavaş bir geçiş yapılmasını sağlıyor, bu da nanoteknolojilerin ve dünya ticaretinin değer zincirindeki ilerlemeyi destekliyor.

Nanoteknolojilere ilişkin ISO/TR 18401'in sade bir dille sağladığı rehber hayatı kolaylaştırmaktadır - şu anda hazırlık aşamasında olan kılavuz, alana yeni başlamış kişilerin nanoteknolojilerin kullanım ve uygulamalarına ilişkin pratik bir anlayış geliştirmesini sağlayacaktır.

<https://www.noexperiencenecessarybook.com/WzKda/nanotechnology-for-food-applications-current-status-and-consumer-safety-concerns.html>)

Nanoteknolojiler, tıp alanı, 2D malzemelerin ve grafenin geniş uygulamaları gibi alanlarda yaşanan yeni gelişmeleri kapsamına alması gereken ISO/TC 229'u zorlu bir görev beklemektedir.

5.1.4 Nanoteknoloji Amaçlarına İlişkin ISO/TC 229

Nanoteknoloji standartlarının geliştirilmesi şu anda ISO/TC 229 (Nanoteknoloji Teknik Komitesi) sorumluluğundadır ve aşağıdaki görevleri kapsar:

1. Nanoteknolojiler için kesin ve düzenli bir terminoloji ve adlandırma geliştirmek;
2. İletişim imkanı yaratmak ve ortak bir anlayışı teşvik etmek;
3. Metroloji ve referans malzemelere ilişkin ihtiyaçları göz önünde bulundurarak nanoteknolojiler için ölçüm, karakterizasyon ve test yöntemleri standartları geliştirmek;
4. Nanoteknolojilerin sağlık, güvenlik ve çevreye ilişkin alanlarında bilime dayalı standartlar geliştirmek;

Standartlara, ilgili norm ve yönetmeliklere uygun nanoteknoloji hedefleri:

- ✓ Bu gelişmekte olan teknolojilerin sürdürülebilir ve sorumlu gelişimini ve küresel olarak yayılmasını destekleyecek;
- ✓ Nanoteknolojilerin, nanoteknoloji ürünlerinin ve nanoteknoloji kullanılan sistemlerin ve ürünlerin küresel ticaretini kolaylaştıracak;
- ✓ Kalite, güvenlik, emniyet, tüketici ve çevre korumasını geliştirecek, nanoteknoloji bağlamında doğal kaynakların makul kullanımını sağlayacak;
- ✓ Nanomalzemelerin, nanoteknoloji ürünlerinin ve nanoteknoloji kullanılan sistemler ile ürünlerin imalatında, kullanımında ve bertaraf edilmesinde iyi uygulamaları teşvik edecektir.

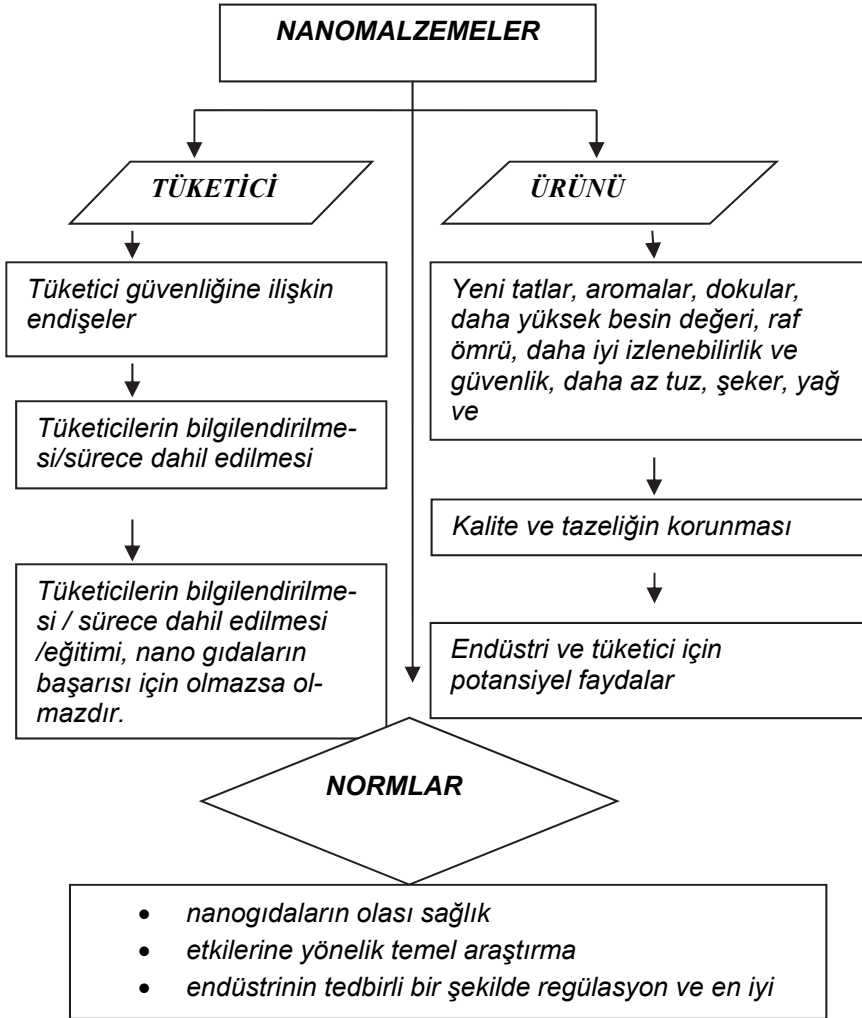
Robin Williams (2013) yaklaşımındaki yönetim incelemeleri de bir kuruluşun politikasını ve prosedürlerini değiştirme fırsatlarını tanımlamak ve değerlendirmek, kaynak ihtiyaçlarına değinmek ve ürünleri ya da hizmetleri geliştirme imkanlarını aramak için kullanılmaktadır.

Nanomalzemelerin anlaşılması kapsamında çalışanların sağlığı için teşkil ettikleri olası risklerin tahmin edilebilmesi ve yönetilmesi gereklidir. Ayrıca nanoteknolojinin gıda uygulamaları için de standartlar ve normlar gereklidir; böylesi önemli bir alanda uyulacak ortak standartlar ve kurallar için doğru yanıtların tanımlanması ve hazırlanması lazımdır. Yalnızca belirli nanomalzemeler potansiyel olarak tehlikelidir ancak bazı sistematik çalışmaların ve yönetmeliklerin (standartların) eksikliği, alanın gelişmesi adına bir hedef oluşturmaktadır.

Bu alana karşı yürütülen bir nano karşıtı kamu kampanyası bulunmaktadır ve bu noktada nükleer santrallerden ya da genetiği değiştirilmiş organizmalardan bahsetmemiz gerekir.

Nano alanındaki yeni eğilimler dolayısıyla organizasyondaki değişim yönetimi, teknolojilere ve ürünlere yatırım yapılmasını gerektirir. Tasarım aşamasından başlayarak yaşam döngüsü boyunca tüketici ve ürün arasında açık ve belirli bir standardizasyonun olmayışı, normları ve yönetmelikleri son derece önemli kılar.

Yeni nesil ürünler büyük olasılıkla aşağıdaki normlara göre olacaktır:



Uyarlandığı yer: <http://docplayer.net/51034499-Nanotechnology-standards-development.html>

Avrupa’da nanoteknoloji standartlarının, normlarının ve düzenlemelerinin önemi yeni yeni konuşulmaktadır. Bu bakış açısında nanoteknolojinin ticari kullanımından önce mühendislik etiğinin tanımlanması gerekir. Nanoteknolojinin olumlu bir yönde kullanılabileceği unutulmamalıdır.

