

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ELEKTRONİK ve PLAZMONİK UYGULAMALAR İÇİN
HOMOJEN ve DESENLENMİŞ YÜZEYLER ÜZERİNDE
ÇEKİRDEK VASITASIYLA METALİK NANOYAPILARIN
BÜYÜTÜLMESİ**

**Hazırlayan
Menekşe ŞAKİR**

**Danışman
Doç. Dr. M. Serdar ÖNSES**

Doktora Tezi

**Kasım 2019
KAYSERİ**

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELEKTRONİK ve PLAZMONİK UYGULAMALAR İÇİN
HOMOJEN ve DESENLENMİŞ YÜZEYLER ÜZERİNDE
ÇEKİRDEK VASITASIYLA METALİK NANOYAPILARIN
BÜYÜTÜLMESİ
(Doktora Tezi)

Hazırlayan
Menekşe ŞAKİR

Danışman
Doç. Dr. M. Serdar ÖNSES

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FDK-2017-7270 kodlu proje kapsamında desteklenmiştir.

Kasım 2019
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

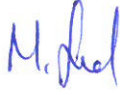
Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Menekşe SAKIR

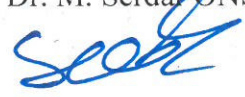


“Elektronik ve Plazmonik Uygulamalar İçin Homojen ve Desenlenmiş Yüzeyler Üzerinde Çekirdek Vasıtasıyla Metalik Nanoyapıların Büyütülmesi” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan
Menekşe ŞAKİR

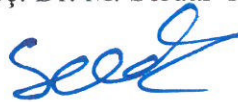


Danışman
Doç. Dr. M. Serdar ÖNSES



Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD Başkanı

Doç. Dr. M. Serdar ÖNSES



Doç. Dr. M. Serdar ÖNSES danışmanlığında **Menekşe ŞAKİR** tarafından hazırlanan “**Elektronik ve Plazmonik Uygulamalar İçin Homojen ve Desenlenmiş Yüzeyler Üzerinde Çekirdek Vasıtasıyla Metalik Nanoyapıların Büyütülmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği** Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

06/ 11 / 2019

JÜRİ:

Danışman : Doç. Dr. M. Serdar ÖNSES

Serdar ÖNSES

Üye : Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

Üye : Prof. Dr. Murat KAYA

Murat KAYA

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Esen DAĞAŞAN BULUCU

Esen DAĞAŞAN BULUCU

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Fatma KILIÇ DOKAN

Fatma KILIÇ DOKAN

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 19/11/2019 tarih ve 2019/6287 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Mehmet AKKURT

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam süresince bilgi birikimi ve tecrübesi ile her türlü desteği sağlayan ve yardımını esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. M. Serdar ÖNSES olmak üzere ÖNSES grubundaki grup arkadaşlarıma, ERNAM çatısı altındaki çalışma arkadaşlarıma, Erciyes Üniversite'sinden Dr. Öğr. Üyesi Erkan YILMAZ hocama ve Dr. Öğr. Üyesi Esen DAĞAŞAN BULUCU hocama, Kayseri Üniversitesi'nden Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU hocama, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi'nden Prof. Dr. Mehmet HANÇER hocama, Gazi Üniversitesi'nden Doç. Dr. Gökhan DEMİREL hocama teşekkür ediyorum.

Bu uzun ve zorlu çalışma maratonu boyunca yeterli vakit ayıramasam da fedakârlık gösteren, sürekli yanımda olan, beni destekleyen ve teşvik eden kıymetli Anneme, Babama ve sevgili Eşime minnettarım. Hayır duaları ve güzel dilekleri için hepsine çok teşekkür ediyorum.

Ayrıca bu çalışma süresince TÜBİTAK 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ve FDK-2017-7270 kodlu proje ile Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından bana sağlanan destekten dolayı kendilerine teşekkürü bir borç bilirim.

Menekşe ŞAKİR

Kasım 2019, KAYSERİ

ELEKTRONİK ve PLAZMONİK UYGULAMALAR İÇİN HOMOJEN ve DESENLENMİŞ YÜZEYLER ÜZERİNDE ÇEKİRDEK VASITASIYLA METALİK NANOYAPILARIN BÜYÜTÜLMESİ

Menekşe ŞAKİR

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Kasım 2019
Danışman: Doç. Dr. M. Serdar ÖNSES**

ÖZET

Metalik nanoyapılar sahip oldukları yüzey plazmonları sayesinde sergilemiş oldukları eşsiz optiksel özelliklerinden dolayı gıda ve çevre güvenliği, optoelektronik, katalizör ve biyoteknoloji gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu çalışmada polimer fırçalar üzerine sabitleştirilmiş nanoparçacıklar kullanılarak çekirdek aracılığıyla büyütme yöntemi ile katı altlıklar üzerinde plazmonik metalik nanoyapılar elde edildi. Au çekirdekleri üzerinde büyütülen Ag ve Cu nanoyapılarının yüksek hassasiyete sahip SERS altlık olarak kullanılabileceği görüldü. Ag ve Cu nanoyapılarının, sıcak-nokta olarak bilinen elektromanyetik alanın yoğunlaştığı bölgeler oluşturacak şekilde büyütülmesiyle SERS aktivitesi artırıldı. Ayrıca Ag nanoyapılarının yüksek SERS performansı sergilemesinde Au çekirdekleri ile Ag nanoyapıları arasındaki elektron alış-verişinin önemli bir katkısı olduğu çok hızlı pump-probe spektrometresi ile gösterilmiştir. Tez çalışmasında geliştirilen yöntemin önemli bir avantajı ise desenlenmiş yüzeyler üzerinde seçici bir şekilde nanoyapıların büyütülmesine imkân tanınmasıdır. Pt çekirdekleri üzerinde büyütülen Ag nanoyapıları metilen turuncusunun katalitik indirgenmesinde kullanıldı ve Pt nanoparçacıklarına kıyasla daha yüksek aktivite sergilediği gözlemlendi. Çekirdek aracılığıyla büyütülen metalik nanoyapıların plazmonik ve katalitik uygulamalar için elverişli oldukları görüldü. Bu basit ve pratik yöntem aracılığıyla katı altlıklar üzerinde üretilen farklı metalik nanoyapılar, sahtecilik önleyici barkodlardan çoklu molekül tayini için geliştirilen sensörler gibi farklı uygulamalarda kullanım potansiyeline sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Çekirdek aracılığıyla büyütme yöntemi, Plazmonik nanoyapılar, SERS, Katalitik.

FABRICATION OF METALLIC NANOSTRUCTURES ON HOMOGENEOUS AND PATTERNED SURFACES FOR ELECTRONIC AND PLASMONIC APPLICATIONS

Menekse SAKIR

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

PhD Thesis, November 2019

Supervisor: Assoc. Prof. M. Serdar ONSSES

ABSTRACT

Metallic nanostructures exhibit unique optical properties due to their surface plasmons and show great promise for many fields such as food and environmental safety, optoelectronics, catalysis, and biotechnology. In this study, plasmonic metallic nanostructures were fabricated on solid substrates by using nanoparticles immobilized on polymer brushes as seeds through the seed-mediated growth method. It was seen that Ag and Cu nanostructures grown on Au seeds can be used as highly sensitive SERS substrates. High levels of SERS activity were enabled by the high density growth of Ag and Cu nanostructures in a way to facilitate formation of hot-spots, where electromagnetic fields are concentrated. An important contribution to the SERS activity of Ag nanostructures grown on Au seeds was from the electron transfer between Au seeds and Ag nanostructures as confirmed by ultrafast pump-probe spectroscopy. Ag nanostructures grown on Pt seeds were used for catalytic reduction of methylene orange and displayed much higher activity than Pt nanoparticles. Metallic nanostructures fabricated through the seed-mediated growth approach exhibited favorable characteristic for plasmonic and catalytic applications. The versatile and simple method to fabricate metallic nanostructures on solid substrates presented in this study appears promising for applications that range from anti-counterfeiting barcodes to sensor platforms for multiplex molecule detection.

Keywords: Seed-mediated growth method, Plasmonic nanostructures, SERS, Catalytic.

İÇİNDEKİLER

ELEKTRONİK ve PLAZMONİK UYGULAMALAR İÇİN HOMOJEN ve DESENLENMİŞ YÜZEYLER ÜZERİNDE ÇEKİRDEK VASITASIYLA METALİK NANOYAPILARIN BÜYÜTÜLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
KABUL VE ONAY.....	iii
ÖNSÖZ	iv
ÖZET	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	x
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Plazmonik Metalik Nanoyapılar	4
1.2. Plazmonik Nanoyapıların Üretim Yöntemleri.....	9
1.2.1. Litografi Yöntemleri	9
1.2.2. Kimyasal Sentez Yöntemleri	12
1.3. Plazmonik Uygulamalar.....	13
1.3.1. Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Spektroskopisi (SERS).....	13
1.3.2. Katalitik Uygulamalar	19

2. BÖLÜM

YÖNTEM ve MATERYAL

2.1. Deneysel Çalışmalar	21
2.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	21
2.1.2. Polimer Fırçaların Hazırlanması.....	21
2.1.2.1. PEG Fırçaların Hazırlanması	23
2.1.2.2. P2VP Fırçaların Hazırlanması.....	23
2.1.3. Nanoparçacıkların Sabitleştirilmesi	24
2.1.4. Metalik Nanoyapıların Büyütülmesi	25

2.1.4.1. Ag Nanoyapıların Büyütülmesi	25
2.1.4.1.1. Homojen Yüzeyler Üzerinde Ag Nanoyapılarının Büyütülmesi	25
2.1.4.1.2. Desenlenmiş Yüzeyler Üzerinde Ag Nanoyapılarının Büyütülmesi	27
2.1.4.2. Cu Nanoyapıların Büyütülmesi	28
2.1.5. SERS ölçümleri	28
2.1.6. Katalitik İndirgenme Reaksiyonları	29
2.2. Karakterizasyon Yöntemleri	30
2.2.1. Kullanılan Cihaz ve Yöntemler	30
2.2.1.1. Elipsometre	30
2.2.1.2. Su temas açısı ölçer	31
2.2.1.3. Taramalı Elektron Mikroskobu	32
2.2.1.4. X-Işını Difraktometresi	34
2.2.1.5. UV-Vis Absorpsiyon Spektroskopisi	34
2.2.1.6. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi	35
2.2.1.7. Raman Spektroskopisi	36
2.2.1.8. Çok Hızlı Pump-Probe Spektroskopi	37
2.2.2. Deneysel Hesaplamalar	38
2.2.2.1. SERS Aktivitesinin Belirlenmesi	38
2.2.2.2. Katalitik Aktivitenin Belirlenmesi	39

3. BÖLÜM

BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Ag Nanoyapıların Büyütülmesi, Yapısal Karakterizasyonu ve Uygulamaları	40
3.1.1. Au Nanoparçacıkları Üzerinde Büyütülen Ag Nanoyapılar	40
3.1.1.1. Yapısal Karakterizasyonu	40
3.1.1.2. Homojen Yüzeyler Üzerinde Büyütülen Ag Nanoyapılarının SERS Uygulamaları	58
3.1.1.3. Desenlenmiş Yüzeyler Üzerinde Büyütülen Ag Nanoyapılarının SERS Uygulaması	61
3.1.2. Pt Nanoparçacıkları Üzerinde Büyütülen Ag Nanoyapılar	62
3.1.2.1. Yapısal Karakterizasyon	62
3.1.2.2. Katalitik Aktivite	70

3.1.2.2.1. Metilen Turuncusunun Bozunum Reaksiyonu.....	70
3.1.2.2.3. Metilen Turuncusunun Bozunumunun Kinetiği ve Mekanizması	73
3.1.2.2.3. Katalitik Altlığın Yeniden Kullanılabilirliği.....	74
3.2. Cu Nanoyapılarının Büyütülmesi, Yapısal Karakterizasyonu ve Uygulamaları.	77
3.2.1. Yapısal Karakterizasyon	77
3.2.2. SERS Uygulamaları.....	84
4. BÖLÜM	
SONUÇ ve ÖNERİLER.....	88
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ.....	102

KISALTMALAR

R6G:	Rhodamine 6G
MB:	Metilen mavisi
MO:	Metilen turuncusu
YPP:	Yüzey plazmon polaritonları
LYPR:	Lokalize olmuş yüzey plazmon rezonansı
TEM:	Geçirmeli elektron mikroskobu
SEM:	Taramalı elektron mikroskobu
EDX:	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
XRD:	X-ışını difraktometresi
XPS:	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
AA:	Askorbik asit
HQ:	Hidrokinon
CTAC:	Setiltrimetilamonyum klorid
CTAB:	Setiltrimetilamonyum bromür
DMF:	N, N- Dimetil formamid
Cu As.:	Bakır (2) asetat monohidrat
PEG-OH:	OH uç fonksiyonlu poli(etilen glikol)
P2VP-OH:	OH uç fonksiyonlu poli(2-vinil piridin)
SERS:	Yüzeyde zenginleştirilmiş Raman spektroskopisi
EM:	Elektromanyetik mekanizma
CM:	Kimyasal mekanizma
4-NTP:	4-Nitrofenol
4-ATP:	4-Aminofenol
EF:	Artış faktörü
AEF:	Analitik artış faktörü
LOD:	Tayin edebilme limiti
RSD:	Relative standart sapma
PDMS:	Polidimetilsiloksan

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. 10 nm çapında Au çekirdekleri üzerinde 0,5 saat, 2 saat ve 4 saat süresince büyütülen Ag nanoyapılarının bulunduğu yüzey zerindeki Au ve Ag elementlerinin ağrılıka ve atomik yüzdeleri.....	53
---	----



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. 4. yy'da Roma'da yapılan Lycurgus kupası.	4
Şekil 1.2. a) Hacim plazmonları, b) yüzey plazmon polaritonları ve c) lokalize olmuş yüzey plazmonlarının şematik gösterimi.	6
Şekil 1.3. Islak kimyasal yöntem ile üretilen Au (a, d) nanoküre, (b, e) nanoçubuk ve (c, f) nanoyıldızların TEM görüntüleri ve elektrik alan dağılımları.	7
Şekil 1.4. Farklı boyutlardaki a) Ag nanokürelerin, b) Ag nanoçubukların absorpsiyon spektrumları ve optiksel görüntüleri.	8
Şekil 1.5. a) Nanoküre litografi üretim sürecinin şematik gösterimi. b) Farklı boyut ve şekillerde elde edilmiş Ag nanoyapılarının lokalize olmuş yüzey plazmon rezonanslarının spektral pik konumları.	11
Şekil 1.6. Nonabaskı litografi yönteminin gösterimi. a) nanobaskılama, b) kütleme, c) ayrıştırma ve d) Au biriktirme.	12
Şekil 1.7. CCl ₄ molekülünün 632 nm dalga boylu lazer ile elde edilen Raman spektrumu.	15
Şekil 1.8. a) Au nanokürelerin, b) Au nanoçubukların ve c) Au nanoyıldızların TEM görüntüleri. d) 532 nm lazer kullanılarak Au nanoparçacık çözeltileri içerisindeki 1,25x10 ⁻⁷ M'lık Malahit yeşilinin Raman spektrumu.	17
Şekil 1.9. Ag@Pd-Ag nanoküpleri tarafından kataliz edilen 4-NTP çözeltisinin 4-ATP çözeltisine indirgenmesi süresinde alınan SERS spektrumu.	18
Şekil 1.10. a) Nitrofenol bileşiklerinin katalitik indirgenme kinetiğinin farklı katalizörler kullanılarak incelenmesi. b) Sepiolit nanofiberleri üzerindeki Ag@Pt nanoparçacıklarının NaBH ₄ aracılığıyla indirgenen nitrofenol bileşiklerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumu.	19
Şekil 2.1. Polimer fırçaların oluşumunun şematik gösterimi.	22
Şekil 2.2. Au nanoparçacıkları üzerinde Ag nanoyapılarının büyütülmesinin şematik gösterimi.	26
Şekil 2.3. Pt nanoparçacıkları üzerinde Ag nanoyapılarının büyütülmesinin şematik gösterimi.	27
Şekil 2.4. PDMS kalıplar üzerinde PEG fırçaların oluşturulması ve Au nanoparçacıklarının sabitleştirilmesinin şematik gösterimi.	27
Şekil 2.5. Au nanoparçacıkları üzerinde Cu nanoyapılarının büyütülmesinin şematik gösterimi.	28

Şekil 2.6. a) Katalitik indirgenme reaksiyonun deney düzeneği. b) MO boyasının Ag nanoyapılar aracılığı ile katalitik olarak indirgenmesinin şematik gösterimi.	29
Şekil 2.7. Elipsometrenin bileşimlerinin şematik gösterimi.	30
Şekil 2.8. Gaertner marka Stokes LSE-USB model elipsometre cihazı	31
Şekil 2.9. Attension marka Theta Lite model su temas açısı ölçüm cihazı	32
Şekil 2.10. ZEISS marka EVO LS10 model taramalı elektron mikroskobu	33
Şekil 2.11. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi.	33
Şekil 2.12. PANalytical Empyrean marka X-Işını difraktometresi	34
Şekil 2.13. Perkin-Elmer Lambda 25 UV-Vis spektrometresi	35
Şekil 2.14. Specs-Flex marka XRm50 M (UXC1000) model XPS cihazı	36
Şekil 2.15. WITec Alpha M+ Raman spektrometresi	37
Şekil 2.16. Çok hızlı pump-probe spektroskopi düzeneği.	38
Şekil 3.1. 0,2 mM HQ ve a) 0,05 mM, b) 0,1 mM, c) 0,2 mM AgNO ₃ içeren 50 mL'lik büyüme çözeltisi içerisinde elde edilen Ag nanoyapılarının SEM görüntüsü.	41
Şekil 3.2. 0,1 mM AgNO ₃ ve a) 0,1 mM, b) 0,2 mM, c) 0,4 mM HQ içeren 50 mL'lik büyüme çözeltisi içerisinde elde edilen Ag nanoyapılarının SEM görüntüsü.	43
Şekil 3.3. 50 mL'lik 0,1 AgNO ₃ ve 0,2 mM HQ içeren büyüme çözeltisi içerisine daldırılan a) silisyum yüzey ve b) PEG fırçalar ile muamele edilmiş silisyum yüzey üzerindeki Ag nanoyapılarının büyümesinin SEM görüntüleri.	45
Şekil 3.4. 10 nm çapında Au çekirdekleri üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarının a) SEM görüntüsü ve b) elementsel haritası.	46
Şekil 3.5. 10 nm çapında Au nanoparçacıkları üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarından elde edilen XRD deseni.	46
Şekil 3.6. PEG fırçalar üzerine sabitleştirilen a) 10 nm, b) 30 nm ve c) 50 nm çapında Au nanoparçacıklarının, d) 10 nm Au, e) 30 nm Au ve f) 50 nm çapında Au nanoparçacıkları üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarının SEM görüntüleri.	47
Şekil 3.7. a) 10 nm Au, b) 30 nm Au ve c) 50 nm çapında Au çekirdekleri üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarının 3 µm ² 'lik bir alanı dikkate alınarak ImageJ programı kullanılarak elde edilen ortalama boyut analizi.	49
Şekil 3.8. Farklı boyutlarda çekirdek kullanılarak üretilen Ag nanoyapıları aracılığıyla elde edilen 100 µM'lık R6G molekülünün Raman spektrumları.	50

- Şekil 3.9. Büyüme süresinin Ag nanoyapılarının oluşumu üzerindeki etkisi. 10 nm çapında Au nanoparçacıkları üzerinde a) 0,25 saat, b) 0,5 saat, c) 0,75 saat, d) 1 saat, e) 2 saat ve f) 4 saat aralıklarla büyütülen Ag nanoyapılarının SEM görüntüsü. 51
- Şekil 3.10. 10 nm Au nanoparçacıklar üzerinde a) 0,5 saat, b) 2 saat ve c) 4 saat'lik süre zarfında büyütülen Ag nanoyapılarının $3 \mu\text{m}^2$ 'lik bir alanı dikkate alınarak ImageJ programı kullanılarak elde edilen ortalama boyut analizi..... 52
- Şekil 3.11. 10 nm çapında Au çekirdekleri üzerinde a) 4 saat ve b) 0,5 saat süresince büyütülen Ag nanoyapılarının bulunduğu yüzeyden alınan EDX analizleri. . 53
- Şekil 3.12. 10 nm çapında Au çekirdeklerinin ve bu çekirdekler üzerinde farklı sürelerde büyütülen Ag nanoyapılarının bulunduğu yüzeyden alınan UV-Vis spektrumları. 54
- Şekil 3.13. 10 nm çapında Au çekirdeklerinin ve bu çekirdekler üzerinde farklı sürelerde büyütülen Ag nanoyapılarının bulunduğu yüzeyden alınan 100 μM R6G ethanol çözeltisinin Raman spektrumları. 55
- Şekil 3.14. Plazmonik olarak aktif Ag nanoyapılarının üretildiği ilk gün, 5 gün sonra ve 15 gün sonra yüzey üzerinden alınan 100 μM 'lık R6G çözeltisinin Raman spektrumları. 56
- Şekil 3.15. a) 1 saat ve b) 4 saat büyüme süreleri sonunda elde edilen Ag nanoyapılı SERS altlık ile c) sadece 10 nm Au nanoparçacık sabitleştirilen altlığın 550 nm dalga boylu lazer demeti ile uyarılması sonucu elde edilen geçici absorbans spektroskopisi. d) 4 saat büyüme süresi sonunda elde edilen Ag nanoyapılı SERS altlığın ağartma sinyalinin sönümleme eğrisi. 57
- Şekil 3.16. a) 10^{-3} M MB çözeltisinin, b) 10^{-3} M MB çözeltisinin 10^{-11} M'a kadar 100 katı oranında seyreltilerek hazırlanan MB çözeltilerinin ve c) 10^{-11} M MB çözeltisinin SERS aktif yüzey aracılığıyla elde edilen Raman spektrumu. d) MB çözeltisinin 10^{-3} - 10^{-11} M konsantrasyon aralığında alınan Raman spektrumunda gözlenen 1622 cm^{-1} 'deki karakteristik MB pikinin SERS şiddetleri. 58
- Şekil 3.17. SERS aktif yüzey ve düz Ag film yüzeyi aracılığı ile 785 nm dalga boylu lazer kullanılarak 10^{-3} M MB çözeltisinden elde edilen Raman spektrumu. 60
- Şekil 3.18. Desenlenmiş yüzey üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarının a) optik görüntüsü, b-c) SEM görüntüsü, d) R6G için Raman haritalaması. 61