Nanoteknoloji ürünleri iyileştirmemizi sağlar ancak insan ve çevre sağlığına ilişkin güvenlikleri tam olarak anlaşılabilmiş değildir.

5.1.5 Nanoteknolojiye İlişkin Normlar ve Düzenlemeler

V.D. Shah ve ark. (2015) tıbbi uygulamalar ve biyobozunur nanomalzemeler ile ilgili olası uzun vadeli etkiler hakkındaki endişelerini ifade etmiştir.

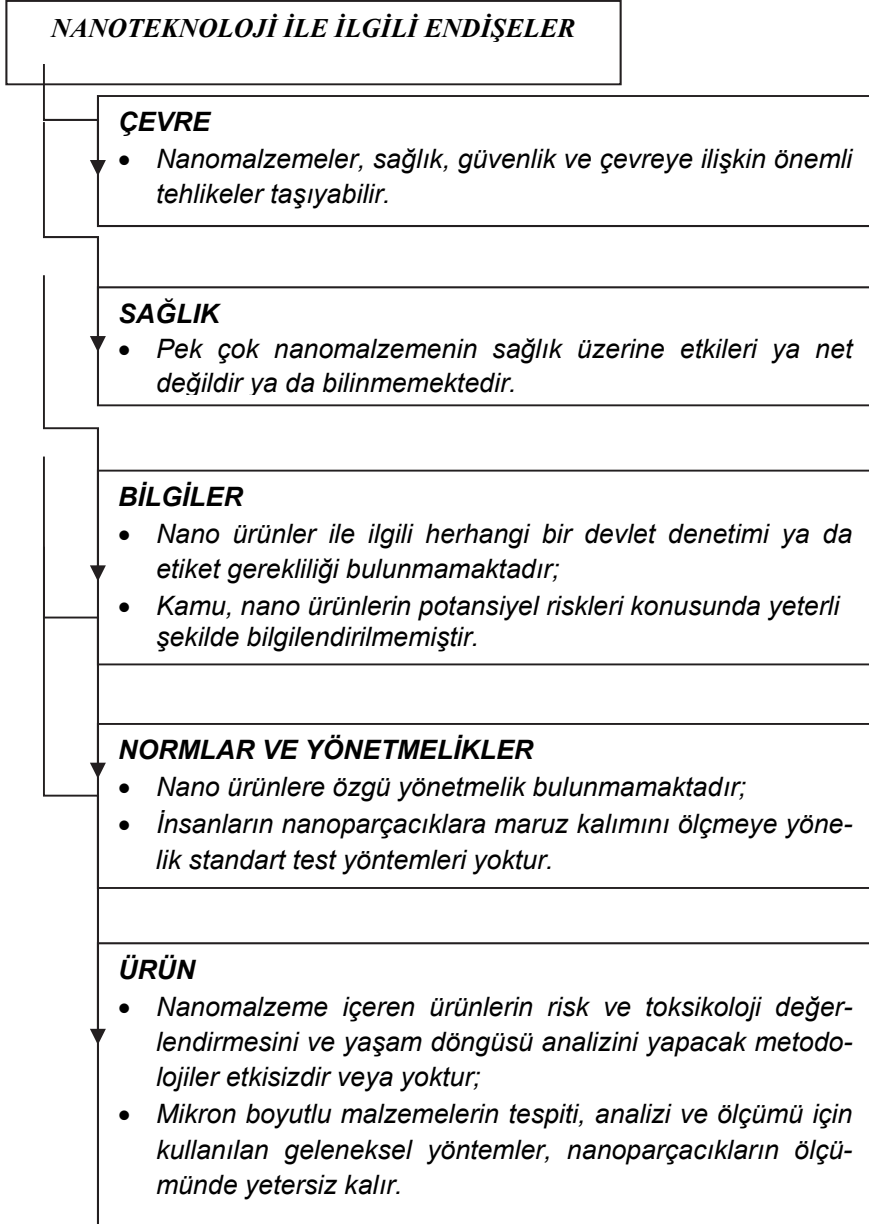
İnsan ve çevre üzerinde olumsuz etkileri olan plastikler ile aralarında benzerlikler kurulmuştur. Kumaş imalatında kullanılan nanomalzemeler kumaştan serbest kalıp çevreyi kirletebilir. Bir diğer konu başlığı ise nanoteknolojinin, nanoteknolojik malzemelerin ve cihazların insan sağlığı üzerine yapacağı etkidir ve bunun belirli norm ve kurallar ile takibi sağlanmalıdır.

Yönetmelik temel bir gerekliliktir, ancak nanoparçacıklar farklı ürünlerde farklı davranış sergilediği için düzenlenmeleri zordur.

Sorun, nanoparçacıkların kullanımına veya teknolojik malzeme ya da süreçlerin kullanımından kaynaklı görünümü ile ilgilidir. Tıp alanında hastalıkların erken tanısı ve tedavisi için bazı nanoparçacıklar üzerinde çalışma yapılmaktadır ancak bu nanoparçacıklar vücut için tehlikeli de olabilir. Yirmi yıldan uzun süredir kozmetik alanında ve bazı boyaların içinde kullanılmaktadırlar. Sorun yalnızca nanoteknolojilerle sınırlı değildir; son derece farklı malzeme ve ürünler ile bunların yaşam döngüleri de düşünülmelidir.

Buna kıyasla, devre ve elektronik sistemlerin mevcut imalat tekniğinde nano ölçekli yapılar kullanan nanoelektronik alanı, tehlikeli ürünler çıkarmamaktadır. Nanoteknolojinin ve nanoparçacık içeren ürünlerin kullanımına ilişkin riskler kaçınılmazdır.

Bunlarla ilgili bazı endişeler şöyledir:



Uyarlandığı yer: <http://docplayer.net/51034499-Nanotechnology-standards-development.html>

5.1.6 Nanoteknolojinin Normları, İhtiyaçları ve Sorunları

Nanomalzemeler, sağlık, güvenlik ve çevreye ilişkin önemli tehlikeler taşıyabilir:

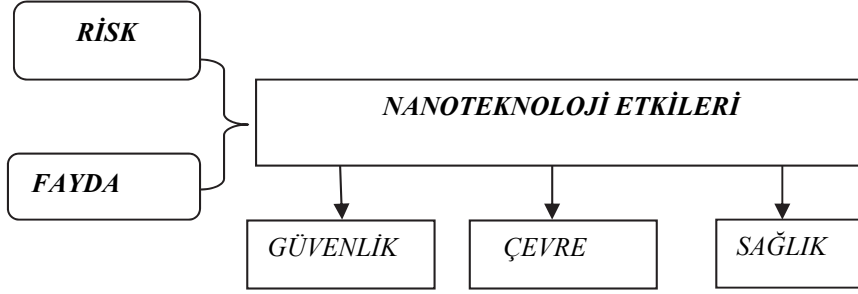
- Nano ürünler ile ilgili herhangi bir devlet denetimi ya da etiket gerekliliği bulunmamaktadır;
- Üretilen nano nesne ve nano ürünlerin etiketlenmesine yönelik yönerge gereklidir;
- Nano ürünlere özgü yönetmelik bulunmamaktadır;
- Kamu, nano ürünlerin potansiyel riskleri konusunda yeterli şekilde bilgilendirilmemiştir;
- Pek çok nanomalzemenin sağlık üzerine etkileri ya net değildir ya da bilinmemektedir;
- Nanomalzeme içeren ürünlerin risk ve toksikoloji değerlendirmesini ve yaşam döngüsü analizini yapacak metodolojiler etkisizdir veya yoktur;
- İnsanların nanoparçacıklara maruz kalımını ölçmeye yönelik standart test yöntemleri yoktur;
- Mikron boyutlu malzemelerin tespiti, analizi ve ölçümü için kullanılan geleneksel yöntemler, nanoparçacıkların ölçümünde yetersiz kalır.

Nanoteknoloji Yönetmelikleri ve Standartlarındaki Gelişmeler (2009), (<https://www.noexperiencenecessarybook.com/8DL1o/observatorynano-report-wp6-regulationstandards-pdf.htm>) çok önemli nanoteknoloji standart belirleme kuruluşlarının oluşturulmasını sağlamıştır (<http://docplayer.net/51034499-Nanotechnology-standards-development.html>):

- ✓ Nanoteknolojilere ilişkin Uluslararası Standardizasyon Kuruluşu Teknik Komitesi ISO/TC 229
- ✓ ASTM (eski adıyla Amerika Malzeme Testleri Birliği) Uluslararası Komitesi E56 (Nanoteknoloji)
- ✓ Uluslararası Elektrokimya Komisyonu Teknik Komitesi IEC/TC 113 (Elektriksel ve Elektronik Ürünler ve Sistemler için Nanoteknoloji Standardizasyonu)
- ✓ İktisadi İşbirliği ve Kalkınma Örgütü (OECD)
- ✓ Üretilen Nanomalzemelere Yönelik Çalışma Grubu
- ✓ (WPNM) - nanoteknolojinin çevre, sağlık ve güvenlik üzerine etkilerini ve faydalarını daha iyi anlamaya yönelik yaklaşımları koordine etmek ve bu alanlarda ortak çalışma yürütmek

Riskler nelerdir?

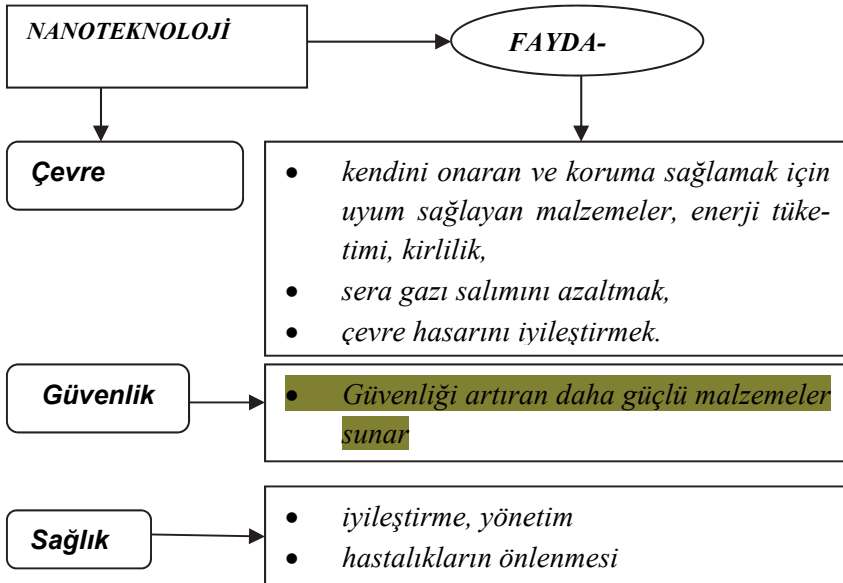
Risk değerlendirmesi, yaşam döngüsü değerlendirmesi ve diğer alanlar şoyledir: metodolojik modelleme yaklaşımları geliştirmek, nano güvenliği iyileştirmek için malzeme ve yöntemlerin geliştirilmesi. Nanoteknoloji hayatımıza olumlu (fayda) ya da olumsuz (risk) etki edebilir:



Kaynak: <http://docplayer.net/51034499-Nanotechnology-standards-development.html>

Nanoteknolojinin etkileri nelerdir?

Nanoteknolojinin sağlık, güvenlik ve evre anlamında çok önemli faydalar sağlama potansiyeli vardır:



Nanoteknoloji faydaları (Kaynak: Uyarlandığı yer <http://docplayer.net/51034499-Nanotechnology-standards-development.html>)

Nanoteknoloji Sağlık Riski Taşır Mı?

Nanoteknoloji yeni gelişen bir alan olduğu için nanoteknolojinin insan sağlığı üzerinde nereye kadar faydalı olacağı veya risk teşkil edeceği konusunda tartışmalar vardır. Nanoteknolojinin sağlık üzerine etkileri iki başlıkta incelenebilir:

1. hastalıkları tedavi etmek için tıbbi uygulamalarda kullanmak üzere nanoteknolojik inovasyon potansiyeli,
2. nanomalzemelere maruz kalmanın getireceği olası sağlık tehlikeleri.

Amin ve Shan (2015) nanoteknolojinin tıp ve çevre alanında doğrudan faydalı uygulamaları olduğunu belirtmekle birlikte diğer tüm teknolojilerde olduğu gibi hem insan vücudunu hem de doğal ekosistemi olumsuz etkileyebilecek bazı istenmeyen etkileri olabileceğini ifade eder.

Sağlık ve sürdürülebilirlik açısından bu yeni teknolojinin avantajlarından faydalanırken bilim dünyasının sağlık üzerine etkilerini irdelemesi gerekmektedir. Nanoparçacıkları üreticiler için son derece çekici hale getiren özellikleri, aynı zamanda çevre ve insan sağlığı için olumsuz etkiler taşıyabilir. Bu teknoloji için herkesin ortak isteği çalışanların ve tüketicilerin riske maruz kalmadan ilerlemesini sağlamaktır.

Robin William (2013) nanoteknolojinin ve nano malzeme uygulamalarının sürekli olarak iyileştirilmesi için net ilkelerin ve hedeflerin önemini vurgular.

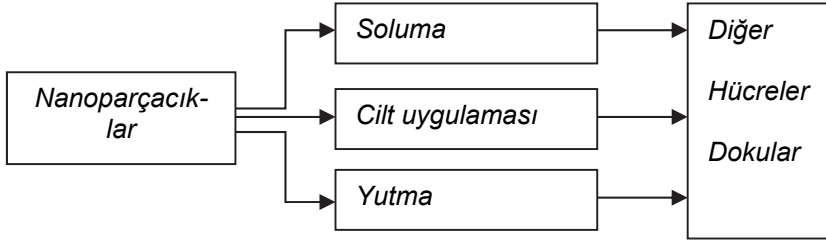
İK Yönetim Sistemi Standardının (HRMSS) uygulaması şirket politikaları ile ilgili olsa da içerdiği insan unsuru göz ardı edilmemelidir. Dolayısıyla aşağıdaki ilkelere göre hareket etmek çok önemlidir:

1. Etik davranış, profesyonelliğin temeli;
2. Güven, dürüstlük, gizlilik ve sağduyu İnsan Kaynakları Yönetimi'nin temelini oluşturur;
3. Adil sunum: doğru ve dürüst rapor yükümlülüğü
4. Özenli profesyonel yaklaşım: İnsan Kaynakları Yönetiminde titiz muhakeme;
5. Riske dayalı yaklaşım.

Tüketici Sağlığına İlişkin Endişeler

Nanoparçacıkların özellikleri konvansiyonel formlarından farklı olabilir; giderek artan bilimsel kanıtlar şunlara işaret eder:

- serbest nanoparçacıklar hücre bariyerlerini geçebilir ve daha büyük muadillerinin ulaşamayacağı hedeflere erişebilir;
- bazı nanoparçacıklara maruz kalmak oksidatif hasara ve enflamasyon tepkisine sebep olabilir.