Şekil 3.19. P2VP fırçalar üzerine sabitleştirilen 30 nm çapında Pt nanoparçacıkları.....	62
Şekil 3.20. a) (0,2:0,4) mM, b) (0,2:0,6) mM, c) (0,1:0,4) mM ve d) (0,4:0,4) mM (AgNO ₃ :HQ) içeren büyüme çözeltisi içerisinde 1 gün boyunca çalkalanarak büyütülen Ag nanoyapılarının SEM resimleri.....	63
Şekil 3.21. a) 0,2 mM AgNO ₃ ve 0,4 mM HQ, b) 0,2 AgNO ₃ ve 0,6 mM HQ, c) 0,1 mM AgNO ₃ ve 0,4 mM HQ, d) 0,4 mM AgNO ₃ ve 0,4 mM HQ içeren büyüme çözeltisi içerisinde büyütülen Ag nanoyapılarının 3 µm ² 'lik bir alanı dikkate alınarak ImageJ programı kullanılarak elde edilen ortalama boyut analizi....	64
Şekil 3.22. Optimize edilmiş büyüme çözeltisi içerisinde a) 1 saat, b) 4 saat, c) 24 saat ve d) 48 saat çalkalanarak büyütülen Ag nanoyapılarının SEM görüntüleri.	65
Şekil 3.23. Optimize edilmiş büyüme çözeltisi içerisinde a) 1 saat, b) 4 saat, c) 24 saat ve d) 48 saat çalkalanarak büyütülen Ag nanoyapılarının 3 µm ² 'lik bir alanı dikkate alınarak ImageJ programı kullanılarak elde edilen ortalama boyut analizi.	66
Şekil 3.24. 30 nm çapında Pt çekirdekleri üzerinde a) 1 saat ve b) 24 saat süresince büyütülen Ag nanoyapılarının bulunduğu yüzeyden alınan EDX analizleri..	67
Şekil 3.25. Pt nanoparçacıkları üzerinde büyütülen Ag nanoyapıların bulunduğu altlık üzerinden alınan a) XRD analizi ve b) XPS spektrumu. c) P2VP fırçalar üzerine sabitleştirilmiş Pt nanoparçacıkları ve üzerinde Ag nanoyapılarının bulunduğu Pt nanoparçacıklarının 4f bandındaki, d) P2VP fırçalar üzerine sabitleştirilmiş Ag nanoparçacıkları ve Pt nanoparçacıkları üzerinde büyütülmüş Ag nanoyapılarının 3d bandındaki yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.....	68
Şekil 3.26. a) Ag nanoyapıları varlığında indirgeyici ajanın ortama eklenmesinden sonra belli zaman aralıklarında MO çözeltisinden alınan UV-Vis spektrumları. b) Farklı tip altlıklar için zamana karşı MO çözeltisinin bozunma yüzdeleri. c) Farklı büyüme sürelerinde elde edilen Ag nanoyapıları için zamana karşı MO çözeltisinin bozunma yüzdeleri.	71
Şekil 3.27. MO boya molekülün a) farklı altlıklar kullanılarak gerçekleşen bozunma reaksiyonun kinetiği ve b) varsayılan bozunma mekanizması.	73
Şekil 3.28. Katalitik olarak aktif olan altlıkların yeniden kullanılabilirliği. NaBH ₄ aracılığı ile Ag nanoyapılar varlığında MO boya molekülünün a) birinci, b) ikinci, c) üçüncü ve d) dördüncü bozunum çevriminin UV-Vis spektrumları.	75

- Şekil 3.29. Ag nanoyapıları ile dekore edilen altlıkların yeniden kullanılabilirliği. a) farklı bozunma reaksiyonu çevrimleri için bozunma yüzdesinin zamana göre grafiği, b) 1 saatlik bozunma reaksiyonu sonrası bozunma oranı yüzdelерinin çevrim sayılarına göre sütun grafiği. 76
- Şekil 3.30. MO boyasının a) bozunma prosesi öncesi ve b) bozunma prosesinin 4. çevriminden sonra Ag nanoyapılarının bulunduğu yüzeyden alınan SEM görüntüsü. 77
- Şekil 3.31. Büyüme çözeltisi içerisine daldırılan a) 10 nm, b) 20 nm, c) 40 nm ve d) 80 nm çapında Au nanoparçacıkların sabitlendiği altlığın 1,5 saat 75°C’de karanlıkta çalkalanarak elde edilen Cu nanoyapıların SEM görüntüsü. Inset: PEG fırçalar üzerine sabitleştirilen a) 10 nm, b) 20 nm, c) 40 nm ve d) 80 nm çapında Au nanoparçacıkların SEM görüntüsü. 78
- Şekil 3.32. a) Si altlık ve b) PEG fırçaların aşılannmış olduğu altlık ile gerçekleştirilen deney sonrası yüzeyde büyüyen Cu nanoyapılarının SEM görüntüsü. 79
- Şekil 3.33. 10 nm çapında Au çekirdekleri üzerinde 1,5 saat boyunca 75°C’de çalkalanmadan büyütülen Cu nanoyapılarının SEM resimleri. 79
- Şekil 3.34. 10 nm çapında Au çekirdekleri üzerinde 75°C’de büyütülen Cu nanoyapılarından elde edilen a) EDX analizi, b) elementsel haritalama, c) UV-Vis spektrumu ve d) XRD deseni. 80
- Şekil 3.35. Farklı boyutlardaki Au çekirdekleri kullanılarak elde edilen Cu nanoyapıların 100 µM R6G için Raman spektrumu. b) 1360 cm⁻¹’deki pik şiddeti kullanılarak çekirdek boyut etkisinin pik şiddetlerine göre karşılaştırılması. 81
- Şekil 3.36. 10 nm çapında Au nanoçekirdekleri kullanılarak a) 25°C, b) 50°C, c) 75°C ve d) 95°C’de büyütülen Cu nanoyapılarının SEM resimleri. Inset: İlgili yüzeyin su temas açısı. 82
- Şekil 3.37. a) 10 nm çapında Au nanoparçacıkları üzerinde farklı reaksiyon sıcaklıklarında büyütülen Cu nanoyapılar kullanılarak elde edilen 100 µM R6G’nin Raman spektrumları. b) Reaksiyon sıcaklıklarına göre R6G’nin 1360 cm⁻¹’deki pik şiddetlerinin karşılaştırması. 83
- Şekil 3.38. a) 10 nm çapında Au çekirdekleri üzerinde 75°C’de üretilen SERS aktif Cu nanoyapılarının aracılığıyla alınan farklı konsantrasyon aralığındaki R6G çözeltilerinin Raman spektrumu. b) 1360 cm⁻¹’deki pik şiddetlerinin R6G

çözeltilisinin konsantrasyonunun fonksiyonu olarak çizilen kalibrasyon eğrisi.

..... 84

Şekil 3.39. a) Cu nanoyapılı SERS aktif yüzey üzerindeki 100 μM R6G çözeltisinden elde edilen Raman spektrumları. b) 1360 cm^{-1} 'deki pik şiddetinin değişimi..... 85

Şekil 3.40. Cu nanoyapılı SERS aktif yüzey üzerindeki 100 μM R6G çözeltisinden elde edilen (40x40) μm^2 Raman haritalaması. 86

Şekil 3.41. Cu tabanlı SERS aktif yüzeyden elde edilen 1 mM'lık tamoxifen çözeltisinin Raman spektrumu (kırmızı çizgi) ve tamoxifen tozunun Raman spektrumu (siyah çizgi). Inset: Tamoxifen'in kimyasal yapısı. 87



GİRİŞ

Metalik nanoparçacıkların en dikkat çekici optiksel özelliği plazmon rezonanslarıdır. Metalik nanoparçacıkların boyutu birkaç nanometre mertebelerinde olduğunda yüzey plazmonlarının görülmesiyle beraber optiksel özellikleri ilginç bir şekilde değişir ve davranışı, yığın bir metalin davranışından tamamen farklılaşır. Yüzey plazmon rezonansları, ışığın elektromanyetik bir alan tarafından uyarılması sonucu iletim elektronlarının kolektif bir şekilde salınım yapmasıdır. Nanoparçacıklarda elektronların üç boyut içerisinde hapsolması yüzey plazmonlarının lokalize olmasına neden olur. Metalik nanoparçacıklarda bu elektron salınımları nanoparçacığın etrafında bir elektrik alan oluşturur ve bu elektrik alan gelen ışığın alanından çok daha büyük olabilir.

Metalik nanoparçacıkların optiksel özellikleri çok eski çağlardan beri kullanılmaktadır. Antik Roma dönemlerinde esnaf ve sanatkârlar bu olgunun ne olduğunun farkında olmasalarda cam boyamalarında metalik nanoparçacıkların yüzey plazmonlarından faydalanmışlardır. Yüzey plazmonları hakkında yapılan bilimsel çalışmalar ise 20. yy.'ın başlarında (1908) Gustov Mie'nin metalik kolloidlerin ilginç optiksel özelliklerini açıklamasıyla başladı.

Metalik bir nanoparçacık, içerisinde serbest bir şekilde hareket eden iletim elektronları ve iyonik bir çekirdeğin bulunduğu kafes olarak tanımlanabilir. Parçacık aydınlatıldığında ışığın elektromanyetik alanı iletim elektronları üzerine bir kuvvet uygular ve onları nanoparçacığın yüzeyine doğru hareket ettirir. Bu hareketli elektronlar nanoparçacığın içerisine hapsedilmiş olduğundan negatif yükler bir tarafa toplanırken pozitif yükler diğer tarafta birikecek ve bir elektrik dipol meydana gelecektir. Bu dipol ışığın alanına ters olacak şekilde nanoparçacığın içerisinde bir elektrik alan üretecek ve bu oluşan elektrik alan iletim elektronlarının denge konumlarına gelmesi için geri çağırıcı bir kuvvet oluşturacak. Bunun sonucunda ise iletim elektronları plazma frekansında kolektif bir salınım hareketi yapacaklardır. Metallerin yüzey plazmonları;

metalin cinsine, boyutuna, şekline ve hatta onu çevreleyen dielektrik ortama bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Bu değişkenlik sayesinde plazmonik özelliğe sahip metalik nanoparçacıklar sensör, algılama, gıda güvenliği, çevresel analiz, SERS, katalizör gibi birçok farklı uygulamada kullanılabilir hale gelmektedir.

SERS uygulamalarında kullanılan Au, Ag ve Cu gibi plazmonik özelliğe sahip metalik nanoyapılar sayesinde zayıf olan Raman saçılması ciddi oranda artmaktadır. Bu sayede çok hassas, güvenilir, nispeten kolay ve yıkıcı olmayan bir titreşimsel spektroskopi tekniği ile madde tayini ve görüntülemesi gerçekleştirilebilmektedir. Bu olgu ilk kez Fleischmann ve arkadaşlarının pürüzlü bir Ag yüzeyine damlattıkları pridin molekülünün Raman sinyalinin normalden çok daha yüksek şiddette görülmesiyle fark edildi. Bu belirgin Raman sinyali artışı, iki temel mekanizmaya dayandırılır. Burada baskın olan ve neredeyse 10^{11} mertebelerine varan bir katkı sağlayan elektromanyetik artış, sahip oldukları yüzey plazmonları sayesinde metalik nanoparçacıkları etrafında lokalize olmuş elektromanyetik alandan kaynaklanır. Bir diğer artış ise yaklaşık 10^3 mertebelerine kadar ulaşabilen kimyasal artış mekanizması, metal nanoyapı üzerine absorbe edilen analit molekül ile metal nanoyapılar arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanır.

Analit moleküllerin tayin edilebilmesi kadar katalitik olarak indirgenerek zararsız forma dönüştürülmesi de bir o kadar önemlidir. Au ve Ag gibi plazmonik özelliğe sahip metal içeren birçok nanoyapılar hem fotokatalitik hem de katalitik indirgemeler aracılığıyla rhodamine 6G (R6G), metilen mavisi (MB) ve metilen turuncusu (MO) gibi birçok boyar maddenin indirgenmesinde kullanılmaktadır.

Plazmonik özelliğe sahip metalik nanoyapılar fotolitografi ve parçacık-beam litografi tekniklerinin yanı sıra nanoküre, nanobaskı, blok kopolimer litografi gibi geleneksel olmayan litografi teknikleri ile boyut ve konum kontrolü sağlanarak elde edilebilmektedir. Fakat bu yöntemlerde birçok işlem basamağının bulunması, pahalı teçhizat ve uzman ekip gerektirmesi verimi düşürmekte ve büyük ölçekte üretimi mümkün olmamaktadır. Plazmonik özelliğe sahip metalik nanoyapılar aşağıdan-yukarıya yaklaşımı ile gerçekleştirilen çözelti fazlı sentezlerle metal tuzlarının indirgenmesi şeklinde de elde edilebilir. Metal tuzlarının indirgenmesi elektrokimyasal olarak, fotokimyasal olarak ya da kimyasal bir indirgeyici ajan kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu yaklaşım ile elde edilen plazmonik nanoyapıların topaklaşması ciddi bir sorundur. Lokalize olmuş yüzey plazmonlarının dalga boyları birbirine komşu olan nanoparçacıklar

arasındaki etkileşimle kolaylıkla değiştirilebilir. Bu yüzden plazmonik uygulamalar için nanoparçacıkların konumlandırılması oldukça önemlidir. Bu amaçla bu çalışmada hem litografi gibi maliyetli ve karmaşık yöntemler kullanmadan hem de nanoyapıların nispeten konumsal kontrollerini sağlayıp topaklaşmalarını engelleyecek bir yöntem olan çekirdek aracılığıyla büyütme yöntemi kullanılarak plazmonik özelliğe sahip metalik nanoyapılar elde edildi.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar 4 ana başlık altında toplandı. İlk bölümde plazmonik nanoyapılardan detaylı olarak bahsedildi ve sonrasında üretim yöntemleri kapsamlı bir şekilde referanslarla ele alındı. Geniş uygulama potansiyeline sahip plazmonik metalik nanoyapılar için SERS ve katalitik uygulamaları üzerinde özellikle duruldu. İkinci bölümde ise yapılan deneysel çalışmalar adım adım takip edilerek deney sırasında kullanılan cihaz ve yöntemler ile yapılan deneysel hesaplamalar geniş bir şekilde açıklandı. Üçüncü bölümde ise büyütülen hem Ag nanoyapılarının hem de Cu nanoyapılarının yapısal karakterizasyonu yapıldı. SEM görüntüleri alındı, kristal yapı analizleri yapıldı, optiksel özellikleri incelendi. Bunun yanı sıra SERS ve katalitik uygulamalarının deneysel verileri düzenlenerek önceki çalışmalarla da kıyaslanarak sunuldu. Son bölümde ise elde edilen deneysel veriler ışığında literatür çalışmaları da dikkate alınarak bir sonuca varıldı ve ilerleyen çalışmalar için önerilerde bulunuldu.

Çalışma çıktıları ulusal ve uluslararası etkinliklerde sunuldu ve sonuçlarına dayanarak birçok akademik yayın yapıldı.

Bu tez çalışması hem Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FDK-2017-7270 kodlu proje ile hem de TÜBİTAK 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı kapsamında desteklenmiştir.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Plazmonik Metalik Nanoyapılar

Malzemelerin nanometre mertebesine kadar küçültülmesiyle beraber malzemenin yüzey alanının hacmine oranında ciddi bir artış gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda nanomalzemelerin bazı fiziksel, kimyasal ve optiksel özelliklerinde yığın bileşenlerine göre farklılıklar gözlenmektedir [1]. Nanoyapıdaki soy metaller herhangi bir prizma veya karmaşık bir düzenek olmaksızın serbest elektronlarının kolektif koherent salınımları sonucu ışık ile etkileşime girebilir. Yüzyıllar öncesinde Au, Ag ve Cu nanoparçacık sentezlediğinin farkında olmadan esnaflar tarafından bu etkileşim gözlük ve kilise camlarının renklendirilmesinde kullanılmıştır. 4. yy'da Roma'da yapılan Lycurgus kupası bu alanda bilinen en ünlü tarihsel kanıttır (Şekil 1.1) [2] .



Şekil 1.1. 4. yy'da Roma'da yapılan Lycurgus kupası.

Yığın veya nanoyapılı bir sistemin optiksel davranışı, malzemeyi oluşturan elektronların elektromanyetik bir alanla olan etkileşimini yansıtır. Au, Ag ve Cu gibi birçok metal, iletim bandındaki elektronlarının kolektif salınımlarının elektromanyetik bir radyasyon olan ışığın elektrik alanı ile etkileşimi sonucu elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde güçlü bir absorpsiyon sergilerler [3]. Bu etkileşim metalin optiksel özelliklerinin tanımlandığı karmaşık dielektrik fonksiyonu ile ifade edilir. Drude modeline göre bir metalin dielektrik fonksiyonu Denklem 1.1 ile ifade edilir [4].

$$\varepsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.1)$$

Drude modeli ile elde edilen bu sonuç metaldeki iletim elektronlarının katkısını gösterir. Denklem 1.1'deki sönümlleme sabiti (γ), oda sıcaklığında elektron-fonon saçılmasının baskın olduğu metallerdeki elektron gevşeme işlemlerini açıklar. Elektromanyetik açıdan bakıldığında metaller, sabit pozitif iyon çekirdekleri ve hareketli iletken elektronları içeren plazmalardır. Metal bir malzeme, ışık ile aydınlatıldığında ışığın sahip olduğu elektrik alan metaldeki hareketli iletim elektronları üzerine bir kuvvet uygular. Bu kuvvetten dolayı parçacıktaki yük merkezlerinin yer değişikliği sonucu bir dipol moment oluşur ve bu etkiye karşılık elektronları geri çağırıcı bir kuvvet doğar. Bunun sonucunda da iletim elektronları plazma frekansı (ω_p) olarak bilinen karakteristik bir frekansta kolektif bir şekilde bir osilatör gibi salınım yapar. Plazma frekansı elektron yoğunluğuna ve elektronların etkin kütlesine bağlıdır [5].

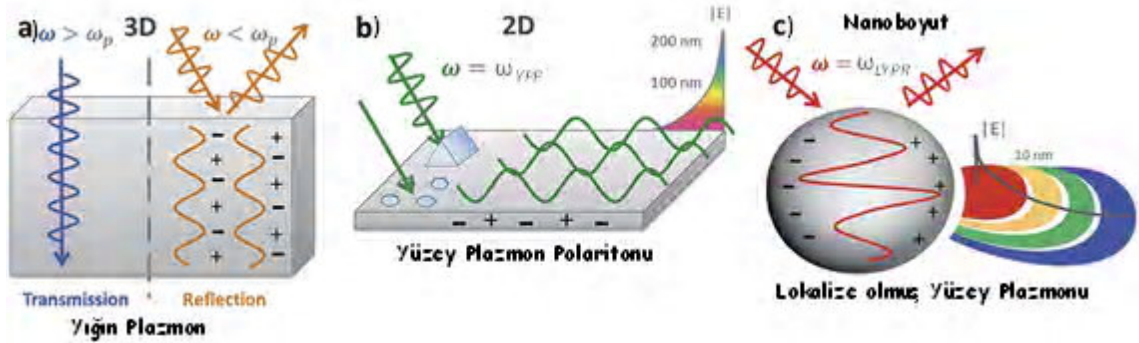
$$\omega_p^2 = \frac{n_e \times e^2}{\varepsilon_0 \times m_e} \quad (1.2)$$

Burada n_e , iletim elektronlarının yoğunluğu; m_e , elektronun kütlesi ve ε_0 , boş uzayın geçirgenliğidir.

Plazmonlar, ışık ile serbest yükler arasındaki etkileşimi içeren rezonanslardır. Metaller, yüklerin serbestçe hareket edebildiği bir ortama sahip olduklarından plazmaya örnek verilebilirler. Yığın bir metaldeki serbest iletim elektronları tek bir rezonans frekansa sahip değildir. Bu yüzden bir yay gibi değil de viskoz bir akışkanda sürüklenen kütlenin hareketine benzer bir salınım yapacaklardır [6]. Eğer ışık, plazma frekansının üzerinde bir frekans ile (metaller için UV aralığı) gelirse elektronlar salınım yapmayacak ve ışık kolay bir şekilde iletilecektir. Eğer ışık plazma frekansından daha küçük bir frekansa sahip ise metaldeki elektronlar gelen ışığı güçlü bir şekilde yansıtacaktır (Şekil 1.2.a).

Eğer yığın metal iki boyutlu ince bir film halinde olursa salınımlar sadece yüzeyde gerçekleşecek ve yüzey plazmon polaritonları (YPP) olarak bilinen ilerleyen yük dalgalarına sebep olacaktır (Şekil 1.2.b) [7]. Bu durum, metalin köşe ve kenarlarından ışığın akışkan bir sıvı misali akması halidir. Normal ışık düz bir doğru üzerinde hareket eder ve bu yüzden cisimlerin ardında kalan bölgeler karanlık gözüktür. Fakat olağan dışı koşullar altında ışık bir sıvı gibi davranır ve nesnelerin etrafından akabilir. Polariton kelimesi kütlenin ilerleyen yüzey dalgalarına dönüşümünü ifade eden ışık-madde parçacığıdır. Bir yüzeydeki YPPlarını uyarmak için ışığın momentuma (dalga vektörüne) sahip olması gerekir. Fakat salınım yapan yüklü bir dalganın momentumu daima kütsüz olan fotonun momentumundan büyüktür. Bu yüzden fotona ekstra bir momentum kazandırmak için ya prizma ya da ızgara kullanılmalıdır. YPPları sadece belli dalga vektörlerinde uyarılabilirler. YPParının frekansı (ω_{YPP}), kendini çevreleyen ortamın dielektrik sabitine bağlıdır. Bu bağılıktan dolayı plazmonların toplu salınımları bir sensör olarak kullanılabilir [7].

$$\omega_{YPP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\epsilon_d}} \quad (1.3)$$



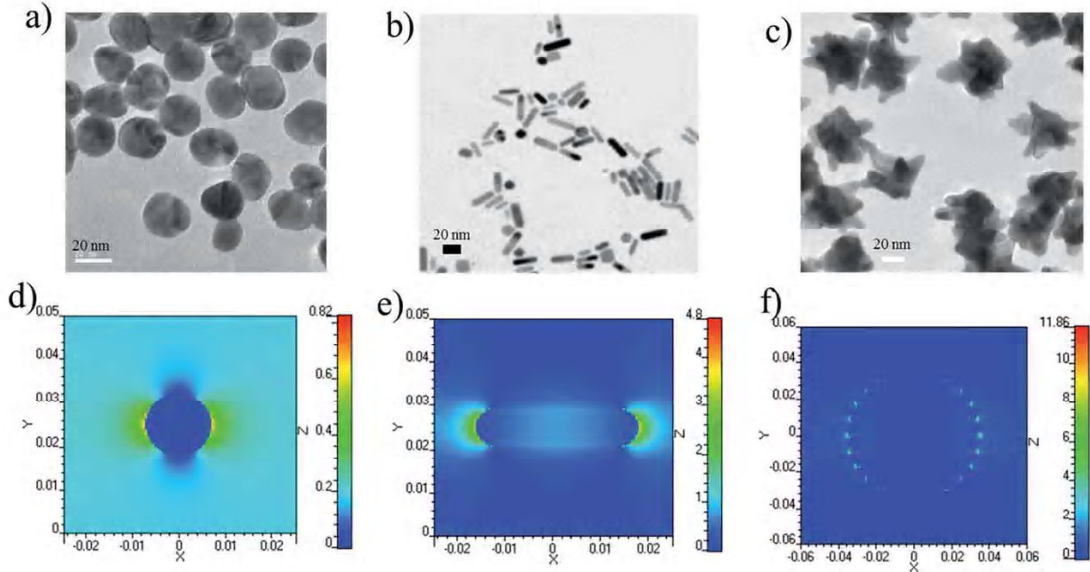
Şekil 1.2. a) Hacim plazmonları, b) yüzey plazmon polaritonları ve c) lokalize olmuş yüzey plazmonlarının şematik gösterimi.