Nanoteknoloji ve Sağlık Endişeleri (<http://docplayer.net/51034499-Nanotechnology-standards-development.html>)

Nano gıda ürünlerini tanıtırken gıda endüstrisinde sağlık üzerine olumlu etkileri (faydaları) dikkate aldığımızda şunları söyleyebiliriz:

- ✓ diğer mevcut teknolojilere kıyasla nanoteknoloji kullanımının çok açık avantajları vardır.
- ✓ faydalar, risklere nazaran ağır basar ve riskler, endüstrinin ürün kalitesi sağlaması adına kabul edilebilir düzeydedir.
- ✓ bilgi eksiklerini kapatmak, risk ve fayda değerlendirmesi yapmak ve yönetmeliklere uygunluğu sağlamak için araştırmaların desteklenmesi.
- ✓ ürünleri risk kategorilerine bölmek için her vaka için özel değerlendirme yürütmek.
- ✓ nanoteknolojinin faydaları, olası riskler ve gönüllü etiketlemeye ilişkin olarak tüketicilerin bilgilendirilmesi, sürece dahil edilmesi ve eğitilmesi.

Nanoteknoloji, Yeni Nano Tekstil Malzemelerinde Risk Taşır Mı?

Tekstil gibi yeni nanomalzeme uygulama alanlarındaki risk değerlendirmesi de önemlidir. Bihola ve ark. (2015) nano ölçekteki özelliklere sahip liflerin ve kumaşların, nano ölçekli lifler üreterek farklı kumaşlara entegre edilebileceğini dile getirir. Nanolif olarak tanımlanan bu lifler, nanokompozit lifler üretmek

için liflere nanomalzemeler eklenebilir ve film ya da benzer yapılarla lifler kaplanabilir

(https://www.researchgate.net/publication/289916299_Adverse_Health_Implications_Of_Nanotechnology_Textile_Applications)

Nanoteknoloji Çevre İçin Risk Taşır Mı?

Tüm ürünler yaşam döngülerinin sonunda atık haline gelir. Dinsa Sachan (2011) nanoteknolojiyi mega bir tehlike olarak görür. Bu kalıntılar hayvan ve bitkilerle etkileşime girerek zararlı sonuçlar doğurabilir mi? Bilim insanları, nanomalzeme içeren kıyafetlerin yıkanmasına ilişkin güvenlik endişelerini de değerlendirmektedir.

Nanoparçacıklar yeni değildir; güvenliklerine ilişkin daha çok araştırma yapmamız gerekse de bu araştırma alanının gelişimini çok fazla engellemeye de dikkat etmeliyiz (<https://www.elsevier.com/connect/uncovering-health-and-environmental-risks-of-nanomaterials>).

Nanoteknoloji, çalışanların nanomalzemelerin etkilerine maruz kalması açısından risk taşır mı?

Nanomalzeme kullanan çeşitli endüstrilerdeki teknolojilere ve kontrol yöntemlerine göre yapılan öneriler, diğer endüstrilerde iş yerinde maruz kalma seviyelerini azaltmak konusunda etkili olmuştur.

Öneriler “Nanomalzeme Üretimi ve Sonraki Kullanım Süreçlerindeki Endüstriyel Kontrol için Mevcut Stratejiler” başlıklı yeni bir belgede yer almaktadır.

İdari kontroller yerine teknolojik kontroller tercih edilir ve tehlikeli maddeyi çalışana temas etmeden gidermek üzere tasarlanmış koruyucu ekipmanlar ile çalışanların maruz kalım düzeyi azaltılır.

Üretim sürecinde ve teknolojik nanomalzemelerin sonraki kullanımlarında uygulanan kontrollerin verimliliğini üst düzeydedir.

Tüketici ürünleri pazarı şu anda makyaj ürünleri, güneş kremleri, gıda, küçük aletler, giyim, elektronik, bilgisayar, spor ekipmanı ve kaplamalar da dahil olmak üzere nanomalzeme içeren 1.000’den fazla ürün barındırmaktadır.

Nanomalzeme içeren daha fazla ürün pazara girdikçe imalatçıların ve teknolojik nanomalzemelerden faydalananların şunları sağlaması gerekir:

- süreç kontrollerinin uygulandığı güvenli ve sağlıklı bir çalışma ortamı;
- tanımlanmış operasyonlar ve düzenlenmiş süreçler;
- küçük ölçekli tartım;
- bakım faaliyetleri.

Kaynakça

Azmi Haji Idris (2014) Nanotechnology Standards Development, National Workshop on Nanosafety and Regulatory Aspect of Nanotechnology, 29 –30 October 2014,

D.V. Bihola ,H N Amin ,V D Shah,(2015), Application of Nano Material to Enhance Acoustic Properties, International Journal of Engineering Science and Futuristic Technology IJESFT 12 (2015) 001-009, Volume 1 Issue 12, December 2015

<http://docplayer.net/51034499-Nanotechnology-standards-development.html>

<http://nanopinion.archiv.zsi.at/en/about-nano/what-it-about.html>

<http://www.downtoearth.org.in/news/nanotechs-mega-hazard-34108>

<http://www.petrosains.com.my/pusat2008/nanotech1.html#nanotechnology>

<https://www.elsevier.com/connect/uncovering-health-and-environmental-risks-of-nanomaterials>

https://www.researchgate.net/publication/235751079_Canadian_Standards_Association_CSA_Z12885-12_Nanotechnologies_Exposure_Control_Program_for_Engineered_Nanomaterials_in_Occupational_Settings

Li et al. (2003) Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage, Environmental Health Perspectives 111(4): 455-460.

V D Shah,(2016), Adverse Health Implications Of Nanotechnology Textile Applications .Available from:

https://www.researchgate.net/publication/289916299_Adverse_Health_Implications_Of_Nanotechnology_Textile_Applications [accessed Aug 15, 2017]

<http://docplayer.net/51034499-Nanotechnology-standards-development.html>

<https://www.noexperiencenecessarybook.com/8DL1o/observatorynano-report-wp6-regulationstandards-pdf.html>

<https://www.noexperiencenecessarybook.com/WzKda/nanotechnology-for-food-applications-current-status-and-consumer-safety-concerns.html>

<https://hrtoday.me/2013/07/17/hr-standards-for-south-africa-creating-an-integrated-approach-to-governance-risk-and-compliance-dr-michael-robbins/>

BÖLÜM 6

NANOTEKNOLOJİ

ve

İNNOVASYON

6.1 NANOTEKNOLOJİDE İNOVASYON

Massimo BERSANI

bersani@fbk.eu

FONDAZIONE BRUNO KESSLER

GİRİŞ

İnsan ırkının tarihi inovasyonla özdeşleşmiştir [1]. İnovasyon, endüstriyel devrimlerin temelidir ve gelişimimizi tanımlar.

İnovasyona yönelik ilk kapsamlı analiz Joseph Schumpeter tarafından “Theory of economic development” (1912) adlı kitabında yapılmıştır [2]. Bu verilerden yola çıkılarak inovasyon üzerine yüzlerce kitap ve binlerce makale yazılmış olmasına karşın hala gizemini sürdürmektedir. Bugün Evrenin başlangıcı veya kuantum maddelerin temeli konusunda inovasyondan daha çok bilgimiz vardır ve bunun sebebi de basittir; inovasyon bir bilim değil, karmaşık ve değişken bir insan faaliyetidir.

İnovasyonun pek çok tanımı olsa da burada klasik yaklaşımlardan ikisini kullanacağız:

“İnovasyon: işletme içi uygulamalarda veya açık pazarda yeni veya son derece gelişmiş ürünler (ürün veya hizmet), süreç, organizasyonel yöntem ve pazar yöntemleri geliştirmektir. Ar-Ge ve yazılım, yüksek eğitim ve işçi eğitimine yapılanlar gibi soyut yatırımlar, inovasyonu ilerletmek konusundaki kilit girdilerdir” [3].