Eğer metalik nanoyapıların boyutları gelen ışığın dalga boyundan daha küçük ise lokalize olmuş yüzey plazmon rezonansı (LYPR) oluşur (Şekil 1.2.c) [7]. Bunun için fotonun ek bir momentum kazanmasına ihtiyaç yoktur, nanoparçacığın geometrisi ek momentumu desteklemektedir. Bu yüzden herhangi bir prizma veya ızgaraya ihtiyaç duymadan basit bir UV-Vis spektrumu ile LYPR pik konumu tayin edilebilir. Burada da metalik

nanoyapılardaki yüzey elektronları kolektif bir salınım oluşturur fakat bu kolektif salınım ilerlemez. LYPRları güçlü bir şekilde kendini çevreleyen ortamın kırılma indisine bağlıdır. LYPRının oluşması için gerekli şartlar Mie teorisi kullanılarak elde edilebilir [7]:

$$\omega_{LYPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{(1+2\epsilon_d)}} \quad (1.4)$$

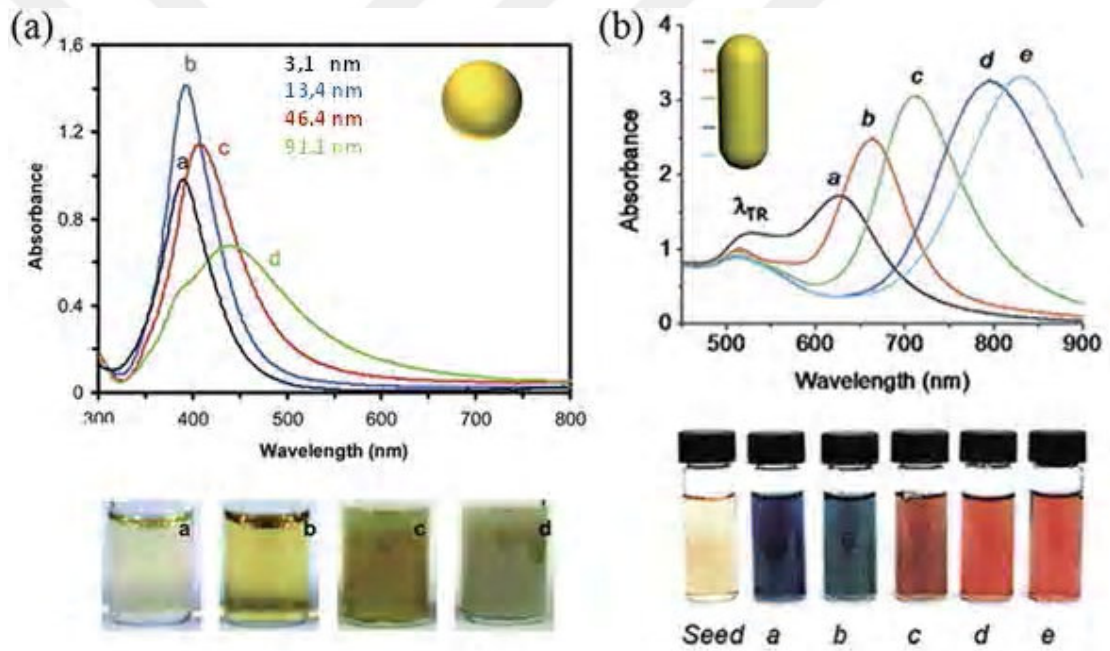
Ayrıca LYPRları gelen elektromanyetik alanın nanoyapı etrafındaki keskin kenarlarda yoğunlaşmasını sağlar (Şekil 1.3) [8]. Bu lokal elektromanyetik alan floresans ve Raman saçılması gibi optiksel prosesleri etkileyebilir. LYPR ile ilişkili elektromanyetik alan kendini çevreleyen ortama yaklaşık olarak 30 nm kadar yayılır ve eksponansiyel olarak gittikçe azalır. LYPRları sinyal yükseltici olarak hassas optiksel algılamalar için kullanılabilir [9].



Şekil 1.3. Islak kimyasal yöntem ile üretilen Au (a, d) nanoküre, (b, e) nanoçubuk ve (c, f) nanoyıldızların TEM görüntüleri ve elektrik alan dağılımları.

LYPRların pik konumu kullanılan metalin cinsine, boyutuna, şekline ve lokal çevrenin dielektrik sabitine (ϵ_d) göre değişecektir [10]. Parçacık boyutu büyüdükçe negatif iyon yükünü geri çağırıcı kuvvet de azalacak ve bu durum da LYPRların pik konumu, spektral aralıkta kırmızıya kayacaktır (Şekil 1.4) [11, 12]. Bu bağlılık sayesinde metalik parçacığın LYPR, elektromanyetik spektrumun UV bölgesinden görünür bölgeye veya

kızılötesi bölgeye kaydırılabilir. Parçacığın boyutu arttıkça metalik parçacığın optiksel uyarımına katkı sağlayan absorbsiyon ve saçılma miktarı da artar. Ayrıca boyut arttıkça optiksel uyarımda baskın bir katkısı olan absorbsiyon yerine saçılma prosesi geçer ve bu durum LYPRların konumunu ve genliğini değiştirir [13]. Bu şekilde metalik yapıların absorbsiyon spektrumlarının dolayısıyla optiksel özelliklerinin ayarlanabilir olması metalin ışığı absorbe etmesine dayalı yüzey plazmon rezonansı oldukça dikkat çekici ve bir o kadar da faydalıdır. Bu sayede Ag nanoparçacıkları kullanılarak farklı enzimatik reaksiyonların takibi gerçekleştirilirken [14] Au nanoparçacıkları aracılığıyla da lizozim enzimi tayini yapılabilmektedir [15].



Şekil 1.4. Farklı boyutlardaki a) Ag nanokürelerin, b) Ag nanoçubukların absorbsiyon spektrumları ve optiksel görüntüleri.

Plazmonikler, 1980'lerin başında Nylander ve arkadaşlarının 50 nm kalınlığındaki plazmonik ince bir filmin yüzey plazmon rezonansının gaz sensörü olarak kullanılabileceğini göstermesiyle başladı [16]. 1990'ların sonundan itibaren ise nano üretim tekniklerinin geliştirilmesiyle metal nanoparçacıkların şekil ve boyutlarının kontrol edilebilme ihtimali doğdu ve plazmonikler alanında ciddi ilerlemeler kaydedildi [17, 18].

1.2. Plazmonik Nanoyapıların Üretim Yöntemleri

Plazmonikler, nano üretim metotlarının gelişmesiyle oldukça aktif bir alan haline gelmiştir [19]. Metal nanoyapıların boyut, şekil, bileşim ve konumlarının kontrol edilmesiyle optiksel özelliklerinin iyileştirilebildiği ve ayarlanabildiği bilinmektedir.

Nanoboyuttaki malzemelerin üretiminde kullanılan iki temel yaklaşım biçimi vardır: aşağıdan-yukarıya ve yukarıdan-aşağıya yaklaşımı [20]. Yukarıdan-aşağı yaklaşımında büyük kütleli bir malzeme istenilen boyut ve şekle gelinceye kadar aşındırılır. Bu şekilde desenlenmiş nanoyapılar elde etmek için geleneksel litografi tekniklerinin farklı formları kullanılır. Hiyerarşik plazmonik nanoyapıların 10^9 oranına varan bir elektromanyetik artışa neden olduğu bilinmektedir. Bu uygulamanın avantajı, yüksek tekrar edilebilirliğe sahiptir ve sanayideki bazı acil uygulamalarda kullanılabilir. İlerleyen gelişmelerle bu yaklaşımla 20 nm kadar küçük yapılar elde edilebilir hale geldi [21]. Fakat büyük alanlar üzerinde istenilen köşeli geometrilerde 20 nm altında küçük yapılar elde etmek bu yaklaşımla hala zordur. Bu eşiğin altına inebilmek için aşağıdan-yukarıya yaklaşımına dayalı sentez yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yaklaşımda ise nanoyapıları oluşturmak için atomlar kendi kendine düzenlenir [22]. Buradaki en büyük zorluk kolloidal nanoparçacıkların konumlandırılmasıdır. Ayrıca bu yapıların boyutları, şekilleri ve yoğunlukları kontrol edilemediğinden yeniden üretilebilir değildirler. Bu yüzden plazmonik parçacıkların kendi kendine organize olabildiği hem yukarıdan-aşağı hem de aşağıdan-yukarıya yaklaşımlarını kapsayan yeni stratejiler doğmaya başlamıştır [23].

1.2.1. Litografi Yöntemleri

Yukarıdan-aşağı yaklaşımları genellikle bir maske kullanımına dayanır. Geleneksel litografi teknikleri fotolitografi ve parçacık-beam litografi tekniklerini kapsamaktadır. Her iki durumda da metal biriktirme veya aşındırma yapmadan önce maske oluşturmak için rezistler desenlenir. Bu yöntem ile metalik nanoyapıların boyut, şekil ve parçacıklar arası mesafelerini kontrol edilebilir. Bu tarz bir kontrolün sağlanması optiksel özellikleri ayarlanabilir ve yeniden üretilebilir altlıkların elde edilmesi için oldukça önemlidir.

Seri üretim için en uygun olan fotolitografi yönteminde fotorezist kaplı yüzeyi açığa çıkarmak için bir kuvars plaka üzerine önceden desenlenmiş bir krom maske aracılığıyla ışık yansıtılır. Daha sonra uygun bir çözücü içerisine daldırılarak ya ışığa maruz kalan (pozitif fotorezist) ya da ışığa maruz kalmayan (negatif fotorezist) kısımlar ayrıştırılarak rezist kaplı yüzeyin desenlenmesi sağlanır. Böyle bir üretim hem çok maliyetli hem de

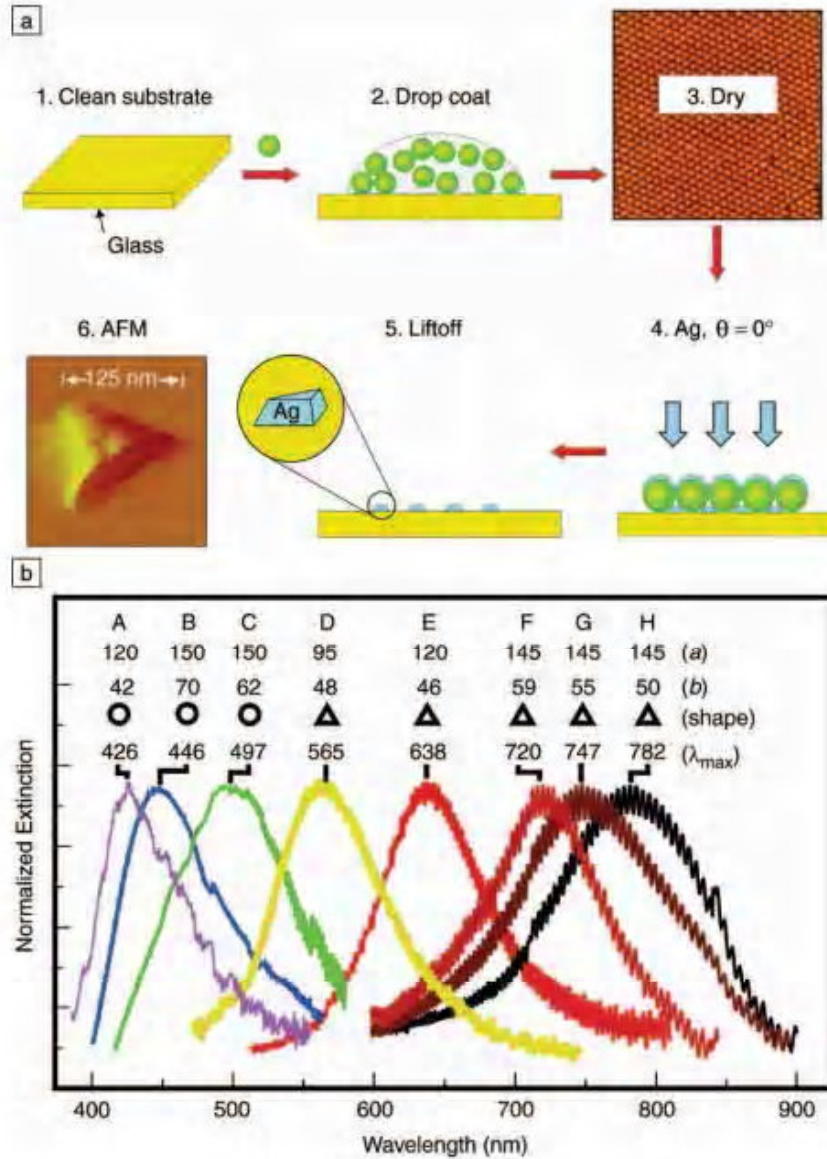
büyük çaba ve zaman gerektirir. Bu teknik 100 nm üzerindeki yapılar için daha uygundur [24, 25].

Parçacık-beam litografinin iki temel sınıfı elektron-beam litografi ve odaklanmış iyon-beam litografi sırasıyla elektronun ve iyonların hızlandırılması temeline dayanır. Bu teknikler ile nanoboyutta düzenli plazmonik desenler elde edilebilir fakat verimleri düşüktür ve büyük ölçekte kullanılamazlar. Elektron-beam litografide oldukça küçük bir şekilde odaklanmış elektron demeti çok ince bir rezist tabakası boyunca taranır. Desenlenmiş rezist tabakası daha sonra geometrisi iyi kontrol edilmiş metalik nanoyapıların üretimi için ya aşındırma ya da biriktirme proseslerinde bir kurban maske olarak kullanılır. Odaklanmış iyon-beam litografide ise genellikle Ga^+ iyonlarının bulunduğu odaklanmış bir iyon demeti kullanılır. Bu teknik ile yaklaşık 10 nm çözünürlükte desenler elde edilebilir [26]. Elektron-beam litografi ile elde edilen nano halkaların içi ve dış çapları ile birlikte aralarındaki mesafenin de kontrollu bir şekilde değiştirilmesiyle plazmonik özelliklerinin ayarlanabildiği görülür [27]. Bir başka çalışmada ise yine e-beam litografi ile elde edilmiş Au nanoyapılar sahip oldukları lokalize olmuş yüzey plazmonları sayesinde kimyasal madde tayininde rahatlıkla kullanılır [28].

Litografi yöntemlerinin en büyük dezavantajları rezist kaplama, metal biriktirme veya aşındırma, lift-off gibi birçok işlem basamağına ihtiyaç duyulması ve bu durumun verimliliği düşürmesidir. Bu teknikler ile büyük ölçekte üretim sağlamak da mümkün değildir. Plazmonik nanoyapıların üretimi için yukarıdan-aşağıya yaklaşımını kullanmanın avantajı ise şekil ve boyut kontrolü sağlayabilme ve yapının yeniden üretilebilir olmasıdır.

Geleneksel litografi yöntemlerinin yanı sıra nanobaskı litografi [29], nanoküre litografi [30] ve blok kopolimer litografi [31] gibi son zamanlarda geliştirilen geleneksel olmayan litografi yöntemleri nispeten daha düşük maliyetli ve büyük ölçekte nanoboyuttaki periyodik desenlerin oluşturulması için umut vaat edici bir yoldur. Nanoküre litografi yöntemi kullanılarak elde edilen Ag nanoparçacıkların boyutları ve aralarındaki mesafe kontrol edilerek lokalize olmuş yüzey plazmon rezonanslarının spektral pik konumu 400 ile 800 nm aralığında değiştirilebilmektedir (Şekil 1.5) [32]. Benzer şekilde katı bir altlık üzerine tek tabaka halinde kendi kendine düzenlenen polistiren nanoküreler üzerine Ag

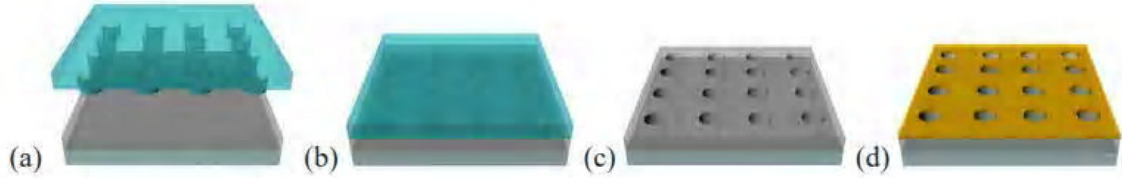
film biriktirilerek elde edilen lokalize olmuş yüzey plazmonlarına sahip bu yapılar *Bacillus subtilis* sporların tayininde kullanılmıştır [33].



Şekil 1.5. a) Nanoküre litografi üretim sürecinin şematik gösterimi. b) Farklı boyut ve şekillerde elde edilmiş Ag nanoyapılarının lokalize olmuş yüzey plazmon rezonanslarının spektral pik konumları.

Rogers ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise geleneksel litografi yöntemlerine alternatif olarak kullanılan nanobaskı litografi tekniği ile elde edilen düzenli olarak sıralanmış Au nanoyapılar plazmonik sensor olarak kullanılmıştır (Şekil 1.6) [34].

Büyük oranda periyodik olan nanodesenler plazmonik uygulamalar için periyodik olmayan metal nanoparçacıklardan daha iyi tekrar edilebilirlik ve kontrol edilebilirlik sağlar.



Şekil 1.6. Nonabaskı litografi yönteminin gösterimi. a) nanobaskılama, b) kütleme, c) ayrıştırma ve d) Au biriktirme.

1.2.2. Kimyasal Sentez Yöntemleri

Aşağıdan-yukarı yaklaşımında atomdan atoma inşa etme mevcuttur. Bu teknik maddenin tuğlaları olan molekül ve atomlardan parçacıkların oluşumunu içerir [35]. Aşağıdan-yukarı yaklaşımında hem termodinamik hem de kimya önemli bir rol oynar. Aşağıdan-yukarıya yaklaşımı ile gerçekleştirilen çözelti fazlı sentezler genellikle nanoparçacıkların büyümeyi kontrol eden ve topaklaşmasını engelleyen bir stabilizör içeren çözelti içerisinde metal tuzlarının indirgenmesi şeklindedir [36, 37]. Metal tuzlarının indirgenmesi elektrokimyasal olarak, fotokimyasal olarak ya da kimyasal bir indirgeyici ajan kullanılarak gerçekleştirilebilir. İndirgeyici ajanın ve stabilizörün seçimi, sıcaklık ve reaktanların nispeten konsantrasyonu nanoparçacıkların şeklini ve boyutunu etkiler [38]. Mirkin ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada reaktan konsantrasyonlarını değiştirerek elde ettikleri oktahedral Au nanoparçacıklarının yüzey plazmon rezonans pik konumunu ayarlayabilmişlerdir [39]. Çözelti fazlı sentezlerde parçacıklar yaklaşık olarak küresel olma eğilimindedir. Çünkü en düşük yüzey enerji şekli küreseldir. İyi tanımlanmış nanoparçacıklar, çekirdek aracılığıyla büyütme yöntemiyle de üretilebilir. Çekirdek aracılığıyla yapılan sentezde bir metal tuzu, askorbik asit (AA) gibi zayıf [40] veya hidrokinon (HQ) [41] gibi seçici bir indirgeyici ajan, CTAB veya CTAC gibi bir yüzey aktif madde içeren stabil bir büyüme çözeltisi hazırlanır [42, 43]. Çekirdek görevi yapan nanoparçacıklar çözelti içerisine eklenir ve metal tuzunun direkt olarak çekirdeğin yüzeyine indirgenmesi sağlanır.

Bu yaklaşım ile elde edilen plazmonik nanoyapıların topaklaşması ciddi bir sorundur. Lokalize olmuş yüzey plazmonlarının dalga boyları birbirine komşu olan nanoparçacıklar arasındaki etkileşimle kolaylıkla değiştirilebilir. Bu yüzden plazmonikler için nanoparçacıkların konumlandırılması oldukça önemlidir. Bu şekilde boyut ve geometrinin kontrol edilebildiği plazmonik nanoparçacıkların elde edilmesi isteniyorsa bir matris veya altlık üzerinde bu yapıların organize edilmesi gerekir [44, 45]. Bu amaçla cam ve grafen tabakaları üzerinde çekirdek aracılığıyla büyütülen Au ve Ag nanoyapılarının sabitlenerek plazmonik uygulamalarda kullanıldığı görülmektedir [46, 47]. Son yıllarda kolloidal haldeki Au ve Ag gibi plazmonik nanoparçacıkları sabitleştirmek için kullanılan bir diğer alternatif yol ise polimer fırçalardan yararlanmaktır. Hidroksil uç gruplarına sahip polimer zincirlerinin, silanol grupları içeren bir yüzeye kondensasyon reaksiyonu aracılığı ile aşıl原因arak polimer fırçaların oluşturulduğu bilinmektedir [48]. Au ve Ag gibi plazmonik nanoparçacıkların tek tabaka halinde kendi kendine düzenlenmesi için hem altlığa hem de nanoparçacık malzemeye karşı güçlü bir benzerlik sergileyen fonksiyonel gruba ihtiyaç vardır. Sitrat ile stabilize edilmiş Au ve Ag nanoparçacıklarının yüzeye aşıl原因mış PEG zincirlerine etkili bir şekilde bağlandığı yapılmış olan bir çok çalışma ile gösterilmiştir [49]. Bu sayede ekonomik ve kolay bir yolla bir alttaş yüzeyi üzerine sabitleştirilmiş nanoparçacıklar kullanılarak konumsal kontrollerinin sağlandığı plazmonik nanoyapılar çekirdek aracılığıyla büyütme yöntemi ile elde edilebilecektir.