Belirli teknolojik sorunların çözüm ‘modeli’ ve ‘pateni’ olarak teknoloji paradigması, doğa bilimlerinden ve belirli malzeme teknolojilerinden türetilen ilkelere dayanmaktadır. Teknolojik gidişat: teknolojik paradigma temelinde ‘normal’ problem çözme (yani gelişim) modeli.[4].

Belirtilmesi gereken bir diğer önemli nokta da Araştırma ve Geliştirme faaliyetleri ile bunların bilimsel model ve teknolojik buluş sonuçlarının kendi başlarına inovasyon olmadığıdır. İnovasyon, Ar-Ge faaliyetiyle karıştırılamayacak farklı ve kompleks bir süreçtir. İnovasyonun araştırma faaliyetinin eşanlamlısı ya da bir uzantısı olarak tanımlanması yanlış ve yanıltıcıdır.

Bugün Araştırma ve Geliştirme, eşsiz ve sürekli bir süreci ifade eden tek bir terim olarak kullanılmaktadır. Bu kavram, inovasyon ve pazar zamanlarının gerçekten çok hızlı olduğu ve pek çok kez teknoloji değerlendirmelerinin inovasyon süreçleriyle paralel gidebildiği bilişim teknolojilerinden kaynaklanmaktadır. Ancak çoğu durumda ve özellikle cesur teknolojilerde bu doğru değildir. Tablo 6.1.1’de araştırmayı inovasyon sürecinden ayıran temel özellikler verilmiştir.

Tablo 6.1.1 Araştırma ve İnovasyon özelliklerinin karşılaştırması

Araştırma Özellikleri	İnovasyon Özellikleri
Yaratım süreci	Yaratıcı/yıkıcı süreç
Eğitim ve çalışma alanlarında iyi tanımlanmış aktörler	Çok sayıda ve farklı yeterlilikleri ve becerileri olan aktörler
Doğrusal ve basit süreç	Pek çok itici gücü olan doğrusal olmayan süreç
Başarısızlık durumunda bile faydalı bir sonuç elde edilir	Başarısızlık kesin mağlubiyettir
Tek bir araştırma tipi vardır	Pek çok tipte inovasyon vardır
Ürünlerin hedef alanı her zaman yaklaşım olarak araştırma amacındadır	Son hedef kapsam toplum/pazardır
Para, bilgi üretmek için kullanılır	Bilgi, para üretmek için kullanılır

İnovasyon sonuçlarına ilişkin bir noktaya daha dikkat çekmek gerekir. Pazara nihai ürününüzle girmeniz, inovasyon sağlayacağımızın garantisi değildir. Yalnızca ürününüz pazar veya toplum üzerinde olumlu bir etki yaratırsa bitmiş kabul edilebilir.

Nanoteknoloji inovasyonunda daha karmaşık ve ilginç bir durumla karşı karşıya kalırız. Bu katkı tezini temsil eden ana önerme şöyledir: 20 yıldan uzun süredir nanoteknoloji ile ilgili tam bir faaliyet olsa da bu hala umut veren bir alandır ve Araştırma ile Toplum/Pazar etkisi arasındaki makas artmaktadır.

Dolayısıyla nanoteknolojinin hayatımız ve ekonomi üzerindeki etkilerinin önemine ilişkin öngörüler ve pek çok destekli araştırma sonucuna rağmen 2000’lerin başında öngörüldüğü kadar yıkıcı olmamıştır.

Araştırma bakış açısında kamu fonları küresel olarak 8 milyar dolar olarak tahmin edilen bir platoya gelmiştir. Bu değer son yıllarda aşağı yukarı sabit kalmıştır. Tablo 6.1.2’de sunulan nanomalzeme ve nanoteknoloji

araştırmalarındaki davranışlar 1997'deki yıllık ABD kamu fonlarına göre veril-verilmiştir [5].

Tablo 6.1.2 Nanobilim ve Teknoloji alanında ABD hkmet fonları

Yıl	ABD hkmet fonları
1997	\$116 milyon
2001	\$464 milyon
2005	\$1081 milyon
2007	\$1,4 milyar
2010	\$2,2 milyar
2012	\$2,2 milyar
2016	\$1,5 milyar

Küresel düzeyde tarihi olarak nanoteknolojiyi destekleyen lkeler ABD ve Avrupa olmuştur ancak son yıllarda Asya'dan da başta Çin ve Güney Kore olmak üzere nanoteknoloji alanında ciddi yatırımlar yapılmıştır. Yıllık yatırım tutarı önemlidir ancak karşılaştırma açısından söylemek gerekirse 1961 ve 1973 yılları arasında Apollo uzay programının toplam maliyeti 25.4 milyar dolardı. Bugünün parasıyla bu tutar yalnızca ABD hkmeti tarafından her yıl 10 milyar dolar yatırıma tekabül etmektedir.

Kamu fonlarının bilimsel çıktılarda çok büyük etkisi vardır. Yayınlar, araştırma katılımları ve buluşlar üstel olarak artmıştır. Örneğın 2012 yılında dünya genelinde nanoteknoloji alanında yayınlanan patent sayısı 14.000'den fazlaydı [6].

Öte yandan, nanoteknoloji ile ilgili gelir artışı çok etkileyici değildi ve özellikle de tahmin edilenin çok altında kalmıştı. Tablo 6.1.3'te nanoteknolojiye ilişkin dünya genelindeki toplam satış gelirleri verilmiştir [7].

Tablo 6.1.3 “Nano ürünlere” ilişkin gelir değerleri

Yıl	Gelir	Yıllık Bileşik Büyüme Oranı
2005	9.4 B\$	%5.4
2009	11.6 B\$	%17.8
2013	22.3 B\$	%20.7
2016	39.2 B\$	%17.9
2019	64.2 B\$	%18.7
2021	90.5 B\$	%18.2

Görülebildiği üzere Yıllık Bileşik Büyüme Oranı önemli olsa da bir o kadar da desteklidir ve olgun ve stabilize bir pazar için beklenen değerle paraleldir. Ancak Yıllık gelirler 2000 yılında 2015 için öngörülen 1 Trilyon Euro değerinden oldukça uzaktır [8].

Dolayısıyla çok sayıda bilimsel ve teknolojik sonuç elde edilmiş olsa da bunların yalnızca sınırlı bir bölümü inovasyon etkisini artırmıştır. Bu etkinin sebepleri büyük ölçüde nanoteknoloji inovasyonlarının özelliklerinden kaynaklanmaktadır:

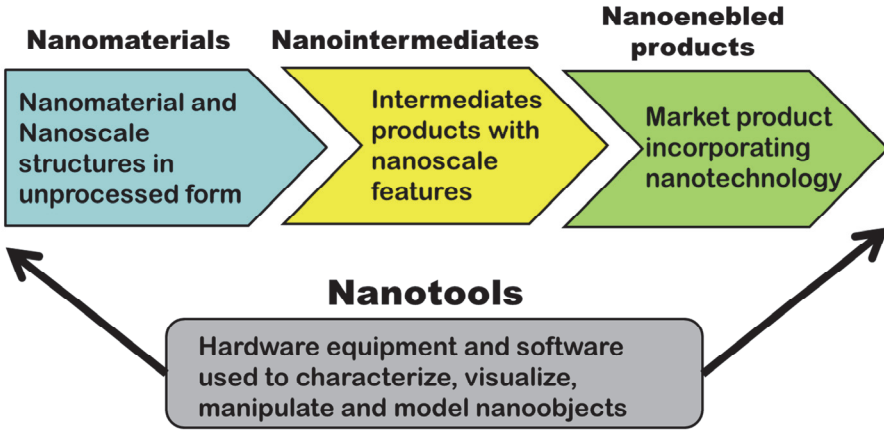
- 1) Öncelikle halihazırda “nanoteknoloji ürünleri” satan “nanoteknoloji şirketlerinden” oluşmuş “gelişmekte olan bir nanoteknoloji pazarı” bulunmamaktadır; bunun yerine bir nanoteknoloji değer zinciri vardır. Gerçekte nanoteknoloji birbirinden oldukça farklı birkaç uygulamayı ve pazar segmentine etki eder ve her birinin de ilginç özellikleri ve farklı yönlendirici güçleri vardır. Farklı iş modelleri gereklidir ve uygulanmaktadır [9].