1.3. Plazmonik Uygulamalar

Yüzey plazmon rezonanslarının şiddeti ve konumu nanoyapının bileşimine, boyutuna, şekline ve etrafını çevreleyen ortamın dielektrik sabitine bağlı olduğundan plazmonik özellik sergileyen Au, Ag ve Cu gibi metalik yapılar; medikal tanı ve tedavi [50], kimyasal ve biyolojik sensör [51], gıda güvenliği [52], çevresel görüntüleme [53], SERS [54], katalitik [55], elektronik [56] ve optoelektronik [57] gibi birçok farklı alanla yaygın kullanım kapasitesine sahiptir. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen plazmonik nanoyapılar ile yalnızca SERS ve katalitik uygulamalar gerçekleştirildiğinden bu iki başlık detaylı olarak incelenecektir.

1.3.1. Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Spektroskopisi (SERS)

Bir molekül monokromatik bir ışık kaynağı ile uyarıldığında molekülün enerjisindeki değişim sonucu fotonlar elastik olmayan saçılmaya uğrar. Elastik olmayan bu Raman

saçılması sonucu elde edilen spektrumdaki keskin pikler, molekülün parmak izi hassasiyetinde tanımlanmasını sağlar. Gelen elektromanyetik radyasyondaki 10^{12} fotondan sadece bir tanesi Raman saçılması gerçekleştirir. Bu yüzden düşük yoğunluklu analit moleküllerden güçlü bir Raman saçılması elde etmek hiç de kolay değildir.

Pürüzlü bir metal yüzeyine damlatılan analit molekülden ölçülen Raman sinyali düz bir yüzeyden elde edilen Raman sinyalinden 10^4 - 10^6 kat daha fazladır. Pürüzlü bir yüzey kullanılarak Raman sinyalinin arttırıldığı olgusunu ilk kez Fleischmann ve arkadaşları fark etti. 1974'te Fleischmann ve arkadaşları, elektrokimyasal olarak pürüzlü hale getirilen Ag elektrot üzerine absorbe edilmiş pyridine molekülünden çok güçlü Raman sinyali elde ettiler [58]. Bu etki ilk önce yüzeyin pürüzlü olması sonucu yüzey alanının artışı ile ilişkilendirildi. Elektrokimyasal olarak aktif hale getirilmiş Ag elektrot üzerine absorbe edilmiş pyridine molekülü için gözlenen Raman sinyali pürüzsüz bir Ag yüzeyinden alınan Raman sinyalinden yaklaşık 10^6 kat daha fazladır. Fakat absorbe olan molekül sayısı pürüzlendirilmiş yüzeyde sadece 10 kat daha fazladır. Bu yüzden deneyler gösterdi ki Raman saçılmasının verimliliği üzerinde yüzeyin etkisi umulandan daha fazladır. Diğer deneysel gözlemlere göre de Raman sinyalindeki bu artış Ag, Au ve Cu gibi belli metallerin yalnızca nanoyapılı (10-100 nm) yüzeylerinde mümkündür. Farklı moleküller için gözlenen bu artışın büyüklüğü de farklıdır.

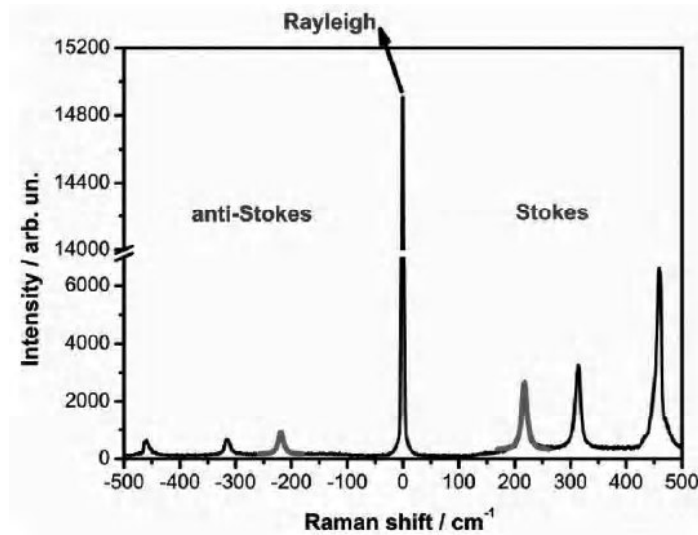
Yüzeyde zenginleştirilmiş Raman spektroskopisi (SERS) olarak adlandırılan bu olgu kimyasal tayin ve biyolojik uygulamalarda analitik bir teknik olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Raman spektroskopisindeki bu sinyal artışından sorumlu iki mekanizma vardır: elektromanyetik mekanizma (EM) ve kimyasal mekanizma (CM). Kimyasal artışın kaynağı, absorbe edilen molekül ve metalik nanoyapı arasındaki yük transferidir ve Raman sinyalini 10-100 kat oranında arttırır. SERS artışına katkı sağlayan temel mekanizma lokalize olmuş yüzey plazmonlarından kaynaklanan elektromanyetik artıştır ve 10^4 - 10^8 arasında bir artışa neden olur. Gelen ışığın elektromanyetik alanı ile metal nanoparçacıklarının yüzey plazmon modlarının etkileşmesi sonucu lokal elektrik alanda bir artış gözlenir. Raman saçılmasının şiddeti bu lokal elektrik alanın dördüncü kuvveti ile orantılıdır. Diğer önemli faktör ise bu artan elektrik alan indüklenmiş bir dipol yaratır ki bu dipol de Raman saçılmasının kaynağıdır. Verilen bir elektromanyetik kaynağın (lazer gibi) elektrik alanı hedef molekülün elektronları ile etkileşir ve elektronik yoğunluğun değişmesine sebep olarak indüklenmiş bir dipol moment kazanmasını sağlar.

$$\vec{P} = \hat{\alpha} \vec{E} \quad (1.5)$$

α , moleküler polarize edilebilirlik tensörü; E, elektrik alan vektörü; P, indüklenmiş dipol moment vektörüdür. İndüklenmiş dipol moment zamanın bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Titreşen bir dipol, elektromanyetik bir radyasyon kaynağıdır ve 3 terimin toplamı ile ifade edilir.

$$\vec{P}(t) = \hat{\alpha} \vec{E}_0 \text{Re} [\exp(-i\omega t)] + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial Q_j} \right) Q_j^0 \vec{E}_0 \{ \text{Re} [\exp(-i(\omega + \omega_j)t)] + \text{Re} [\exp(-i(\omega - \omega_j)t)] \} \quad (1.6)$$

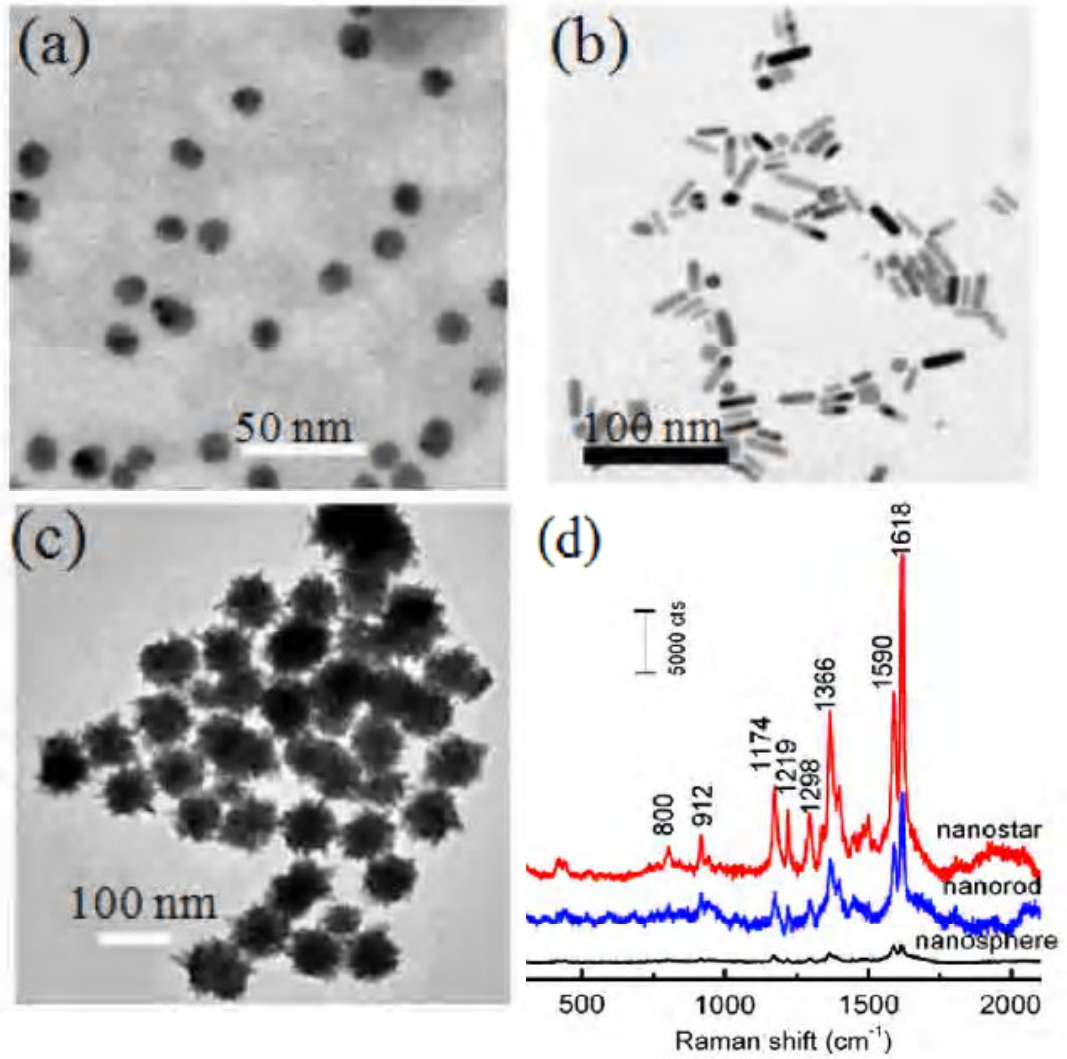
İlk terim elastik olan Rayleigh saçılmasıdır. Burada saçılan ışık gelen radyasyonla aynı frekanstadır. Diğer iki terim inelastik saçılma olan Raman saçılmaları ile ilgilidir. Raman saçılmasının bileşenlerinden biri gelen uyarımdan daha küçük bir frekansa yani enerjiye sahip olan $(\omega - \omega_j)$ Stokes saçılmasıdır. Yüksek frekanslı bileşen $(\omega + \omega_j)$ ise anti-Stokes saçılmasıdır. İnelastik saçılmaların her ikisinde de gelen radyasyon ile saçılan radyasyon arasındaki frekans farkı, parçacığın moleküler titreşim modunun (j) bir titreşim frekansı kadardır. Bu yüzden Raman saçılması moleküllerin parmak izi niteliğindeki titreşimsel bilgisini barındırır.



Şekil 1.7. CCl₄ molekülünün 632 nm dalga boylu lazer ile elde edilen Raman spektrumu. Saçılan ve gelen ışığın frekansı arasındaki fark olarak tanımlanan Raman kayması, dalga sayısı (cm⁻¹) cinsinden verilir. Bu yüzden Raman kaymasının pozitif tarafı Stokes saçılması, negatif tarafı ise anti-Stokes saçılmasıdır. Bu iki saçılma çeşidi arasındaki tek

fark saçılma şiddetleridir (Şekil 1.7). Stokes saçılması şiddeti genellikle titreşimsel taban durumdaki molekül popülasyonu ile ilişkilidir. Titreşimsel uyarılmış durumdaki molekül popülasyonu ise sıcaklığa ve titreşimsel enerji durumları arasındaki farka bağlıdır. Bu yüzden Stokes ve anti-Stokes saçılma şiddetleri arasındaki oran, verilen bir sistemin lokal sıcaklık özelliklerini tayin etmek için kullanılabilir.

Plazmonik nanoyapıların boyut ve şekilleri yüksek performanslı SERS sinyalleri için oldukça önemlidir. Wu ve arkadaşları tarafından Au nanoparçacıkların şekillerinin SERS artışı üzerindeki etkileri incelendi ve sonuçlar gösterdi ki nanoçubuklar nanokürelerden daha yüksek artışa neden olmaktadır. Au nanoyıldızlar ise en güçlü SERS artışına neden olurlar (Şekil 1.8) [59]. Buna sebep olan elektromanyetik alanın bir paratoner gibi keskin kenar ve köşelere yoğunlaşmasıdır. Çekirdek olarak kullanılan Au nanoparçacıklarının etrafındaki Ag kabuk kalınlıklarının değişimine göre 1-Naphthalenethiol analit molekülünden alınan Raman sinyalinin şiddetinde de farklılıklar gözlenmiştir [60].



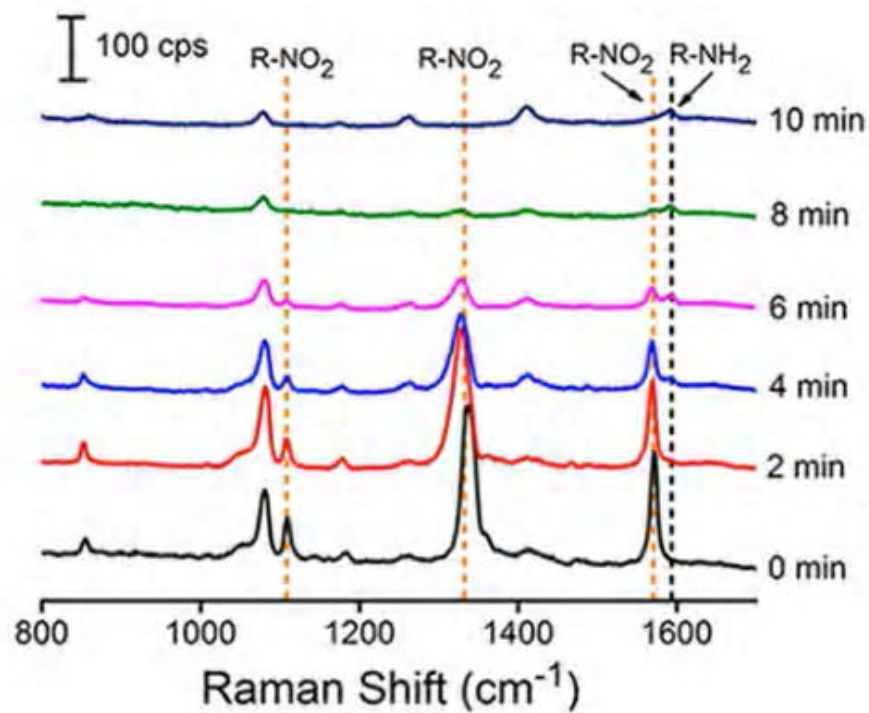
Şekil 1.8. a) Au nanokürelerin, b) Au nanoçubukların ve c) Au nanoyıldızların TEM görüntüleri. d) 532 nm lazer kullanılarak Au nanoparçacık çözeltileri içerisindeki $1,25 \times 10^{-7}$ M'lık Malahit yeşilinin Raman spektrumu.

Raman sinyalinin artmasına neden olan sadece nanoyapıların geometrisi değil aynı zamanda bileşimleri ve birbirine olan mesafeleri de önemlidir. Kim ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada aralarındaki sinerjik etkileşimden dolayı Au@Ag heterojen nanoyapıların rhodamine 6G (R6G) analit molekülünün Raman sinyalinin artışına olan katkısı tek başına Ag veya tek başına Au nanoyapılarından çok daha fazla olduğu net bir şekilde görülmektedir [61]. Ayrıca Au nanoparçacıklarının aralarındaki mesafe değiştirilerek plazmonik özelliklerinin kolaylıkla ayarlanabildiği de rapor edilmiştir [62].

Plazmonik özellikler sayesinde Raman sinyalindeki bu ciddi artış birçok bilim insanı ve araştırmacı için farklı çalışmaların kapısını araladı. Geleneksel analitik yöntemlere

kıyasla daha basit olduğu ve daha hızlı sonuç alındığından özellikle çevresel görüntüleme alanında ciddi ilerlemeler kaydedildi. Elde edilen Au@Ag bimetalik nanoparçacıklar SERS altlığı olarak kullanılarak ağır bir metal olan arseniğin düşük molaritelerinin tayini atık sularda kolaylıkla gerçekleştirildi [63]. Ayrıca thiram ve melamin gibi çevreye zararlı bazı kimyasalların sahada incelenmesi ve değerlendirilmesi için hazırlanan SiO₂@Ag nanoküreleri SERS altlık olarak kullanıldı [64].

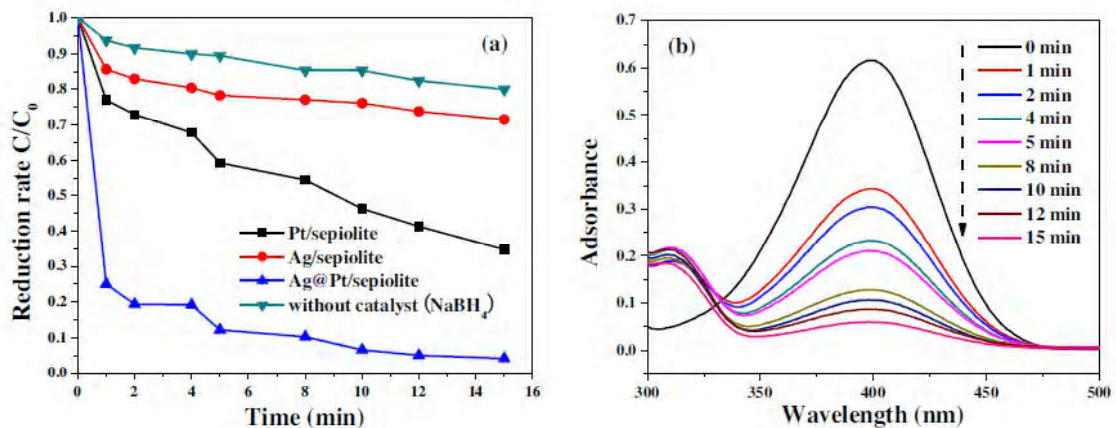
Sağlık alanındaki tanı, tedavi ve görüntüleme işlemleri için de SERS uygulamasından sıklıkla faydalanıldı. Kemoterapi ajanlarının kanser hücreleri üzerindeki etkisini tayin etmek için desenlenmiş Au nanoçiçek yüzeyleri üretilirken [65] canlı hücreler görüntülenerek kanser hücrelerinin tayin edilmesi için Au-Ag nanoçiçek yapıları SERS altlık olarak kullanıldı [66]. Elde edilen SERS altlıkları çeşitli katalitik indirgeme reaksiyonlarının da yerinde ve anında görüntülenmesine imkân sunmaktadır (Şekil 1.9) [67].



Şekil 1.9. Ag@Pd-Ag nanoküpleri tarafından kataliz edilen 4-NTP çözeltisinin 4-ATP çözeltisine indirgenmesi süresinde alınan SERS spektrumu.

1.3.2. Katalitik Uygulamalar

Gıda, tarım, ilaç, kozmetik gibi bir çok sanayi kolunda sıklıkla kullanılan aromatik bileşikler ve zararlı kimyasalların yeraltı ve yer üstü atık sularından temizlenmesi bütün canlı organizmalar için hayati önem taşımaktadır. NaBH_4 gibi zararlı olmayan indirgeyici ajanlar kullanılarak bu moleküllerin zararsız formlarına indirgenmesi termodinamik olarak genellikle mümkündür. Fakat böyle bir dönüşümün herhangi bir katalizör kullanmaksızın gerçekleşmesi için günler hatta aylarca beklemek gerekebilir [68]. Bu indirgenme reaksiyonlarını kinetik olarak hızlandırmak için Pt ve Pd gibi soy metallerinin katalizör olarak görev yaptığı bilinmektedir [69-71]. Plazmonik özellik sergileyen Au, Ag ve Cu gibi metallerle kombine edilerek oluşturulan heterometalik yapıların ise kendini oluşturan monometalik bileşenlerine göre daha yüksek katalitik aktivite sergiledikleri görülmüştür [72, 73]. Bu amaçla Pt ve Pd nanoparçacıklar üzerine Ag indirgenerek oluşturulan bimetalik nanoyapıları sudaki Kongo kırmızısı boyasını indirgemek için kullanılırken [74] sepiolite nanofiberleri ile desteklenen Ag@Pt nanoparçacıkları ise sudaki nitrofenol bileşiklerinin indirgenmesini sağlamıştır (Şekil 1.10) [75]. Bunun yanı sıra Au ve Cu gibi farklı plazmonik metallerin kendi aralarında oluşturmuş oldukları bimetalik yapılarında katalitik reaksiyonlarda oldukça etkili olduğu görülmektedir [76].



Şekil 1.10. a) Nitrofenol bileşiklerinin katalitik indirgenme kinetiğinin farklı katalizörler kullanılarak incelenmesi. b) Sepiolit nanofiberleri üzerindeki Ag@Pt nanoparçacıklarının NaBH_4 aracılığıyla indirgenen nitrofenol bileşiklerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumu.

Sadece bileşimlerinin değil bu nanoyapıların aynı zamanda şekil ve boyutlarının da değiştirilmesiyle katalitik aktivitenin ayarlanabildiği rapor edilmiştir. Au@Ag bimetalik

nanoparçacıkların boyuta göre değişen katalitik özellikleri optimize edilerek katalitik reaksiyonlarda maksimum verim elde edilmeye çalışılmıştır [77].