Nanoteknolojinin önemli etkilerde yarattığı bazı pazarlar aşağıdaki gibidir:

- Otomobiller;
- Tekstil;
- Uçaklar;
- Bilgisayarlar;

- Tüketici elektronik cihazları
- İlaç sektörü
- Plastik muhafazalar
- Ev aletleri
- Tıbbi cihazlar

Şekil 6.1.1’de nanoteknoloji değer zincirinin şematik bir gösterimi verilmiştir. Zincirin ham tedarikini teşkil eden nanomalzemeler, toplam gelir miktarının %90’ıdır. Ana senaryoda nanoteknolojinin katkısı pazar uygulamalarından fazladır.



Şekil 6.1.1. Nanomalzeme değer zinciri [7, 9]

- 2) Her nanoteknoloji yeni değildir. Yeni nanoteknoloji, yerleşik nanoteknolojiye karşı gelişmektedir [9]. Bazı nanoteknoloji ürünleri daha önceden kaplama ve D-ram uygulamalarında kullanılmaktaydı.
- 3) Her “nano”nun büyük kar marjı potansiyeli yoktur. Nanoteknoloji kullanan pek çok ürün yalnızca marjinal karlar sağlayacaktır [7]. Örneğin plastik şişelerde kaplama bariyerleri, gıda kalite sensörleri, R-Fid işaretleri ve UV engelleyici filmler başta olmak üzere birkaç nanoteknoloji çözümü kullanılmaktadır. Bu çözüm plastik şişenin kalitesini ciddi ölçüde artırsa da maliyet üzerinde yalnızca marjinal bir tasarruf sağlar.

- 4) Nanoteknoloji çok disiplinli ve disiplinler arası bilim ve teknolojidir; bu yönü Ar-Ge ve inovasyon süreçleri arasındaki iletişim ve ilişkilerde daha çok engel çıkarır.
- 5) Metroloji standardı eksikliği. Nanoteknolojiye ilişkin metroloji henüz tam olarak gelişmemiştir ve pek çok zorluk bulunmaktadır: nano düzeyde hem kimyasal hem de morfolojik bilgiler sağlayan az sayıda analitik teknik bulunmaktadır: uygun ve yeniden üretilebilir analitik yöntem üretmek zordur; geniş yelpazede referans malzeme üretmek zordur.
- 6) Nanoteknoloji cesur bir bilimdir ve finansal bakış açısından büyük paralar ve yüksek riskler gerektirir. Cesur bilimler genelde bilişim teknolojisinde teknolojiyi pazara yaklaştıracak hale getirmek için daha uzun zaman gerektirir. Dahası, ilk üretim için gelişim ve altyapı oldukça pahalıdır ve büyük yatırım gerektirir. Bu, pazarın tanımlı olmadığı ve ekonomik başa baş noktasının tahmin edilmesinin zor olduğu yıkıcı inovasyona özgü bir bariyerdir.
- 7) Pek çok uygulamada mevcut teknolojilerin inovasyon gidişatı tamamlanmamıştır.İlgili ürünler hala varlığını sürdürmektedir ve asıl teknolojiye radikal değişimler yapmadan daha fazla gelişim sağlamak mümkündür.Bu durumda yeni nanoteknoloji inovasyonu üretim maliyetlerini iyileştirmek için değildir; net satış marjı sonuçları, yatırıma karar vermek konusunda ana parametrelerdir.
- 8) Güvenlik ve çevresel riskler, etik konular. Nanoteknoloji, insanlar ve çevre üzerinde olumsuz etkiler yaratabilir. Gelecekte nanomalzemelerin sebep olduğu asbest etkisiyle ilgili gerçek bir risk söz konusudur ve insan yaşamı üzerinde ciddi olumsuz etkileri olabilir. En iyi durumda nanomalzemeler, sınırlı durumlarda normal malzemelerden daha tehlikelidir. En kötü senaryoda ise birkaç nanomalzeme, kontrolü oldukça güç olumsuz etkiler yaratır. Ayrıca insanların algıladığı risk giderek artmaktadır ve geleceğin nanoteknolojisinin tehlike ile eş anlamlı olarak pazar üzerine olumsuz etki etme olasılığı vardır. Son

olarak, nanomalzemelerle ilgili yönetmelikler henüz tam anlamıyla geliştirilip değerlendirilmemiştir ve gelecekteki düzenlemeler nanoteknoloji inovasyonunu yavaşlatabilir ya da engelleyebilir. Etik konular da nanoteknolojinin olası çifte kullanımı konusunda dikkate alınmalıdır.2018-2020 arasında ana H2020 MNBP fonları, güvenlik ve çevresel risklere odaklanacaktır.

- 9) Bugüne kadar nanoteknoloji, aşırı fazla patent alımı ile karakterize olmuştur. Pek çok patent talepleri şunlarla karakterizedir: sunulan istemler fazla geniş kapsamlıdır; patentler birbirine çok benzerdir; buluş şartnameleri eksiktir [6].Patentlerin üretilen IP'yı koruma hedefi vardır ancak inovasyonun önünde engel de teşkil edebilirler.
- 10) İnovasyon, büyük şirketlerle üretilir. “Which model of technology transfer for nanotechnology? A comparison with biotech and microelectronics”; Technovation, Elsevier, 2012, 32 (3-4), p.205-215 [10], makalesi Nano inovasyonun büyük şirketlerce işlediğini göstermiştir. Bunun sebebi yüksek ekipman maliyetleri, yüksek başlangıç yatırımları, değer zincirinin bir bölümü ve nanoteknolojinin çok pazarlı hedefidir.Ne yazık ki büyük firmaların yapısındaki özellikleri, inovasyonlarına aşağıdaki özellikleri katmıştır [11]:
- 11) İnovasyon, yıkıcı teknolojilerden ziyade sürdürülebilirlik eğilimindedir.
- 12) Teknolojik gelişim genelde pazarın ihtiyaçlarını aşar.
- 13) Müşteriler ve mali yapılar inovasyon stratejisinin yönetimine koşullanmıştır.
- 14) Nano inovasyonun küreselleşmesi çaba, yaklaşım, yönetmelik ve etki anlamında aynı düzlemde olmaktan çok uzaktır. Dolayısıyla farklı ülkelerde nanoteknolojiye yönelik yatırım senaryoları ve stratejileri konusunda büyük farklılıklar karşımıza çıkar [12].Avrupa ülkeleri arasında dahi büyük farklar vardır ve bu farkları Tablo 6.1.4'den görmek mümkündür [13; 14].

Tablo 6.1.4 Avrupa ülkelerindeki nanoteknoloji göstergelerinin karşılaştırması [13:14].