2. BÖLÜM

YÖNTEM ve MATERYAL

2.1. Deneyisel Çalışmalar

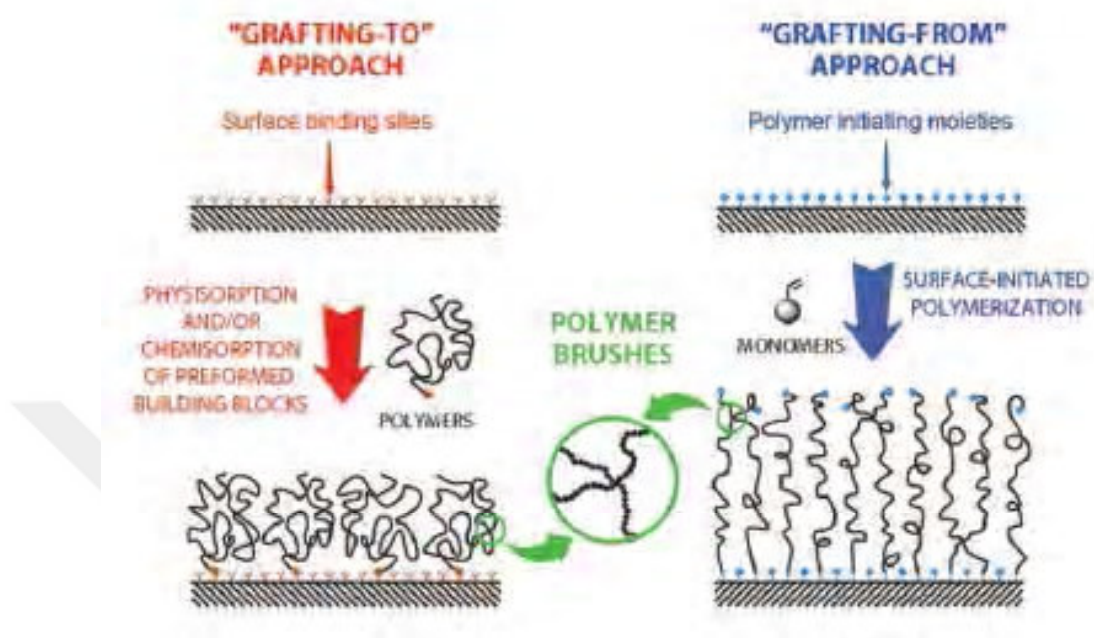
2.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Çalışma kapsamında kullanılan %99,5 saflıktaki gümüş nitrat (AgNO_3), %99 saflıktaki hidrokinon ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$; HQ), %99 saflıktaki N, N-Dimetilformamid ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$; DMF), %98 saflıktaki sodyum borhidrür (NaBH_4), ağırlıkça %25 setiltrimetilamonyum klorid çözeltisi ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_3$; CTAC), tamoksifen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), rodamine 6G ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$; R6G), metilen turuncusu ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$; MO) ve metilen mavisi ($\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$; MB) Sigma-Aldrich'ten temin edildi. L (+) askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$; AA), Carl Roth firmasından; bakır (2) asetat monohidrat ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$; Cu Ac.) ise Merck firmasından satın alındı. 35 kg/mol ağırlığındaki OH uç fonksiyonlu poli(etilen glikol) (PEG-OH) ve 20,5 kg/mol ağırlığındaki OH uç fonksiyonlu poli(2-vinil piridin) (P2VP-OH) ise Polymer Source Inc. firmasından satın alınmıştır. Kullanılan Si levhalar Wafer World Ins. firmasından sağlandı. Sitrat ile stabilize edilmiş Au nanoparçacıkları Ted Pella'dan ve Pt nanoparçacıkları NanoComposix firmasından tedarik edildi. Bütün sulu çözeltiler saf su kullanılarak hazırlandı. Kurutma işlemi için ise saf azot gazı kullanıldı.

2.1.2. Polimer Fırçaların Hazırlanması

Bir ucu serbest bir şekilde diğer ucu ile ise belli bir yüzeye kovalent bağlarla bağlı ve aşılama yoğunluklarına bağlı olarak aralarındaki sterik itmeler sonucu bağlı oldukları yüzeye dik bir şekilde konumlanmış polimer zincirlerine polimer fırçalar denir. Eğer polimer fırçaları, yüzeye sabitlenmiş başlatıcılar varlığında ortama eklenen monomerlerin bir katalizör aracılığıyla polimerizasyonu sonucu oluşuyorsa bu yönteme “yüzeyden aşılama yöntemi” denir. Fakat önceden hazırlanmış uygun reaktif uç fonksiyonlu polimer zincirlerinin uygun bir alttaş yüzeyi üzerine eklenmesi sonucu

polimer zincirlerinin alttaş yüzeyine kovalent olarak bağlanmasına ise “yüzeye aşılama yöntemi” denir (Şekil 2.1) [78].



Şekil 2.1. Polimer fırçaların oluşumunun şematik gösterimi.

Nanoparçacıklar ile polimer fırçalar arasındaki etkileşim, polimerin molekül ağırlığı ve polimer zincirinin uzunluğuna bağlılık sergilediğinden dolayı bu çalışma süresince bu değişkenleri daha kolay kontrol altına alabildiğimiz yüzeye aşılama yöntemi kullanıldı.

Polimer fırçaların yüzey üzerine aşılama için temel olarak izlenmesi gereken dört tane işlem basamağı var. İlk basamak, polimer fırçaların aşılama yüzeyinin temizlenmesi ve temizlenen bu yüzeyi hazırlanmış olan polimer çözeltisi ile kaplamaktır. Sonrasında ise kondensasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için uygun bir ortamda alttaş yüzeyinin ısıtılması ve artık polimer zincirlerinin yüzeyden uzaklaştırılması için yüzeyin yıkanmasıdır. Bu işlem basamakları sırasında kullanılan polimerin molekül ağırlığı, hazırlanan polimer çözeltisinin yüzdeliği, ısıtılan ortam, ısıtma süresi ve sıcaklığı nanoparçacıkların polimer fırçalara tutunma yoğunluğunu değiştiren etkenlerdir [48]. Önceki çalışmalarda edinilen tecrübeler ışığında bu değişkenler için elde edilen optimize koşullar kullanılarak polimer fırçalar oluşturulmuş ve nanoparçacıklar sabitlenmiştir.

2.1.2.1. PEG Fırçaların Hazırlanması

Öncelikle kullanacağımız $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 'lik silisyum alttaş veya cam yüzeyinin temizlenmesi ve aynı zamanda yüzeydeki silanol gruplarının aktif hale getirilmesi için katı altlıklar UV-ozon içerisinde yaklaşık 20 dakika bekletilir. Hidroksil uç gruplu polimer zincirlerin yüzeye aşılması sırasında meydana gelen kondensasyon reaksiyonu için katı alttaş yüzeyi üzerindeki aktif silanol gruplarının sayısı oldukça önemlidir.

İkinci basamak olarak 35 kg/mol ağırlığındaki PEG-OH polimer zincirleri kullanılarak %6'lık PEG-OH içeren su çözeltisi hazırlandı. Temizlenmiş olan alttaş yüzeyi üzerine hazırlanmış olan PEG-OH çözeltisi döndürerek kaplama yöntemi ile 3000 rpm'de homojen bir şekilde kaplandı.

Alttaş yüzeyi üzerine kaplanan polimer zincirlerinin kimyasal bağlarla alttaş yüzeyine bağlanarak polimer fırçaları oluşturmaları için ısıtma işlemi oldukça önemlidir. Alttaş yüzeyleri argon gazı ortamında bir glove box içerisindeki ısıtıcı aracılığıyla 180°C 'de 5 dk ısıtıldı. Alttaş yüzeyindeki silanol grupları ile polimer zincirlerinin hidroksil uç grupları arasında gerçekleşen kondensasyon reaksiyonu sonucu PEG fırçalar oluşmaktadır.

Son adım olarak yüzeye tutunmamış olan artık polimer zincirlerini ortamdan uzaklaştırmak için yıkama işlemi gerçekleştirilir. Saf su içerisine daldırılan PEG fırçalar ile muamele edilmiş alttaş yüzeyleri ultrasonik içerisinde 3 kez 3'er dk yıkanarak artık polimer zincirleri uzaklaştırıldı. Azot gazı ile kurutulan alttaş yüzeylerinde PEG fırça kalınlıkları nanoparçacıkların ekimi için oldukça önemlidir. Elipsometre aracılığıyla ölçülen fırça kalınlıklarının yaklaşık olarak 10-12 nm olduğu görülmüştür. Nanoparçacıkların ekimi için ideal fırça kalınlığına sahip PEG fırçalarla muamele edilmiş alttaş yüzeyleri hazır hale getirilmiştir.

2.1.2.2. P2VP Fırçaların Hazırlanması

P2VP fırçaları ile muamele edilen $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 'lik silisyum ve cam alttaş yüzeyleri öncelikle UV ozon aracılığıyla yaklaşık 20 dk boyunca temizlenmelidir. Bu işlem sadece yüzeyin temizlenmesi için değil aynı zamanda yüzeydeki silanol gruplarının da aktif hale getirilmesi ve sayılarının arttırılması için gereklidir.

Molekül ağırlıkları 20,5 kg/mol olan P2VP-OH zincirleri %3'lük DMF çözeltisi içerisinde çözüldü ve temizlenmiş olan alttaş yüzeyi üzerine 3000 rpm'de 3 dk

döndürerek kaplandı. Polimer zincirlerinin kovalent bağlarla alttaş yüzeyine bağlanarak polimer fırçaları oluşturması için kaplanan yüzey 180 °C’de 5 dk boyunca argon gazı ortamında ısıtıldı.

Yüzeye tutunarak polimer fırça oluşturmamayan artık polimer zincirlerinin ise ortamdaki uzaklaştırılması için ise alttaş yüzeyleri ultrasonik içerisinde 3 kez 3’er dk DMF ile yıkandı. Yıkama sonrası azot gazı ile kurutulan alttaş yüzeylerindeki polimer fırça kalınlıkları yaklaşık olarak 5-6 nm olarak ölçüldü. P2VP fırçalar ile muamele edilen alttaş yüzeyleri ise nanoparçacık ekimine hazır hale getirildi.

2.1.3. Nanoparçacıkların Sabitleştirilmesi

Kolloidal nanoparçacıkların sistem içerisindeki aglomerasyon sorununun üstesinden gelebilmek ve parçacıkların konumsal kontrollerini sağlayabilmek için polimer fırçalardan sıklıkla faydalanılmıştır [79]. Nanoparçacıklar ile polimer fırçalar arasındaki etkileşim polimer fırçanın yapısına, uzunluğuna ve yoğunluğuna bağlı olarak değişim gösterdiği kadar nanoparçacığın cinsine ve boyutuna bağlı olarak da değişir. Önceki çalışmalarda sitrat ile stabilize edilmiş Au nanoparçacıklarını organize edebilmek için PEG fırçalarının başarılı bir şekilde kullanıldığı görülmektedir. Bu çalışmaya göre polimerin molekül ağırlığı arttıkça nanoparçacıkların bağlanma yoğunluğu da artmaktadır. Ayrıca nanoparçacığın boyutu azaldıkça daha yoğun bir şekilde polimer fırça üzerine bağlandığı da rapor edilmiştir [80]. PEG fırçalar ile Au nanoparçacıklar arasındaki etkileşimin nasıl gerçekleştiği henüz tam olarak bilinmese de yapılan çalışmalara göre PEG fırçalarının Au nanoparçacık etrafındaki sitrat moleküllerini uzaklaştırarak Au nanoparçacıkları ile direkt olarak etkileşime girdiği savunulmaktadır [81]. Bu yüzden herhangi bir nanoparçacığın polimer fırçalar üzerine sabitleştirilmesi için polimerin türü oldukça önemlidir. Ag ve Pt nanoparçacıklarının PEG fırçalara değil de P2VP fırçalara bağlandığı yapılmış olan önceki çalışmalarda görülmüştür [82].

Eldeki bu verilerden yola çıkarak hazırlamış olduğumuz PEG fırça ile fonksiyonelleştirilen yüzeyler üzerine 50 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ olacak şekilde su içerisinde sitratla stabilize edilmiş ticari olarak satın alınan tek dağılımlı farklı boyutlardaki (10 nm, 20 nm, 30 nm, 40 nm, 50 nm, 80 nm çapındaki) kolloidal Au nanoparçacık çözeltisi damlatıldı. Sonrasında ise çözeltideki suyun buharlaşarak uçmaması ve dolayısıyla nanoparçacıkların istenmeyen bir şekilde aglomera olmaması için nemli bir ortamda üzeri kapatılarak 1 saat boyunca bekletildi. Bu sürenin sonunda PEG fırçalara bağlanamayan

Au nanoparçacıklarını ortamdan uzaklaştırmak için alttaş yüzeyi saf su içerisinde 2 dk sonike edildi ve azot gazı ile kurutuldu.

Benzer şekilde bir ucu ile alttaş yüzeyine bağlanmış P2VP fırçaların bulunduğu alttaş yüzeyi üzerine $50 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ olacak ticari olarak satın alınmış sitratla stabilize edilmiş tek dağılımlı 30 nm çapındaki Pt nanoparçacıkları damlatıldı ve 3 saat boyunca nemli bir ortamda üzeri kapatılarak bekletildi. P2VP fırçalara bağlanamayan artık Pt nanoparçacıklarını uzaklaştırmak için ise 2 dk saf su içerisinde sonike edildi ve son olarak da azot gazı ile kurutularak bir sonraki adım için hazır hale getirildi.

2.1.4. Metalik Nanoyapıların Büyütülmesi

Metalik nanoyapıların katı bir altlık üzerinde üretilmesi için çok farklı litografi teknikleri ve biriktirme yöntemleri kullanılmaktadır [83]. Kompleks teçhizat ve uzman ekip gerektiren bu yöntemler hem maliyet hem de zaman açısından çok da verimli değildir. Nanoparçacıkların üretimi için boyut ve şekil kontrolü sağlayabilen çekirdek aracılığıyla büyütme yöntemi genellikle kolloidal sistemler için kullanılmış olsa da bu yöntem aracılığıyla herhangi bir katı altlıktaki çekirdeklerin üzerinde de farklı metalik nanoyapıların büyütülmesinde hiçbir engel yoktur. Bu çalışmada polimer fırçalar üzerine sabitleştirilen nanoparçacıklar, çekirdek olarak kullanılarak metal tuzu ve indirgeyici bir ajan varlığında çekirdek aracılığıyla büyütme yöntemi ile metalik nanoyapılar elde edilmiştir.

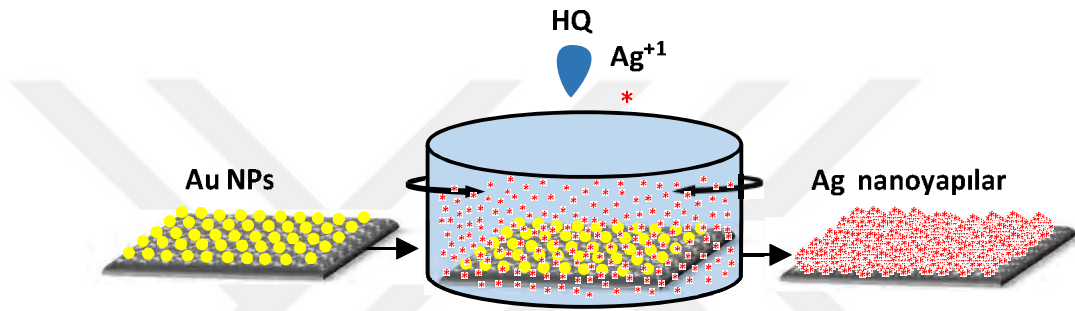
2.1.4.1. Ag Nanoyapıların Büyütülmesi

2.1.4.1.1. Homojen Yüzeyler Üzerinde Ag Nanoyapılarının Büyütülmesi

Seçici bir indirgeyici ajan olarak görev yapan ve sadece ortamda var olan çekirdekler üzerinde büyümenin gerçekleşmesini sağlayan HQ [84], Ag nanoyapılarının hem Au nanoparçacıkları hem de Pt nanoparçacıkları üzerinde büyütülmesinde önemli rol oynadı.

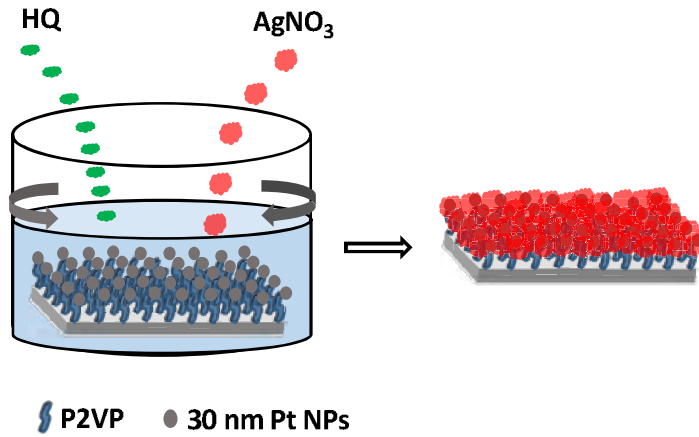
10, 30 ve 50 nm çapındaki Au nanoparçacıklarının sabitleştirildiği alttaş yüzeyleri indirgeyici ajan olarak HQ, ve metal tuzu olarak AgNO_3 kullanılarak hazırlanan büyüme çözeltisi içerisine daldırılarak Ag nanoyapılarının Au çekirdekleri üzerindeki büyümesi gözlemlendi. 0,2 mM HQ içeren 50 mL'lik büyüme çözeltisi içerisine 0,05 mM; 0,1 mM ve 0,2 mM oranlarında AgNO_3 eklenerek 4 saat boyunca karanlık bir ortamda çalkalayıcı içerisinde çalkalandı ve Ag büyümesi için gerekli optimum AgNO_3 oranı 0,1 mM olarak belirlendi. Sonrasında 0,1 mM AgNO_3 içeren 50 mL'lik büyüme çözeltisi içerisine 0,1

mM; 0,2 mM ve 0,4 mM oranlarında HQ eklenerek Ag büyümesi üzerindeki etkisi incelendi. Belirlenen ideal oranlarda hazırlanan büyüme çözeltisi içerisine daldırılan Au nanoparçacıkları, farklı sürelerde çalkalanarak büyüme mekanizması açıklanmaya çalışıldı. Ayrıca Au nanoparçacıkların boyutlarının büyüme mekanizması üzerindeki etkisini incelemek için optimize edilen büyüme çözeltisi hazırlanarak 10 nm, 30 nm ve 50 nm çapındaki Au çekirdekleri içeren alttaş yüzeyleri çözelti içerisinde 4 saat boyunca çalkalandı (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Au nanoparçacıkları üzerinde Ag nanoyapılarının büyütülmesinin şematik gösterimi.

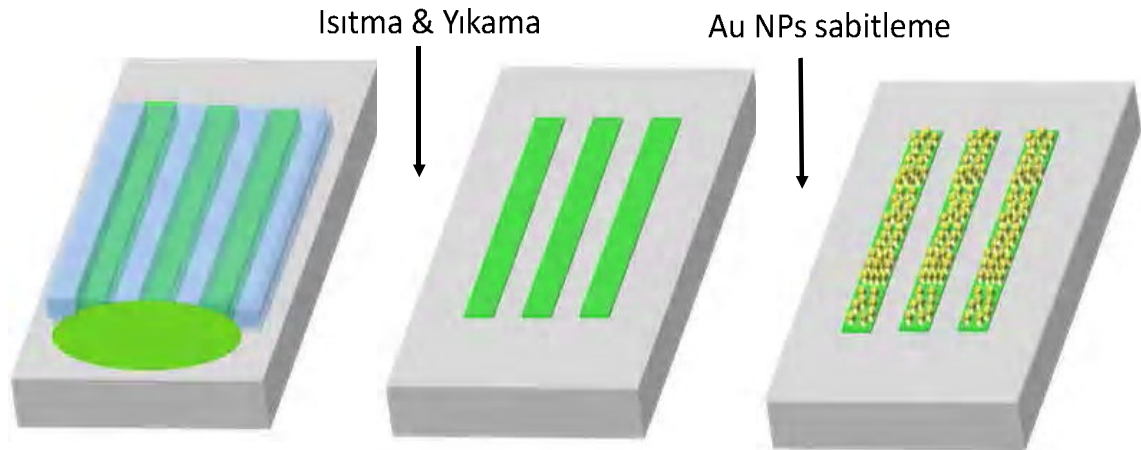
30 nm çapındaki Pt nanoparçacıklarının sabitleştirildiği alttaş yüzeyi (0,2:0,4); (0,1:0,4); (0,2:0,6) ve (0,4:0,4) mM oranlarında (AgNO₃:HQ) içeren 50 mL'lik büyüme çözeltisi içerisine daldırıldı ve 1 gün boyunca karanlık bir ortamda çalkalandı. 0,2:0,4 mM oranının Ag nanoyapıların büyümesi için ideal olduğu gözlemlendikten sonra büyüme mekanizması üzerinde sürenin etkisi görmek adına aynı büyüme çözeltisi içerisine daldırılarak 1 saat, 4 saat, 24 saat ve 48 saat boyunca karanlıkta çalkalandı (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Pt nanoparçacıkları üzerinde Ag nanoyapılarının büyütülmesinin şematik gösterimi.

2.1.4.1.2. Desenlenmiş Yüzeyler Üzerinde Ag Nanoyapılarının Büyütülmesi

Ag nanoyapıların desenlenmesi için kullanılan polidimetilsiloksan (PDMS) kalıplar, fotolitografi yöntemi ile elde edildi. PDMS kalıplar 65°C’de 2 saat kürlendikten sonra yeni temizlenmiş silikon yüzeyi üzerine yerleştirildi. Kalıptaki kanalların açık olan uçları %1’lik metanol ile hazırlanan PEG çözeltisi ile kapiler etki sayesinde dolduruldu. Metanolün kurumamasından sonra PDMS kalıp kaldırıldı ve PEG fırçaların oluşması için desenlenmiş yüzey 120°C’de 5 dk ısıtıldı. Sonrasında Au nanoparçacıkların desenlenmiş PEG fırçalar üzerine sabitlenmesi için 10 nm çapındaki Au nanoparçacıkları altlık üzerine damlatıldı ve 1 saat beklendikten sonra saf su ile ultrasonikte 3 kez 3’er dk yıkandı (Şekil 2.4). Azot gazı ile kurutularak üzerinde Ag nanoyapılarının büyütülmesi için hazır hale getirildi.