	Şirketler	Norm.	Patentler	Norm.	Yayımlar	Norm.
Almanya	380	0,46	3730	4,55	6446	7,86
Birleşik Krallık	285	0,46	942	1,53	2688	4,36
Fransa	135	0,21	998	1,55	1491	2,32
İtalya	90	0,15	130	0,22	955	1,59
İsveç	80	0,86	224	2,42	816	8,82
İsviçre	80	1,04	314	4,08	1031	13,39
Hollanda	75	0,45	720	4,37	650	3,94
Finlandiya	45	0,84	75	1,41	494	9,27
İspanya	40	0,09	14	0,03	409	0,89
Belçika	38	0,35	110	1,02	319	2,97
Danimarka	30	0,54	70	1,27	191	3,47

Nanoteknoloji ile ilgili atılan adımlar genelde ulusal ölçekte geliştiriliyor ve yatırım ile özel strateji konusunda büyük farklılıklar meydana çıkıyor. Ayrıca pazarlar da bu teknoloji konusunda farklı alım düzeyleri sergiliyor. Gerçekten de küresel ölçekte düzenli ve paralel bir gelişim ve inovasyon imkanları görmüyoruz.

Nanoinovasyonun özellikleri bir şekilde kendi inovasyon sürecinde bir bariyer teşkil ederek gelişim anlamında gecikme ve kısıtlılık yaratıyor. Özellikle, pazar sürüşü çözümlerini tercih eden radikal inovasyon riskine karşı ılımlı bir tutum vardır. Bu genel düşünceler farklı uygulama pazarları için farklı çözümler oluşturulmasına yol açtı; çok iyi bazı başarılar elde edildi ve bunların pazar üzerinde hatırı sayılır etkisi oldu.

Nanoinovasyon ekosistemi henüz tam gelişimini tamamlamış değil ve nanoteknolojinin devasa potansiyelini gerçekleştirmek için farklı adımlar atılması gerekiyor.

Kırmızı kraliçe etkisi içerisindeyiz:

Hala soluk soluğa olan Alice “şu an yaptığımız gibi çok uzun süre çok hızlı koşarsanız bizim ülkemizde genelde farklı bir yere ulaşırsınız” dedi. “Tatlım, burada yerimizde durabilmek için elimizden geldiğince hızlı koşmamız gerek. Bir yere gitmek istiyorsan bunun iki katı hızlı koşmalısın.[15].”

Nano dünyasının tüm yönlerinde bu azami seviyenin iki katı bir çaba gösterilmesi gerekiyor:

- Araştırma
- Geliştirme
- Formasyon
- İnovasyon
- Risk değerlendirmesi - Düzenleme.

Kaynakça

- [1] The rainforest; V. Hwang, G. Horowitz; Regenwald 2013 California
- [2] Theory of economic development J. Schumpeter 1912.
- [3] Oslo Manual: Guidelines for Collecting and Interpreting Innovation Data, 3rd Edition, 2005. <http://www.oecd.org/sti/inno/oslo-manual-guidelines-for-collecting-and-interpreting-innovation-data.htm>
- [4] The Nature of the Innovation Process. G. Dosi, C. Freeman, R. Nelson, G. Silverberg, & L. Soete (Eds.), 1988.
- [5] Trends in worldwide nanotechnology patent applications: 1991 to 2008 Y. Dang, Y. Zhang, Li Fan, H. Chen, and M. C. Roco; Journal of Nanoparticle Research 2010 Mar; 12(3):687–706.
- [6] Nanotechnology, IP & University-Industry Collaboration: Trends and Best Practices; K. Hanson; In PART 2017.
- [7] Nanotechnology Commercialization – Industry and Environmental Impacts. Workshop on Nanotechnology Lifecycle Assessment – October 2-3, 2006 M. Holman, Senior Analyst, Lux Research
- [8] The Maturing Nanotechnology Market: Products and Applications; BCC Market report 2017.
- [9] Nanotechnology's Impact on Consumer Products; Luxresearch 2007.
- [10] Which model of technology transfer for nanotechnology? A comparison with biotech and microelectronics; C. G. Khalid Errabi, C. Gauthier Technovation, Elsevier Volume 32, Issues 3–4, 2012, Pages 205-215.
- [11] The Innovator's Dilemma; Clayton M. Christensen, Harvard Business Review Press, 1997.
- [12] Nanotechnology systems of innovation—An analysis of industry and academia research activities; Kumiko Miyazaki, Nazrul Islam, Technovation 27 (2007) 661–675.

[13] The European Nanotechnology Landscape Report; by ObservatoryNANO

[14] Nano.DE-Report 2013 Nanotechnology in Germany today.Publisher
Federal Ministry of Education and Research (BMBF)Department New
Materials, Nanotechnology <http://www.bmbf.de>, 2013.

[15] Through the Looking-Glass; Lewis Carroll, 1871.

SORULAR

SORU 1) SEM görüntü büyütmesi, numunedeki PE tarama aralığı arttığında artmaktadır.

a) Doğru

b) Yanlış

SORU 2) PE'ler, BSE'ler ve SE'ler farklı parçacıklardır.

a) Doğru, bunlar farklı parçacıklardır.

b) Yanlış, bu parçalar sadece enerji farklılığı gösteren elektronlardır.

SORU 3) İnce filmlerin SEM görüntü yüzey detaylarının iyileştirilmesi, enstrüman tarafından sağlanan en yüksek PE enerjisini gerektirmektedir.

a) Doğru

b) Yanlış

SORU 4) ROI üzerinde SEM görüntülemesini edinebilmek için numune iletken ve topraklanmış olmalıdır. Numune, elektriksel olarak yalıtıksa, çarpışan PE'ler tarafından zemine toplanan fazladan yüklere yayılması için numune yüzeyinin üstünde iletken kaplama bulundurulmalıdır.

a) Her zaman

b) Bazen

SORU 5) AKM ve TTM arasındaki fark nedir?

a) Her ikisi de TSM tekniğidir ancak TTM yalnızca iletken numuneleri ölçebilir

b) AKM bir TSM tekniğidir, çünkü sonda silikondan yapılmıştır.

c) Her ikisi de TSM tekniğidir ancak AKM yalnızca iletken numuneleri ölçebilir

SORU 6) AKM, sıvı ortamda tarama yapabilir mi?

a) Hayır, sudaki kırılma indeksi havanınkinden farklıdır.

b) Evet, ucu hidrofobik değilse.

c) Evet, eğer AKM sistemi (baş ve kontrolör) bu kapsamda tasarlanırsa.

SORU 7) Hangi sondaları kullanmalıyım?

- a) Temas modunda, numune ve ucu üzerindeki hasarları en aza indirmek için yumuşak kollar kullanılmalıdır. Bununla birlikte, çok yumuşak kollar gürültüdür.
- b) Tıklatma modunda, ucu numune yüzeyine yapışmayacak şekilde sıkı kollar kullanılır
- c) Her ikisi de doğrudur

SORU 8) Sondanın uç yarıçapını tahmin etmek istiyorum. Bu amaç için ne öneriyorsunuz?

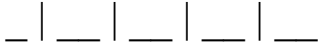
- a) Sert duvarları referans almak için ayarlanmış bir ızgara numunesi



- b) Keskin doğrusal ve açılal boyuta sahip üçgen basamaklar dizisi



- c) İyi bilinen keskin uç dizisi



SORU 9) Aynı enerji düzeyinde iyonlar, neden elektronlara nispeten daha düşük dalga boylarına sahiptir?

SORU 10) Helyum İyon Mikroskopi Tekniğinde hangisi izlenen sinyaldir?

SORU 11) HIM ölçümlerinde yük dengelemesi nasıl elde edilir?

SORU 12) HIM ile dahi nanofabrikasyon elde etmek mümkün müdür?

SORU 13) X-Işınlarının madde ile etkileşimi nedir ve düşük foton enerjisinde egemen olan hangisidir?

SORU 14) XRF'de nitel elementel analizin fiziksel temeli nedir?

SORU 15) XRF'de en yaygın kullanılan X-ışını algılama yöntemleri nelerdir?

SORU 16) XRF neden hafif elementler için düşük hassasiyet gösteriyor?

SORU 17) X-ışını aralığında neden toplam dış yansıma oluşur?