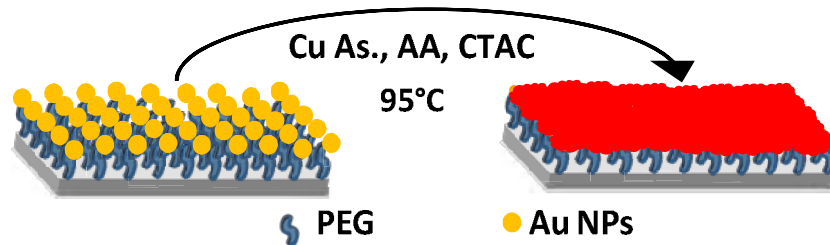


Şekil 2.4. PDMS kalıplar üzerinde PEG fırçaların oluşturulması ve Au nanoparçacıklarının sabitleştirilmesinin şematik gösterimi.

10 nm çapındaki Au nanoparçacıklarının sabitleştirildiği alttaş yüzeyleri 0,2 mM HQ içeren 50 mL'lik büyüme çözeltisi içerisine 0,1 mM AgNO_3 eklenerek 4 saat boyunca karanlık bir ortamda çalkalayıcı içerisinde çalkalandı ve Ag nanoyapılarının büyümesi sağlandı. Saf su ile yıkandıktan sonra azot gazı ile kurutulan yüzey SERS uygulamaları için hazır hale getirildi.

2.1.4.2. Cu Nanoyapıların Büyütülmesi

Cu nanoyapılarının Au nanoparçacıklar üzerinde büyümesi için indirgeyici ajan olarak AA, metal tuzu olarak Cu Ac. ve yüzey aktif madde olarak ise %25'lik CTAC çözeltisi kullanılmıştır. Öncelikle 3 mL saf su içerisine 50 mg CTAC çözeltisi, 20 mg Cu Ac. ve 40 mg AA eklenerek oluşturulan büyüme çözeltisine 10, 20, 40 ve 80 nm çapındaki Au nanoparçacıklarının ekilmiş olduğu altlıklar daldırılarak 75°C 'de 1,5 saat çalkalandı. Bu oranlarda hazırlanan büyüme çözeltisi içerisindeki Cu nanoyapılarının oluşumu üzerindeki sıcaklık etkisini görebilmek için reaksiyon 25, 50, 75 ve 95°C sıcaklıklarda gerçekleştirildi (Şekil 2.4). Cu nanoyapıların oluşumunu etkileyen deneysel değişkenler optimize edilerek ideal Cu nanoyapıların büyüme koşulları belirlendi.



Şekil 2.5. Au nanoparçacıkları üzerinde Cu nanoyapılarının büyüülmesinin şematik gösterimi.

2.1.5. SERS ölçümleri

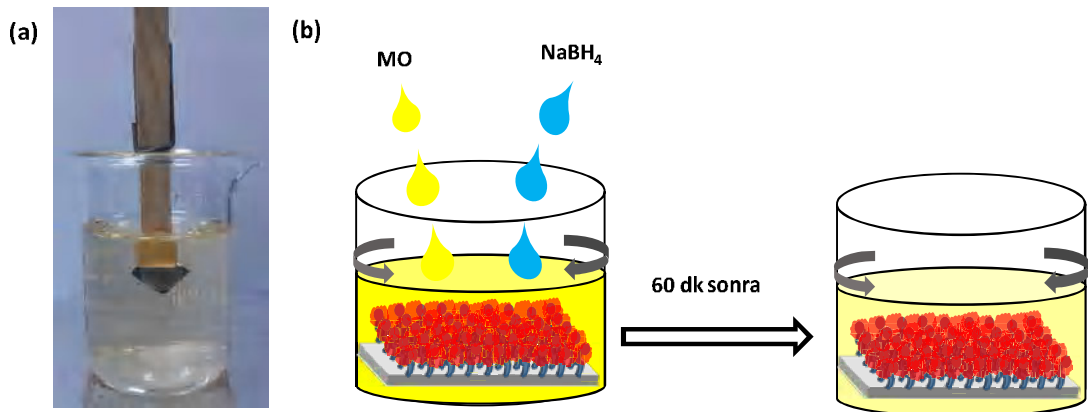
R6G ve MB boyları, plazmonik nanoyapıların SERS aktivitelerini tayin edebilmek için analit molekül olarak sıklıkla kullanılmaktadır [85, 86]. Au nanoparçacıkları üzerinde büyütilen Ag nanoyapılarının SERS aktivitesini tayin edebilmek için her iki analit molekül de kullanıldı. Öncelikle etanol içerisinde $100\ \mu\text{M}$ 'lık R6G çözeltisi hazırlandı ve 10 katı oranında seyreltilerek kullanıldı. MB çözeltisi için ise 1 mM'lık sulu çözeltisi hazırlanarak kullanım öncesinde 10 katı oranında seyreltilti. SERS altlık olarak elde edilen Cu nanoyapıların yüzeyi hidrofobik özellik sergilediğinden aktivitesini tayin

etmek için R6G sulu çözeltisi hazırlandı. Uygulamaya yönelik bir tayin yapabilmek adına ise kanser tedavisinde kullanılan tamoxifen ilacının 1 mM'lık ethanol çözeltisi hazırlandı ve optimize edilen SERS aktif altlık üzerine 4 μ L kadar damlatılarak tayini gerçekleştirildi.

SERS uygulamaları için elde edilen altlıklar üzerine istenilen konsantrasyonda 2 μ L'lık analit çözeltisi damlatıldı ve kuruması için bekletildi. Sonrasında ise Raman ölçümleri gerçekleştirildi.

2.1.6. Katalitik İndirgenme Reaksiyonları

Pt nanoparçacıkları üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarının katalitik aktivitelerinin tayin edilebilmesi için model reaksiyon olarak MO boyasının sulu çözeltisinin NaBH_4 varlığında bir katalizör ile indirgenmesi seçildi. Öncelikle 80 mL'lik bir cam beher içerisine 10^{-5} M'lık 35 mL MO çözeltisi eklendi. $1 \times 1 \text{ cm}^2$ boyutundaki alan üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarının bulunduğu altlık ise MO çözeltisi içerisine daldırılarak boya molekülleri ve katalitik yüzey arasındaki etkileşimin tam olarak gerçekleşmesi için 30 dk oda sıcaklığında çalkalandı. İndirgenme reaksiyonunun başlaması için ortama yeni hazırlanmış 25 mL'lik 0.033 M NaBH_4 çözeltisi eklenerek karıştırmaya devam edildi (Şekil 2.5). Farklı zaman aralıklarında reaksiyon çözeltisi içerinden yaklaşık 2 mL kadar pipetle çekilerek kuvars küvetler aracılığıyla UV-Vis spektrometresinde absorpsiyonu ölçüldü. Bu işlem MO boya molekülünün katalitik indirgenmesi tamamlanıncaya kadar devam etti.



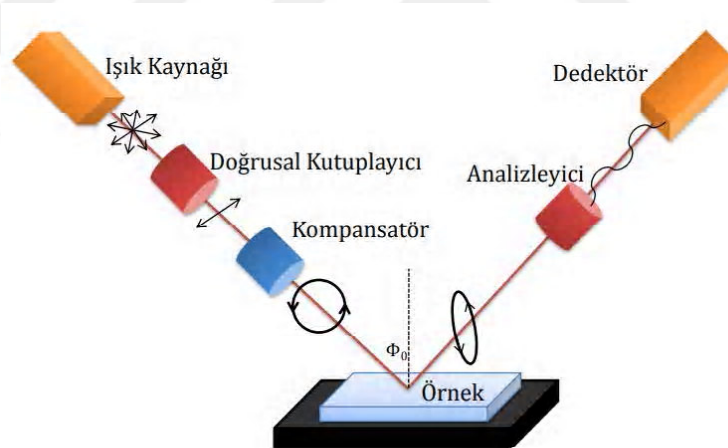
Şekil 2.6. a) Katalitik indirgenme reaksiyonun deney düzeneği. b) MO boyasının Ag nanoyapılar aracılığı ile katalitik olarak indirgenmesinin şematik gösterimi.

2.2. Karakterizasyon Yöntemleri

2.2.1. Kullanılan Cihaz ve Yöntemler

2.2.1.1. Elipsometre

Polimer fırçaların kalınlığı, üzerinde sabitleştirmek istediğimiz nanoparçacıkların ve dolayısıyla büyütmeyi hedeflediğimiz nanoyapıların yoğunluklarını etkilemektedir. Bu nedenle polimer fırça kalınlıklarının tayin edilmesi yapmış olduğumuz çalışma için oldukça önemlidir. Polimer fırça kalınlıklarını ölçmek için yaygın olarak elipsometre kullanılır. Film yüzeyine zarar vermeyen ve anlık olarak sonuçların görüntülenebildiği bu yöntemde lazer ışığı yüzey üzerine gönderilir ve ışık ile yüzeyin etkileşimi sonucu ışığın kutuplaşma polarizasyonu değişir. Yüzeyin kırılma indisi bilindiği takdirde film kalınlığı hesaplanabilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.7. Elipsometrenin bileşimlerinin şematik gösterimi.

Elipsometre ölçümleri için 0,1 Angstrom hassasiyetinde ölçüm yapabilen Gaertner marka Stokes LSE-USB model cihaz kullanılmıştır (Şekil 2.7). 70°'lik açı ile polimer fırça yüzeyine gönderilen 632,8 nm dalga boylu 1 mm çapındaki lazer demetinin yüzey tarafından yansıtılması sonucunda kutuplaşma polarizasyonundaki değişim ölçülerek polimer fırça kalınlığı yazılım tarafından hesaplanmıştır.



Şekil 2.8. Gaertner marka Stokes LSE-USB model elipsometre cihazı

2.2.1.2. Su temas açısı ölçer

Islanabilirliğin SERS aktivitesi üzerinde etkili olduğu bilinmektedir [87]. SERS altlık olarak kullanılan Au nanoparçacıkları üzerinde farklı sıcaklıklarda büyütülen Cu nanoyapılarının temas açılarının ölçümü Attension marka Theta Lite model cihaz ile gerçekleştirildi (Şekil 2.8). Burada 2 μ L hacimli su damlası yüzey üzerine damlatıldı ve monokromatik bir LED ışık kaynağı aracılığıyla yüzeyin statik temas açısı ölçüldü.



Şekil 2.9. Attension marka Theta Lite model su temas açısı ölçüm cihazı.

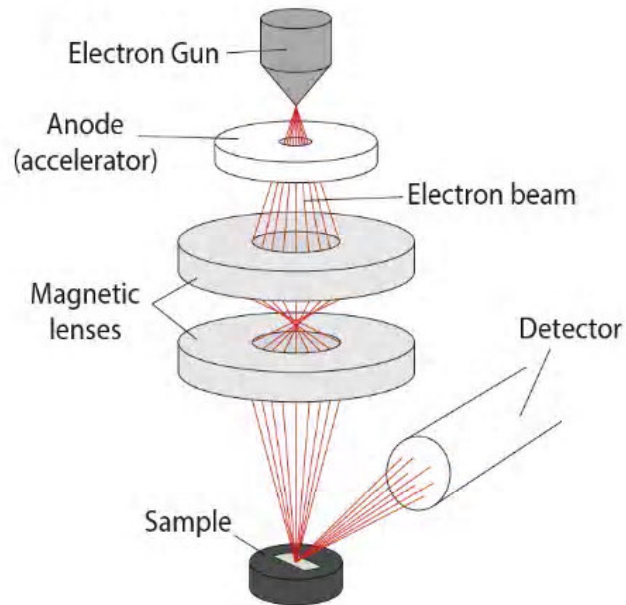
2.2.1.3. Taramalı Elektron Mikroskobu

Polimer fırça yüzeyleri üzerinde sabitleştirilen nanoparçacıkların ve nanoparçacıklar üzerinde büyütülen metalik nanoyapıların varlığı ve yoğunluğu hakkında fikir sahibi olabilmemizi sağlayan en temel ve güvenilir karakterizasyon aracı taramalı elektron mikroskobudur (SEM). SEM, elde etmiş olduğumuz yüzeyleri nano boyutta inceleyerek morfolojilerini görüntüleyebilmemizi sağlar. Ayrıca SEM'e takılı olan enerji dağılımlı X-Işını spektrometresi (EDX) aracılığıyla büyütmüş olduğumuz nanoyapıların elementsel analizleri niceliksel ve niteliksel olarak gerçekleştirilebilmektedir. Çalışmada kullanmış olduğumuz ZEISS marka EVO LS10 model (Şekil 2.9) elektron mikroskobundaki LaB₆ elektron kaynağına 25 keV gibi yüksek voltajlarda gerilim uygulandı ve serbest hale gelen elektron demeti kolon boyunca manyetik lensler ile hizalanarak yüksek vakum altında numune yüzeyine düşürüldü (Şekil 2.10). Numune yüzeyinden saçılan ikincil elektronların dedektör aracılığı ile toplanmasıyla yüzeyin morfolojik görüntüsü elde edildi.



Şekil 2.10. ZEISS marka EVO LS10 model taramalı elektron mikroskobu.

Metalik nanoyapıların bileşimlerinin niceliksel ve niteliksel analizlerinin yanı sıra elementsel haritalamaları da elektron mikroskobuna takılı olan Bruker marka EDX dedektörü ile elde edildi. Bu sayede yüzeyde büyütülmüş olan metalik nanoyapıların bileşimleri ve kütlece yüzdelikleri hakkında doğru bir yargıya varıldı.



Şekil 2.11. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi.

2.2.1.4. X-Işını Difraktometresi

Katıların kristal yapısını incelemek için en çok kullanılan karakterizasyon tekniği X-Işını kırınımıdır. X-Işını kırınım (XRD) yöntemi, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-Işınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal faz için bu kırınım desenleri nitel olarak o kristali tanımlar. Yüksek enerjili X-Işınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılmaya uğrarlar. X-Işını kırınım yöntemi numuneyi tahrip etmeden analiz yapılmasını sağlar. Hem toz örnekler hem de ince film örnekleri için uygun bir analiz tekniğidir. Bu çalışmada Cu K α radyasyon kaynağına sahip PANalytical Empyrean marka difraktometre kullanıldı (Şekil 2.11). XRD analizleri sonucu nanoparçacıklar üzerinde büyütülen Ag ve Cu nanoyapılarının kristal yapı özellikleri tayin edildi.



Şekil 2.12. PANalytical Empyrean marka X-Işını difraktometresi.

2.2.1.5. UV-Vis Absorpsiyon Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektrometresi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten sonraki azalmasının ölçülmesi prensibine dayanır. Işık şiddetinin azalması örnek tarafından ışığın absorplandığı anlamına gelir. Referans hücre ve örnek hücresinden geçerek detektöre gelen ışık demetlerinin şiddetleri arasındaki fark ekranda

absorpsiyon bandı olarak görülür. Farklı moleküller farklı dalga boylarında ışığı absorplarlar ve bu da molekülün karakteristik yapısı ile alakalıdır. Bu çalışmada Perkin-Elmer Lambda 25 UV-Vis spektrometresi kullanılmış (Şekil 2.12) ve 250-700 nm dalga boyu aralığında çalışılmıştır. Üretilen Ag ve Cu nanoyapıların absorpsiyon bandına bakabilmek için örnekler cam üzerinde büyütülmüştür.



Şekil 2.13. Perkin-Elmer Lambda 25 UV-Vis spektrometresi.

2.2.1.6. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

X-Işını fotoelektron spektrometresi (XPS), katı malzemelerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek amacıyla kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir. Bu teknikte vakum ortamında numune üzerine monokromatik bir X-Işını gönderilerek uyarılması sağlanır. Hızlandırılmış bir X-Işını demeti örnekteki atomların çekirdeğe yakın elektronlarının kopmasına neden olur. Bu kopan fotoelektronların enerjisi her bir atom için karakteristiktir. Örnek yüzeyinden saçılan elektronların kinetik enerjileri bir spektrometre aracılığıyla ölçülerek örnek hakkında nitel ve nicel analizler yapılır. XPS ile hem katı yüzeylerdeki filmlerin kimyasal bileşimlerinin yüzdelik dağılımları hem de örnekteki elektronların bağlanma enerjileri ve kimyasal kayma değerleri elde edilir. Bu çalışmada Pt nanoparçacıkları ve üzerinde büyütülmüş olan Ag nanoyapılarının XPS analizleri Specs-Flex marka XRm50 M (UXC1000) model XPS cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.13).



Şekil 2.14. Specs-Flex marka XRm50 M (UXC1000) model XPS cihazı.

2.2.1.7. Raman Spektroskopisi

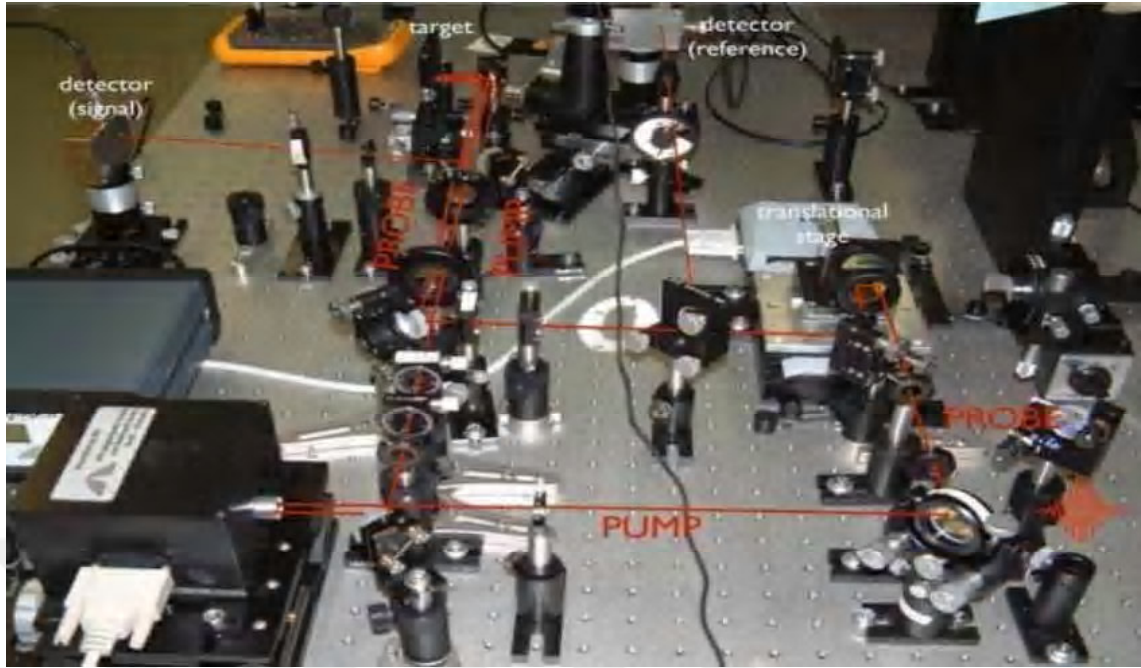
Monokromatik bir ışın demeti şeklinde güçlü bir lazer kaynağı ile aydınlatılan numune yüzeyindeki moleküllerin ışın ile etkileşimleri sonucu absorpsiyon gerçekleşmiyor ise saçılma gözlenir. Bu saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi gelen ışığın enerjisine eşit olur ve buna Rayleigh saçılması denir. Saçılan ışığın çok az bir kısmı ise elastik olmayan bir saçılma yapar ve buna da Raman saçılması denir. Bir molekülün foton ile etkileşime girerek Raman saçılması yapabilmesi için fotonun elektrik alanı tarafından geçici bir dipol momentinin oluşması gerekir. Raman saçılması sonucu saçılan ışığın enerjisi moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında parmak izi niteliğinde bilgi verir. Tahribatsız bir analiz yöntemi olan Raman spektrometresi, inorganik, organik veya biyolojik numune türleri için kalitatif ve kantitatif analiz imkanı sunar. Bu çalışmada elde edilen Ag ve Cu nanoyapılı yüzeyler çeşitli analit molekülleri tayini için SERS aktif yüzey olarak görev yapmıştır. Bunun için çalışma boyunca hem 532 nm dalga boylu hem de 785 nm dalga boylu lazer kaynağı kullanılmıştır. Ölçümler WITec Alpha M+ ve Delta Nu Examiner Raman spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.14). 532 nm dalga boylu lazer kaynağı ile yapılan ölçümlerde 0,5 mW gücündeki lazer demeti 50x objektif kullanılarak numune yüzeyine odaklanmıştır. 785 nm dalga boylu lazer için ise 150 mW gücündeki demet 20x objektif ile örnek üzerine gönderilmiştir.



Şekil 2.15. WITec Alpha M+ Raman spektrometresi.

2.2.1.8. Çok Hızlı Pump-Probe Spektroskopi

Malzemenin lazer kaynağı ile etkileşimi sonucu ps veya fs zaman mertebelerinde malzemede ortaya çıkan optiksel tepkilerin zamana bağlı olarak ölçülmesini sağlar. Bu sayede elektronik geçişlerde titreşimsel hareketlerin gerçek zamanlı takibi ve fononların gözlenmesi gerçekleştirilebilir. Bu ölçüm için bir tane Ti:safir lazer yükseltici, bir tane 45 fs puls aralıklı optiksel parametrik yükseltici sistem ve 1 kHz tekrarlama oranı kullanıldı (Spectra Physics, Spitfire Pro XP, TOPAS). Ag büyüme süresinin üretilen SERS altlıkların plazmonik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için ticari bir pump-probe spektroskopi düzeneği kullanıldı (Spectra Physics, Helios) (Şekil 2.15). Pump dalga boyu, Ag ve Au'nun plazmon bantlarını uyarmak için sırasıyla 400 ve 550 nm olarak seçildi.



Şekil 2.16. Çok hızlı pump-probe spektroskopi düzeneği.

2.2.2. Deneysel Hesaplamalar

2.2.2.1. SERS Aktivitesinin Belirlenmesi

Gelen elektromanyetik alan ile plazmonik rezonans oluşması halinde yüzeydeki nanoyapıların özellikle de keskin köşe ve kenarları etrafında lokal elektrik alan artışları meydana gelir. Bu alan artışı plazmonik nanoyapının bileşimi ve geometrisi ile yakından ilişkilidir. Hazırlanmış olan SERS altlığın performansını belirleyebilmek, niceliksel bir değer tayin edip yapılmış diğer çalışmalar ile kıyaslayabilmek için artış faktörü (EF) hesabı yapılmaktadır.

$$EF = \frac{I_{SERS}}{I_{RS}} \times \frac{N_{RS}}{N_{SERS}} \quad (2.1)$$

Burada I_{SERS} ve I_{RS} , belirli bir titreşim modu için gözlenen SERS ve Raman şiddetidir. N_{SERS} ve N_{RS} ise SERS ve Raman deneylerinde lazer demeti tarafından aydınlatılan spot alanındaki analit molekül sayısıdır. Raman deneylerini yapabilmek için Si alttaş yüzeyi üzerine belirli konsantrasyonlarda analit molekülleri damlatıldı ve aynı deneysel parametreler kullanılarak Raman ölçümleri yapıldı.

Bazı SERS çalışmalarında ise hesaplamaların kompleks olması veya elde edilen nanoyapının üzerindeki molekül sayısının belirlenmesindeki güçlük gibi nedenlerden dolayı analitik artış faktörü hesaplanarak değerlendirme bu nicelik üzerinden

yapılabilmektedir [88]. Bu iki hesaplana arasındaki tek fark ise analit molekülün molekül sayısı yerine, konsantrasyon değerlerinin dikkate alınmasıdır. Buna göre analitik artış faktörü (AEF);

$$EF = \frac{I_{SERS}}{I_{RS}} \times \frac{C_{RS}}{C_{SERS}} \quad (2.2)$$

Burada C_{RS} ve C_{SERS} sırasıyla referans altlık üzerine damlatılan analit molekülün ve SERS aktif altlık üzerine damlatılan analit molekülün konsantrasyonudur.

2.2.2.2. Katalitik Aktivitenin Belirlenmesi

Katalitik indirgenme reaksiyonlarda reaksiyon kinetiğini değerlendirmek ve katalizörün aktivitesini tayin edebilmek için analit molekülün bozunum yüzdesi hesaplanmalıdır.

$$\% \text{ Bozunum} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (2.3)$$

Burada A_0 analit molekülün belirli bir dalga boyundaki başlangıç absorbans değeridir. A_t ise t zaman sonra aynı dalga boyunda ölçülen absorbans miktarıdır. Böylece t zaman sonra analit malzemenin yüzde kaç oranında bozunduğu tespit edilir. Katalitik çalışmalarda kontrol deneylerini yaparken deney sistemi içerisine katalizör eklenmeden aynı deney şartlarında yalnızca analit molekül ile NaBH_4 bir araya getirilerek UV-Vis ölçümleri alınmıştır.

Organik boya moleküllerinin bozunum oranı genellikle Langmuir-Hinshelwood kinetik denkleminde türetilerek hesaplanan birinci dereceden kinetik sabitleri (k) kullanılarak ifade edilir [89]. Burada reaksiyon oranı Denklem 2.4 ile hesaplanır.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -k_{app}t \quad (2.4)$$

Burada C_0 ve C_t reaksiyon başlangıcındaki ve t anındaki MO konsantrasyonu iken A_0 ve A_t ise reaksiyon başlangıcındaki ve t anındaki MO'nun absorpsiyon değeridir.

3. BÖLÜM

BULGULAR ve TARTIŞMA

Çekirdek aracılığıyla büyütme yöntemi, metalik nanoyapıların elde edilmesi için kullanılan basit, etkili ve çok yönlü bir tekniktir. Bu çalışmada hem Ag nanoyapıları hem de Cu nanoyapıları polimer fırçalar üzerine sabitleştirilen nanoparçacıklar çekirdek olarak kullanılarak yerinde büyütülmüştür.

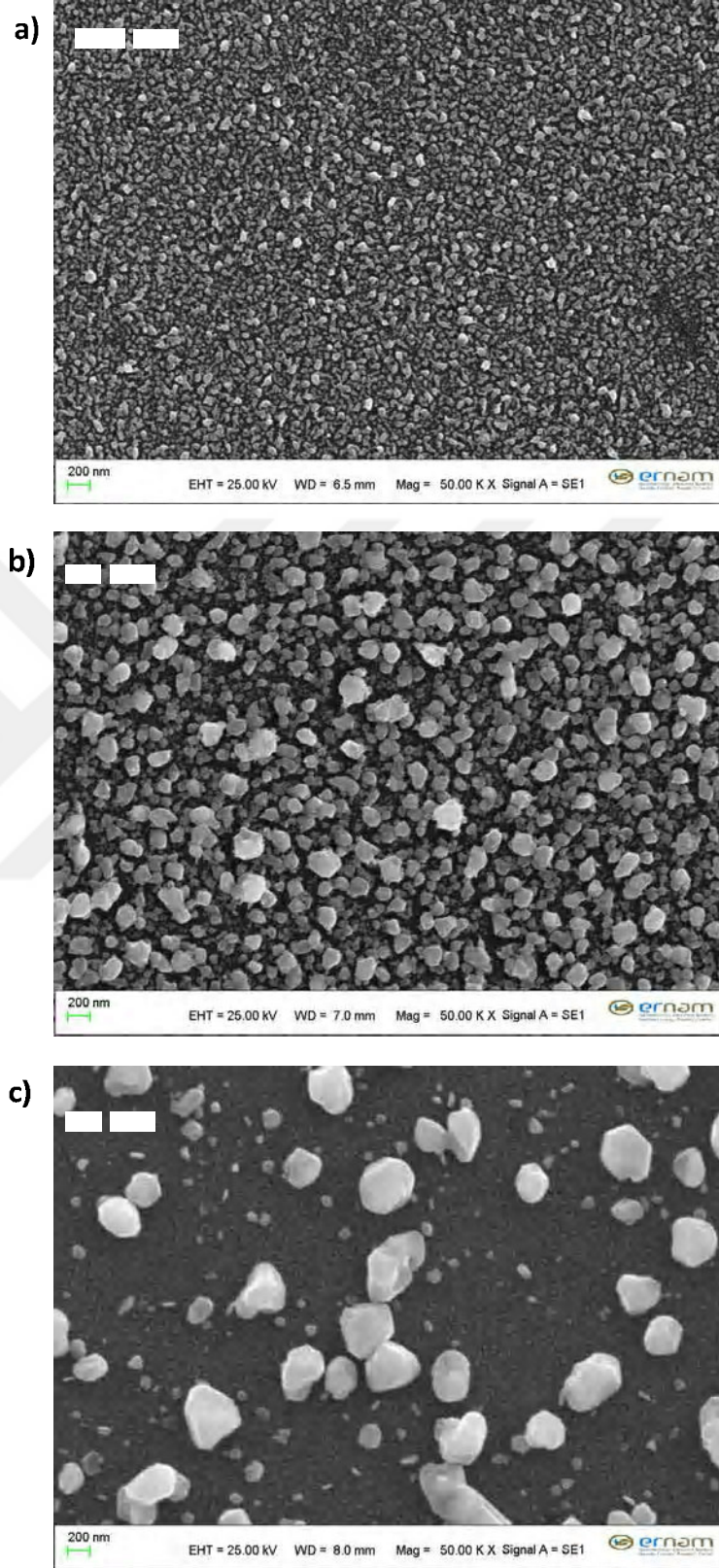
3.1. Ag Nanoyapıların Büyütülmesi, Yapısal Karakterizasyonu ve Uygulamaları

3.1.1. Au Nanoparçacıkları Üzerinde Büyütülen Ag Nanoyapılar

Hidroksil uç gruplarına sahip PEG zincirlerinin bir uçlarından silikon ve cam altlıklara kondensasyon reaksiyonu aracılığıyla aşılması sonucu oluşan PEG fırçaları, sitrat ile stabilize edilmiş farklı çaplardaki Au nanoparçacıkların sabitleştirilmesi için bir platform olarak kullanıldı. Ag nanoyapılarının büyütülmesi için sadece var olan çekirdekler üzerine metal iyonlarının birikmesini sağlayan seçici bir indirgeyici ajan olan HQ kullanıldı. Au nanoparçacıkları üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarının yüzey morfolojileri, kristal yapıları, optiksel özellikleri karakterize edildikten sonra SERS aktif altlık olarak R6G ve MB çözeltilerinin düşük molaritelerdeki tayini için kullanıldı.

3.1.1.1. Yapısal Karakterizasyonu

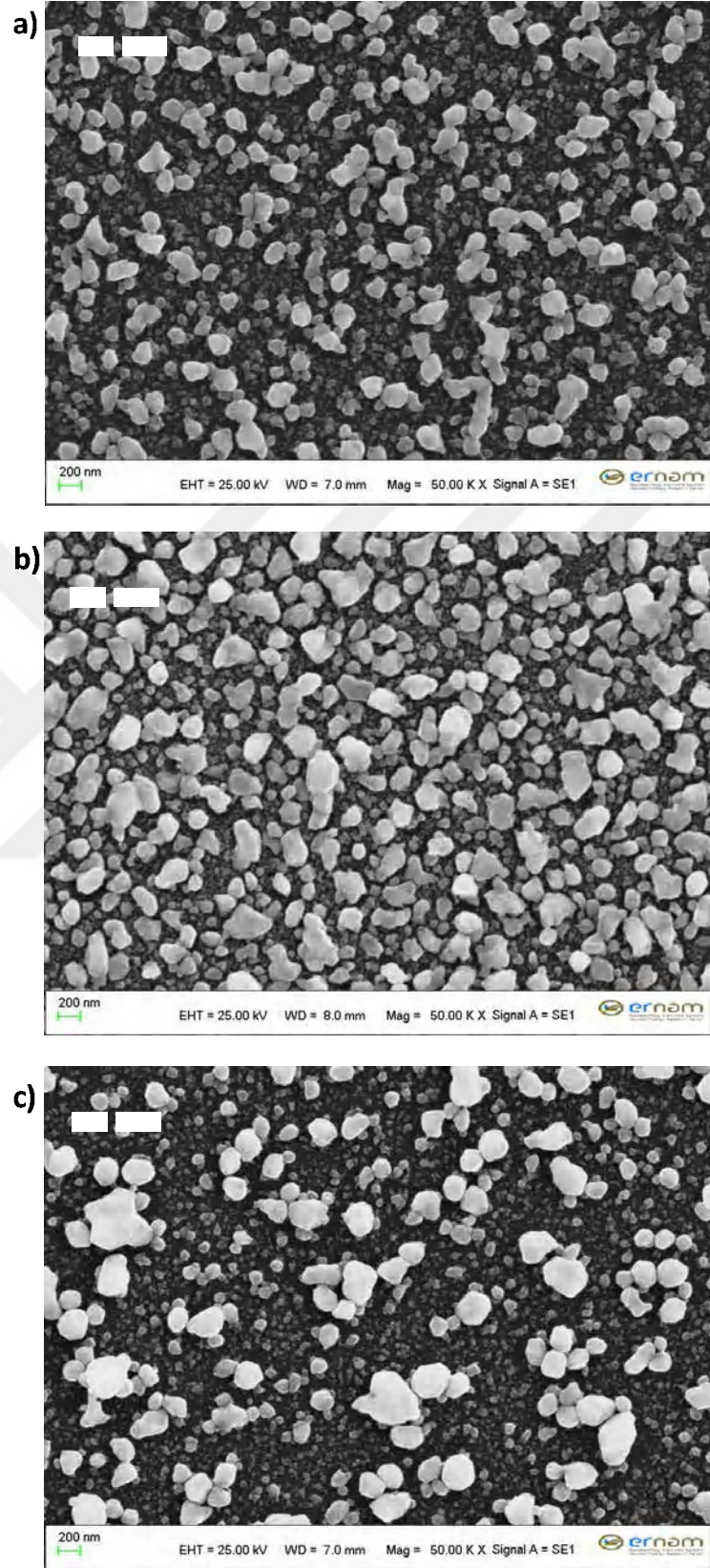
Öncelikle hem indirgeyici ajan olan HQ'un hem de metal tuzu konsantrasyonunun Ag nanoyapılarının büyümesi üzerindeki etkisini inceleyebilmek için farklı oranlarda HQ ve AgNO₃ içeren toplamda 50 mL'lik saf sudan oluşan büyüme çözeltileri hazırlandı. Bunun için 0,2 mM HQ içeren çözelti içerisine 0,05; 0,1 ve 0,2 mM AgNO₃ eklenerek farklı oranlarda büyüme çözeltileri hazırlandı. 10 nm çapındaki Au nanoparçacıkların sabitlendiği altlıklar büyüme çözeltilerine daldırılarak 4 saat boyunca karanlık bir ortamda oda sıcaklığında çalkalandı. Sonrasında saf su ile yıkayıp azot gazı ile kurutulan yüzeyler elektron mikroskobu aracılığıyla görüntülendi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. 0,2 mM HQ ve a) 0,05 mM, b) 0,1 mM, c) 0,2 mM AgNO_3 içeren 50 mL'lik büyüme çözeltisi içerisinde elde edilen Ag nanoyapılarının SEM görüntüsü.

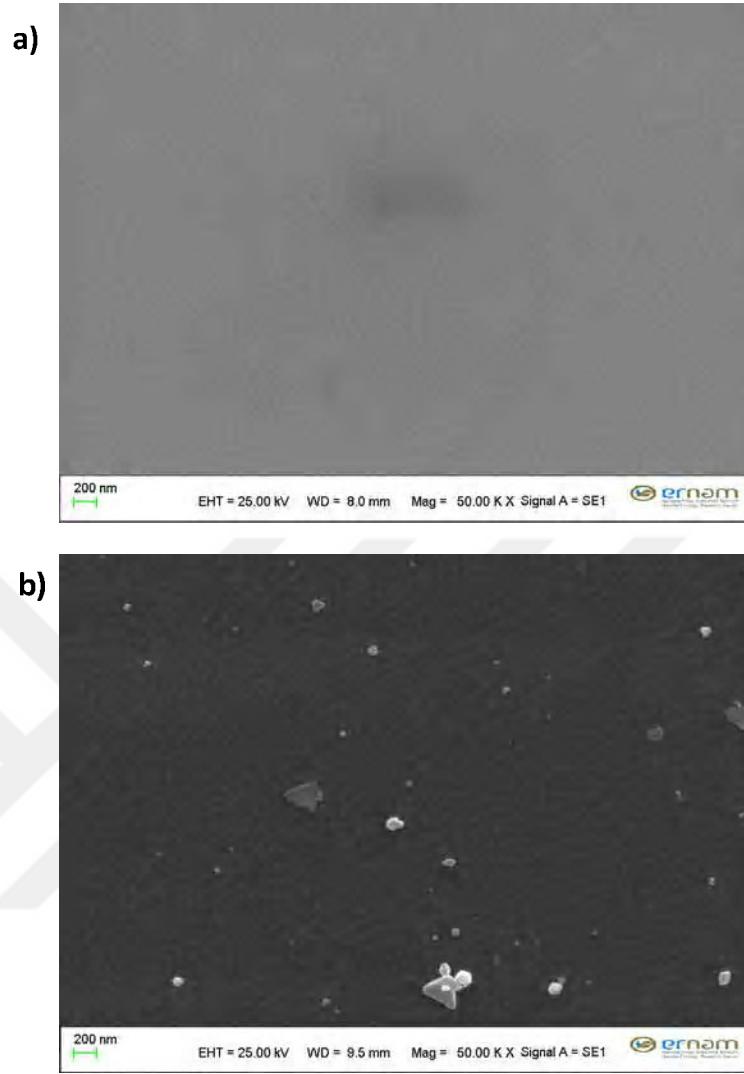
Şekil 3.1’de de görüldüğü gibi büyüme çözeltisi içerisindeki AgNO_3 oranı Ag nanoyapılarının büyümesi üzerinde oldukça etkilidir. Her üç koşulda da Ag nanoyapılarının büyüdüğü gözlenmiştir. Metal tuzu oranını 0,05 mM olarak aldığımızda 0,1 mM AgNO_3 içeren çözeltiye kıyasla metal iyonlarının daha az olmasından kaynaklı Ag nanoyapılarının çok daha küçük olduğunu görmekteyiz. AgNO_3 konsantrasyonunu 0,2 mM olarak arttırdığımızda ise Ag nanoyapılarının yüzey üzerinde homojen bir şekilde değil de yer yer daha büyük hacimli olarak oluştuğunu görmekteyiz. SEM resimlerine göre Ag nanoyapılarının büyümesi için ideal metal tuzu oranı 0,1 mM olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki deneylerde Ag büyümeleri için bu oran kullanılmıştır.

İndirgeyici ajan olan HQ oranının da büyüme mekanizması üzerindeki etkisini inceleyebilmek için 0,1 mM AgNO_3 içeren 50 mL’lik çözelti hacmi içerisinde 0,1 mM; 0,2 mM ve 0,4 mM HQ eklenerek aynı deneysel şartlarda Ag nanoyapılarının büyümesi incelenmiştir (Şekil 3.2). İndirgeyici ajan oranının düşük tutulması halinde Ag nanoyapılarının yeterince büyümediği, 0,4 mM oranında arttırıldığında ise homojen olmayan daha iri yapılar halinde büyüdüğü görülmektedir. 0,2 mM oranında HQ eklenince ise Ag nanoyapıların tüm yüzey üzerinde neredeyse homojen bir büyüme göstererek keskin köşe ve kenarlar içeren bir morfolojiye sahip olduğu görüldü. Bu yüzden bundan sonraki çalışmalarda Au nanoparçacıkları üzerinde büyütülen Ag nanoyapıları için ideal büyüme çözeltisi 0,1 mM AgNO_3 ve 0,2 mM HQ içerecek şekilde belirlendi.



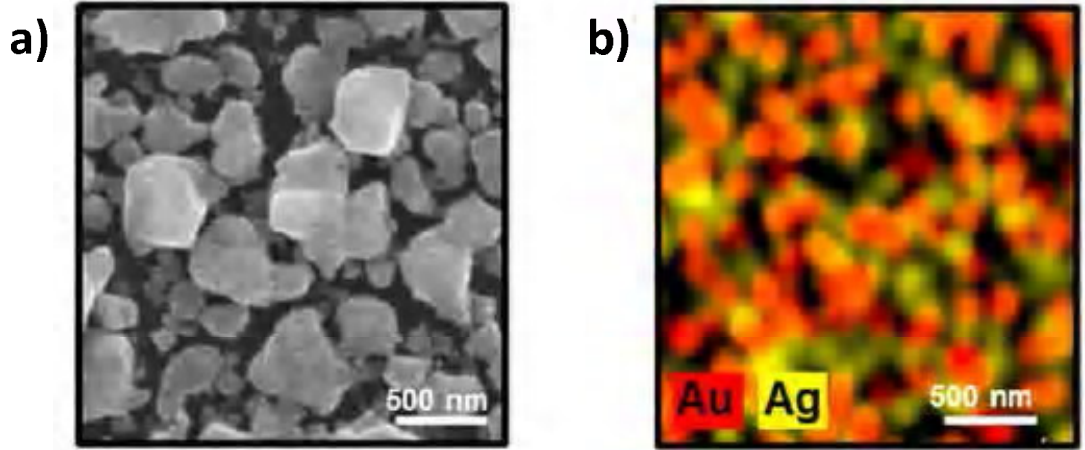
Şekil 3.2. 0,1 mM AgNO_3 ve a) 0,1 mM, b) 0,2 mM, c) 0,4 mM HQ içeren 50 mL'lik büyüme çözeltisi içerisinde elde edilen Ag nanoyapılarının SEM görüntüsü.

Çekirdek aracılığıyla büyütme yönteminde Ag nanoyapılarının büyüebilmesi için PEG fırçalar üzerine Au nanoparçacıklarını sabitleştirerek işe başlamaktayız. Varsayımımıza göre Au nanoparçacıklar HQ aracılığıyla Ag^{+1} iyonlarının indirgenebilmesi için aktif bir yüzey olarak davranmakta ve Ag nanoyapılarının büyümesine imkân sağlamaktadır. Buna göre Au nanoparçacıklarının bulunmadığı bir altlık üzerinde Ag nanoyapılarının büyümesi beklenmez. Bu varsayımı ispatlayabilmek için sadece silisyum yüzey ve PEG fırçalar ile fonksiyonelleştirilmiş silisyum yüzey, optimize edilen büyüme çözeltisi içerisine daldırılarak 4 saat boyunca karanlık bir ortamda çalkalandı. Saf su ile yıkayıp azot gazı ile kurutulan yüzeyden alınan SEM görüntülerine göre Au nanoparçacıkları olmaksızın ne silisyum yüzey üzerinde ne de PEG fırçalar ile muamele edilmiş yüzey üzerinde Ag nanoyapılarının büyümesi gerçekleşmedi (Şekil 3.3). Bu sonuçlar varsayımımızda haklı olduğumuzu ve Au nanoparçacıklarının Ag nanoyapılarının büyümesi için ne kadar önemli olduğunu göstermektedir.



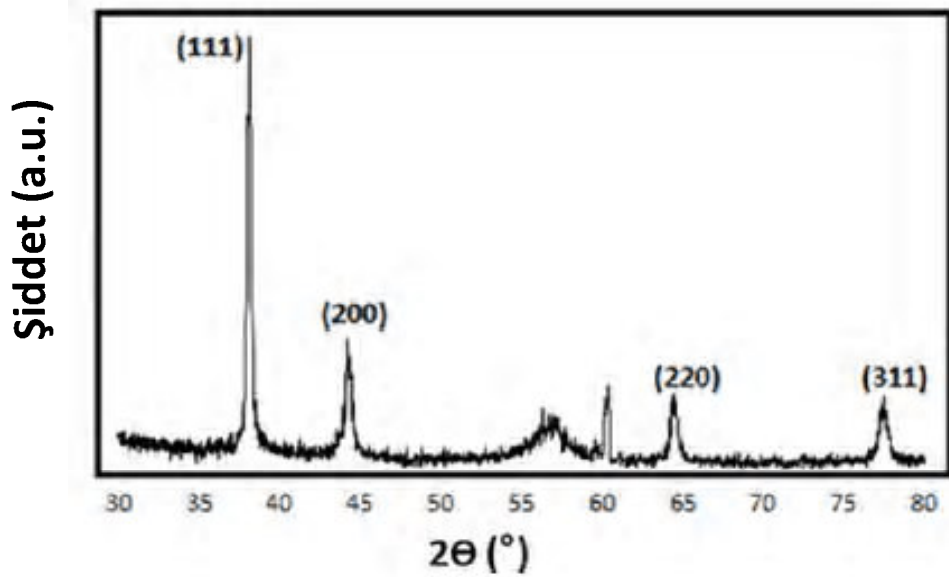
Şekil 3.3. 50 mL'lik 0,1 AgNO_3 ve 0,2 mM HQ içeren büyüme çözeltisi içerisine daldırılan a) silisyum yüzey ve b) PEG fırçalar ile muamele edilmiş silisyum yüzey üzerindeki Ag nanoyapılarının büyümesinin SEM görüntüleri.