SORU 18) TXRF nedir ve ana uygulaması nedir?

SORU 19) XRF'de yüzey hassasiyeti elde etmek için toplam dış yansımadan nasıl istifade edilebilir?

SORU 20) XRR ile GIXRF arasındaki fark nedir?

SORU 21) Niçin farklı iyon birincil ışınları kullanılır?

SORU 22) SIMS kütle spektrometrisinde hangi tür analiz ediciler kullanılır?

SORU 23) SIMS derinlik profilinde derinlik çözünürlüğü hangi parametrelere bağlıdır?

SORU 24) Statik SIMS yönteminde yanal çözünürlüğün aralığı nedir?

SORU 25) Z eksenine dik olan ve x yönünde düzlemsel bir ara birim boyunca yayılım gösteren bir elektromanyetik modu düşünerek, TE veya TM yayılım modlarını tanımlayınız. YPP yayılımında yer alan tek mod hangidir?

SORU 26) YPP'nin en önemli özelliği metal/yalıtkan ara birimlerindeki alan sınırlamasıdır. Alan sınırlamasını ölçen en önemli parametre nedir? Gerçek metal/yalıtkan yapılarındaki dikey sınırlamanın büyüklük sıralaması nasıldır?

SORU 27) Yüzey plazmon frekansını tanımlayınız ve ideal metaller için (zayıflatılmamış) gerçek dielektrik fonksiyonu $\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ ise, yüzey plazmon frekansının analitik ifadesini tanımlayınız.

SORU 28) Saf YPP modları ışınımsal modlar ile birleştirilmez. Yine de, nanoyapılar gibi metallerin farklı geometrileri, yüzey plazmonlarını desteklerken eş zamanlı olarak da ışınımsal alan ile birleştirir. Lütfen bu yapılardan bazılarını listeleyiniz ve çalışma prensiplerini açıklayınız.

SORU 29) Lütfen prizmaya dayalı plazmonik refraktometrik sensörlerin çalışma prensiplerini açıklayınız. Prizmayı kaplamak için hangi metal kullanılır? Tipik metal kalınlığı nedir?

SORU 30) Mesleğinize uygun bir tasarım nanomalzeme yapmak isterseniz ne yapmayı düşünürdünüz? Niçin açıklayınız? Bu tasarımınızı aynı zamanda biyoteknoloji alanında kullanmayı düşündüğünüzde tasarımınızda ne gibi değişiklikler yaparsınız? Açıklayınız.

SORU 31) Nano tekstillere neden ihtiyaç vardır?

SORU 32) Nano tekstil ne demektir ve kaç şekilde üretilirler?

SORU 33) Nano elyaf ve iplik nasıl üretilir?

SORU 34) Nano yapılar tekstil yüzeylerine ne tip özellikler kazandırır?

SORU 35) Pasif ve çok akıllı tekstiller arasında ne fark vardır?

SORU 36) Süper akıllı tekstiller sizce daha ne tür özelliklere sahip olabilir-ler? Bu konuda bir kompozisyon yazınız.

SORU 37) Aşağıdaki özelliklerden hangisi nanomalzemelerin sensör alanında kullanılmasında etkili değildir?

- a) Biyouyumluluk
- b) Yüksek yüzey alanı
- c) İletkenlik
- d) Düşük yüzey enerjisi
- e) Küçük boyutlara sahip olmaları

SORU 38) Aşağıdakilerden hangisi elektrokimyasal sensörler ve biyosensörler alanında nanomalzemelerin temel fonksiyonları arasında yer almaz?

- a) Biyomoleküllerin immobilizasyonu
- b) Elektrokimyasal reaksiyonların katalizi
- c) Elektrot yüzeyleri ve proteinler arasındaki elektron transferinin arttırılması
- d) Biyomoleküllerin etiketlenmesi
- e) Çözücü etkisi göstermesi

SORU 39) Aşağıdakilerden hangisi su arıtım uygulama alanında membran içinde kullanılan nanoparçacıklar arasında yer almaz?

- a) Kuantum noktalar
- b) Nano Ag
- c) Nano zeolitler
- d) Nano magnetit
- e) Aquaporin

SORU 40) Aşağıdakilerden hangisi sürdürülebilir uygulama alanında kullanılan yöntemler arasında yer almaz?

- a) Adsorpsiyon
- b) Fotokataliz
- c) Hidrojen depolama
- d) Dezenfeksiyon
- e) Membran proses

SORU 41) Aşağıdakilerden hangisi çevresel kirliliklerin su, toprak ve havadan gideriminde kullanılan yöntemlerden biri değildir?

- a) indirgenme
- b) fotokataliz
- c) adsorpsiyon
- d) yükseltgeme
- e) Hepsi

SORU 42) Nanoteknolojili ürünler için günlük hayatta hangi tür ambalaj kullanılır?

- a) aktif, pasif, akıllı ve zeki;
- b) akıllı ve zeki;
- c) ekolojik, akıllı, aktif ve pasif.

SORU 43) Nanoteknolojinin uygulanmasında PUKÖ döngüsünün önemi nedir?

- a) Planla, Uygula, Kontrol Et ve Önlem Al;
- b) Üret, Tamamla, Masraflar ve Faaliyet;
- c) Üret, Teslim Et, Masraflar, Önlem Al,

SORU 44) Gıda ambalajlamada nanoteknoloji uygulamaları bir takım faydalar sunmaktadır:

- a) Yenilikçi, geliştirilmiş, akıllı ambalaj konseptleri;
- b) tedarik zincirinde gıda güvenliği ve hijyenini iyileştirme;
- c) gıda ürünlerinin raf ömrünü arttırarak gıda israfının önlenmesi;
- d) biyopolimerlerin düşük performansını arttırma

SORU 45) Ambalajların işlevleri:

- koruma,
- muhafaza etme,
- kullanım kolaylığı,
- iletişim (şekiller ve etiketleme aracılığıyla)
- satışların kolaylaştırılması

SORU 46) Doğru cevabı seçiniz

- Doğru Yanlış

İnsan gözüyle görülemeyen minik çip şeklindeki, gıda ürünlerine konulan nano sensörler aynı zamanda elektronik barkodlar olarak işlev görebilir.

SORU 47) Nanoteknolojinin etkisi olumlu veya olumsuz bir:

- a) Risktir;
- b) Faydadır;
- c) Verimliliklidir;
- d) Efordur.

SORU 48) Geliştirilen Nanoteknoloji Standartları:

- a) ISO standartları ve normlarıdır;
- b) Teknik raporlar ve teknik şartnamelerdir
- c) ISO standartları, TR ve TS şartnameleridir.

SORU 49) Doğru yanıtı seçin

Doğru

Yanlış

Standart, malzemelerin, ürünlerin, süreç ve hizmetlerin kendi amaçlarına sürekli uygun olmasını sağlamak için kullanılacak gereklilikleri, şartnameleri, yönergeleri veya özellikleri sağlayan belgedir.

SORU 50) Aşağıdakilerden hangisi nanoteknoloji standardıdır?

a) ISO 9000-9004;

b) ISO 14001;

c) ISO 22000;

d) ISO TC 229.

SORU 51) Nanoteknolojilere ilişkin sade bir dille yazılmış rehber alana yeni başlamış kişilerin nanoteknolojilerin kullanım ve uygulamalarına ilişkin pratik bir anlayış geliştirmesini sağlayacaktır:

a) ISO/ TC 229;

b) ISO/TR 18401



Erasmus+ Programı kapsamında Avrupa Komisyonu tarafından desteklenmektedir. Ancak burada yer alan görüşlerden Avrupa Komisyonu ve Türkiye Ulusal Ajansı sorumlu tutulamaz.

ISBN 978-975-6992-81-4



9 789756 992814