Au nanoparçacıkları üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarından elde edilen elementsel analizlerine göre altlık yüzeyi üzerindeki her iki metalin varlığı teyit edilmekte ve Ag nanoyapılarının homojen bir şekilde Au çekirdekleri üzerine biriktiği görülmektedir (Şekil 3.4).



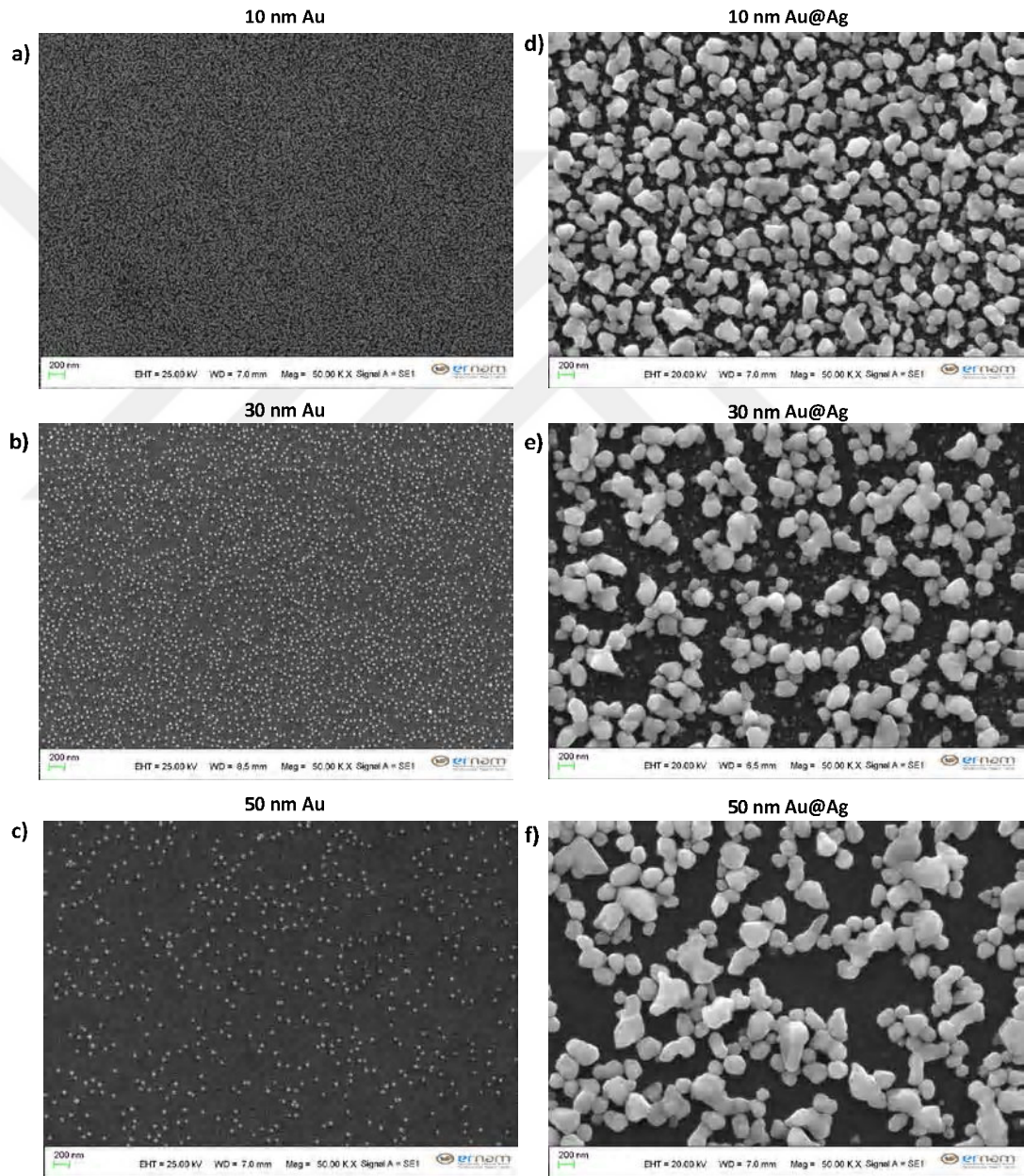
Şekil 3.4. 10 nm çapında Au çekirdekleri üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarının a) SEM görüntüsü ve b) elementsel haritası.

Ag nanoyapılarının bulunduğu altlık üzerinden elde edilen XRD desenine göre $38,18^\circ$; $44,25^\circ$; $64,72^\circ$ ve $77,40^\circ$ 'lik 2θ açılarına karşılık gelen (111), (200), (220) ve (311) düzlemleri yüzey merkezli kübik kristal (fcc) yapılı Ag'ye aittir (JCPDS 089-3722) (Şekil 3.5) [90]. Düşük enerjili olduğundan dolayı da Ag nanoyapıları büyüme esnasında (111) düzlemini tercih etmiştir [91].



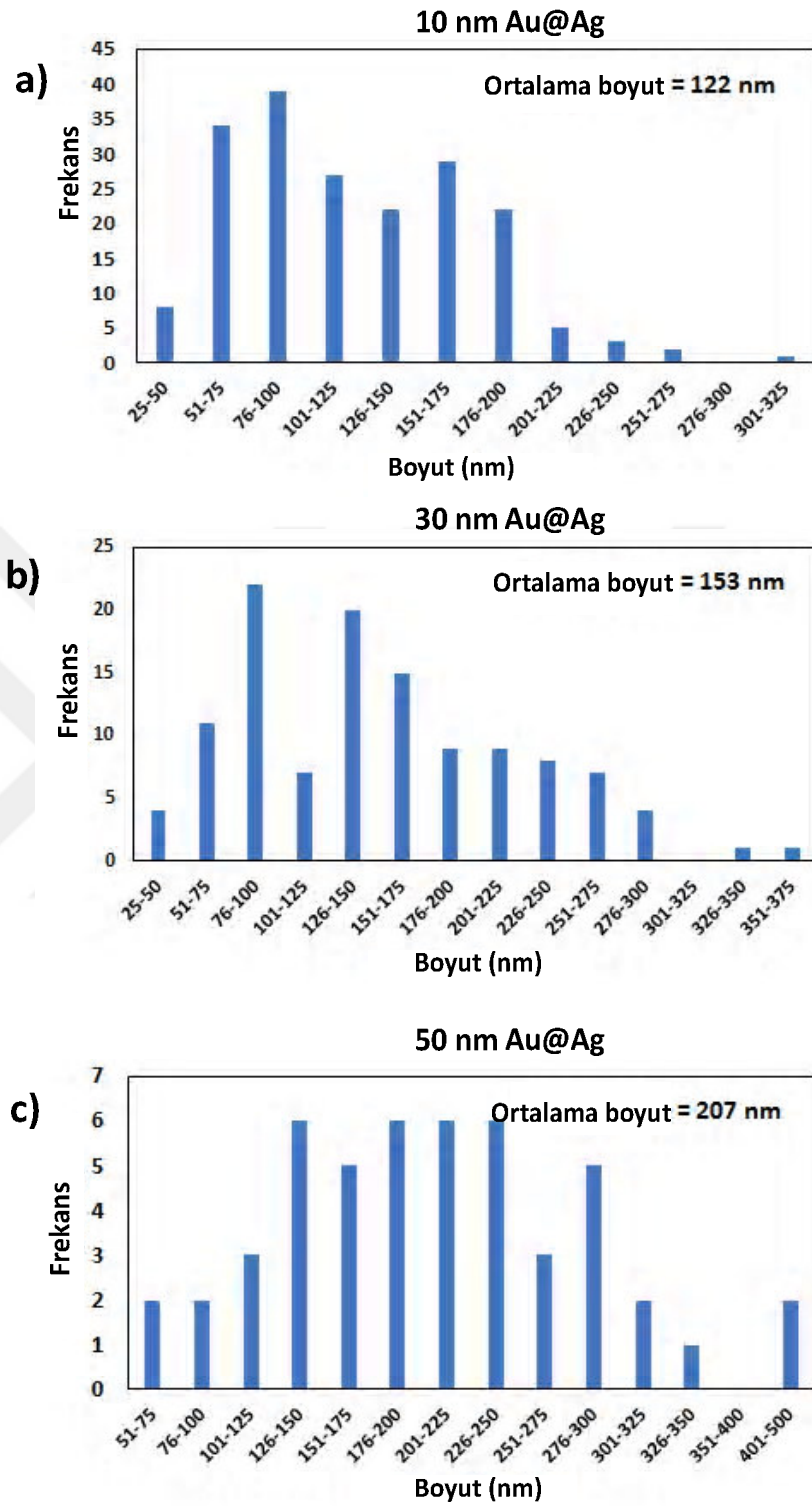
Şekil 3.5. 10 nm çapında Au nanoparçacıkları üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarından elde edilen XRD deseni.

Çekirdek boyutunun büyüme mekanizması üzerindeki etkisinin incelenebilmesi için 10 nm çapında Au nanoparçacıklarının yanı sıra 30 nm ve 50 nm çaplarındaki Au nanoparçacıklarının sabitleştirildiği altlıklar hazırlandı. Şekil 3.6.a, b ve c’de görüldüğü gibi nanoparçacıkların çapı arttıkça PEG fırçalar üzerine tutunma yoğunlukları azalmaktadır.



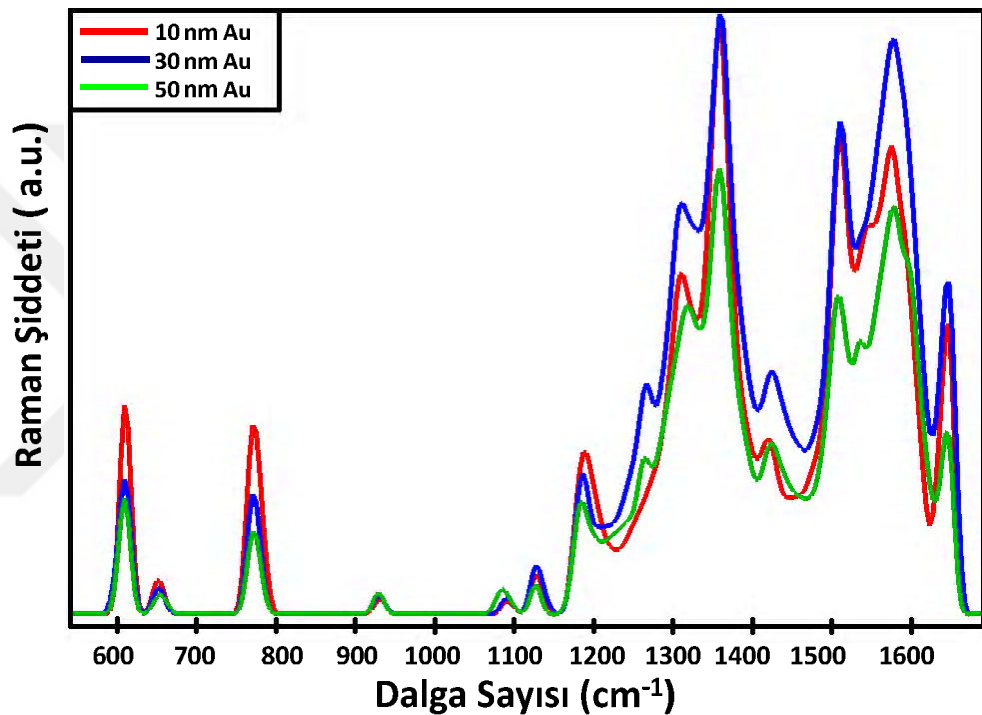
Şekil 3.6. PEG fırçalar üzerine sabitleştirilen a) 10 nm, b) 30 nm ve c) 50 nm çapında Au nanoparçacıklarının, d) 10 nm Au, e) 30 nm Au ve f) 50 nm çapında Au nanoparçacıkları üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarının SEM görüntüleri.

Üç farklı çekirdek boyutu için de 0,1 mM AgNO_3 ve 0,2 mM HQ içeren 50 mL'lik büyüme çözeltisi hazırlandı ve nanoparçacıkların sabitleştirildiği altlık çözelti içerisine daldırılarak 4 saat boyunca karanlık bir ortamda çalkalandı. 4 saat sonunda çözelti içerisinden çıkarılan altlıklar saf su ile yıkanarak azot gazı ile kurutuldu ve farklı boyutlardaki çekirdekler üzerinde büyüyen Ag nanoyapıları elektron mikroskobu ile görüntüledi. PEG fırçalar üzerindeki tutunma yoğunlukları ile paralel olarak Ag nanoyapılarının büyüme yoğunlukları da farklılık göstermektedir. En yoğun şekilde PEG fırçalara bağlanan 10 nm çapındaki Au çekirdekleri üzerinde neredeyse bütün yüzey üzerinde ortalama 122 nm boyutunda Ag nanoyapıları oluştu (Şekil 3.6.d; 3.7.a). 30 nm çapındaki Au çekirdekleri üzerinde ise ortalama boyutu 153 nm olan Ag nanoyapıları daha seyrek bir şekilde birikti (Şekil 3.6.e; 3.7.b). Bağlanma yoğunluğu en düşük olan 50 nm çapındaki Au çekirdekleri üzerinde oluşan ortalama boyutu 207 nm olan Ag nanoyapıları ise zemindeki çekirdek yoğunluğuna paralel bir şekilde büyüme gösterdi (Şekil 3.6.f; 3.7.c).



Şekil 3.7. a) 10 nm Au, b) 30 nm Au ve c) 50 nm çapında Au çekirdekleri üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarının 3 μm^2 ’lik bir alanı dikkate alınarak ImageJ programı kullanılarak elde edilen ortalama boyut analizi.

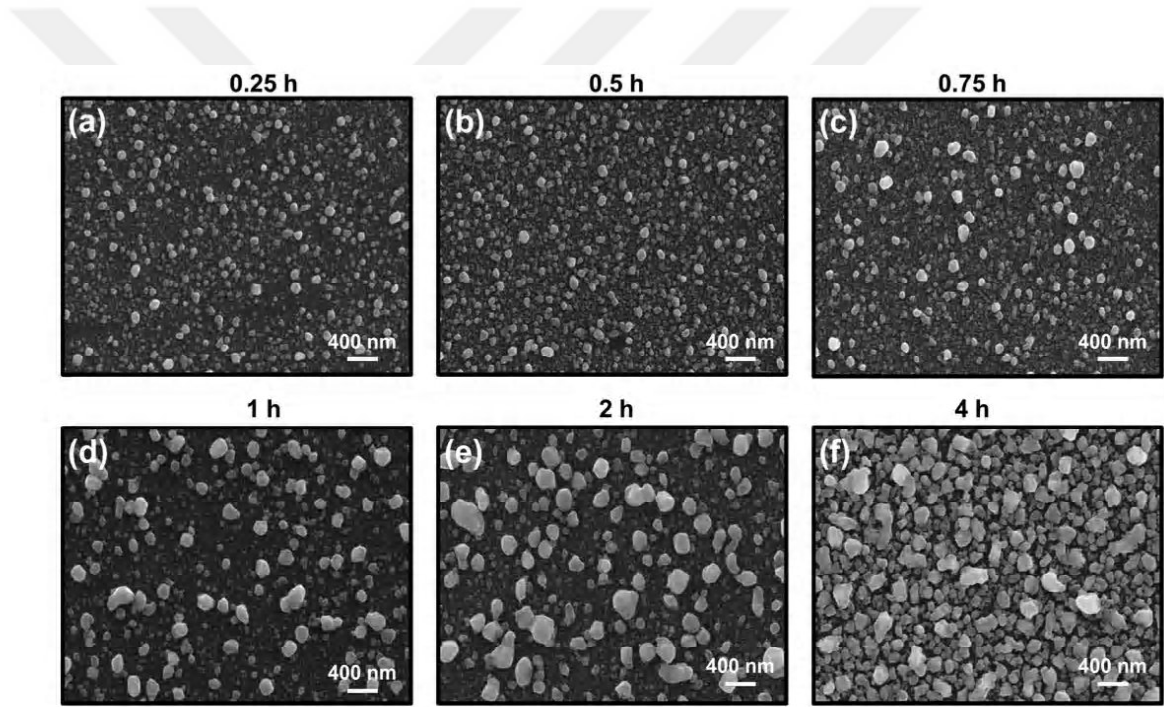
Farklı boyutlardaki çekirdekler kullanılarak elde edilen Ag nanoyapılarının SERS aktivitesini belirleyebilmek ve maksimum performans sağlayan çekirdek boyutu ile sonraki deneylere devam edebilmek için her üç altlık ile aynı şartlarda gerçekleştirilen R6G'nin Raman spektrumu sonuçları kıyaslandı. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi 10 nm, 30 nm ve 50 nm çapında Au çekirdekleri üzerinde büyütülen Ag nanoyapıları ile 100 μ M'lık R6G ethanol çözeltisinin Raman spektrumu 532 nm lazer kaynağı ile elde edildi.



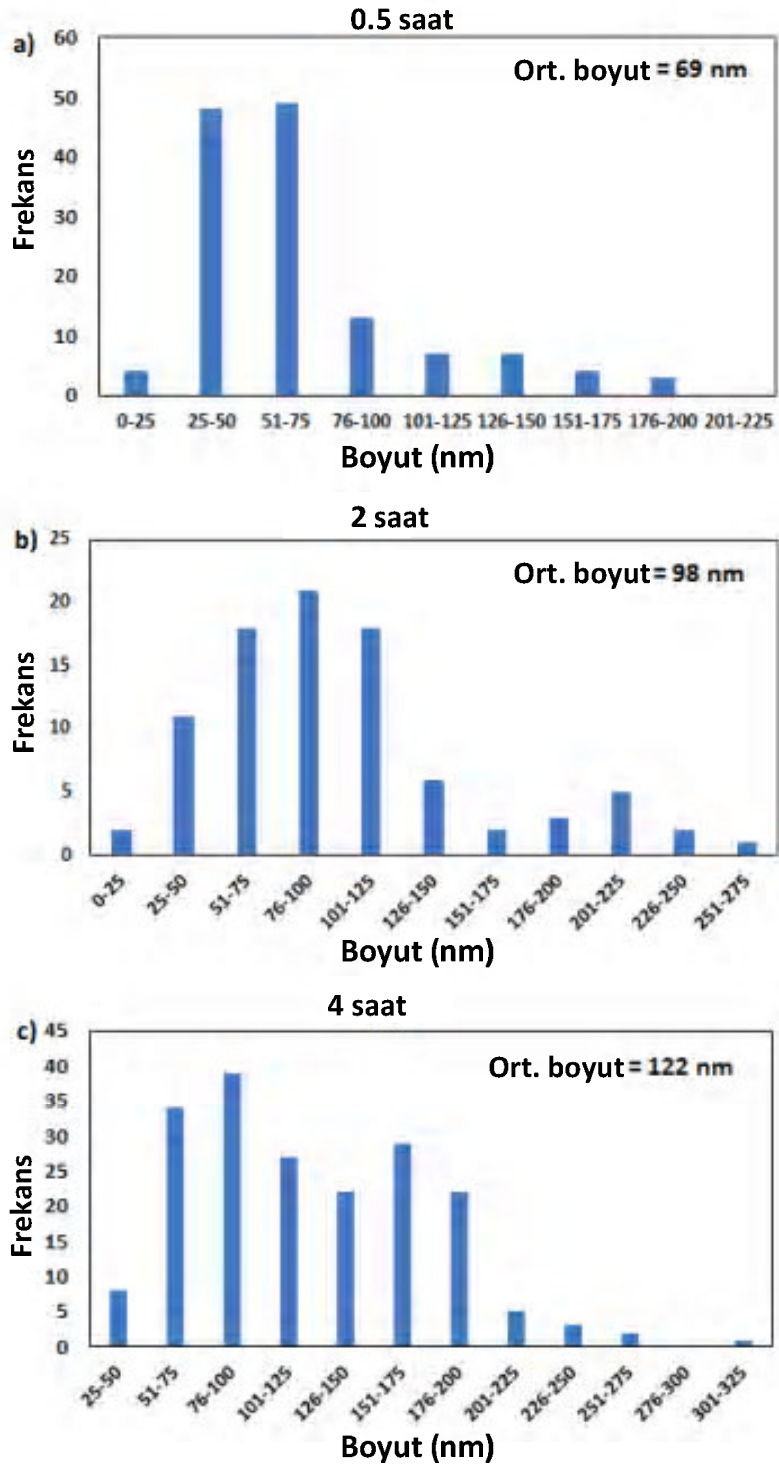
Şekil 3.8. Farklı boyutlarda çekirdek kullanılarak üretilen Ag nanoyapıları aracılığıyla elde edilen 100 μ M'lık R6G molekülünün Raman spektrumları.

Çekirdek boyutu farklı olsa da 611, 773, 933, 1088, 1127, 1310, 1360, 1420, 1507, 1573 ve 1648 cm^{-1} konumundaki R6G molekülünün karakteristik Raman pikleri net bir şekilde elde edilmektedir. Ag nanoyapılarının yüzey üzerindeki yoğunlukları ve nanoyapıların birbirine olan uzaklıkları ile orantılı olacak şekilde 10 nm çapında Au çekirdeklerin kullanıldığı altlıktan elde edilen Raman sinyalinin daha kuvvetli olduğunu görmekteyiz. Bu sonuçlar, yapının yüzey üzerindeki yoğunluğu azaldıkça ve yapılar arasındaki mesafenin elektromanyetik artışa katkı sağlayacak sıcak noktaların oluşmasına imkân vermeyecek kadar uzak olması sonucu çekirdek boyutu azaldıkça SERS aktivitesinin düştüğüne işaret etmektedir.

Ag nanoyapılarının belirlenmiş deneysel koşullardaki büyüme mekanizmasını adım adım görebilmek için 0,25 saat; 0,5 saat; 0,75 saat; 1 saat; 2 saat ve 4 saat arayla elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri alındı (Şekil 3.9). Çok net bir şekilde görülmektedir ki 0,25 saat sonunda Ag^{+1} iyonları çekirdekler üzerine indirgenmeye başlamıştır. 0,5 saat sonunda ise Ag nanoyapıların boyutu ve yüzey üzerindeki yoğunlukları da artarak ortalama boyutu 69 nm'ye ulaşmıştır (Şekil 3.10.a). 2 saatin sonunda henüz ortalama boyutu 98 nm olan Ag nanoyapıları (Şekil 3.10.b) 4 saat sonunda ise neredeyse bütün yüzey üzerini homojen bir şekilde kaplayarak ortalama 122 nm boyutunda yapılar haline gelmiştir (Şekil 3.10.c).



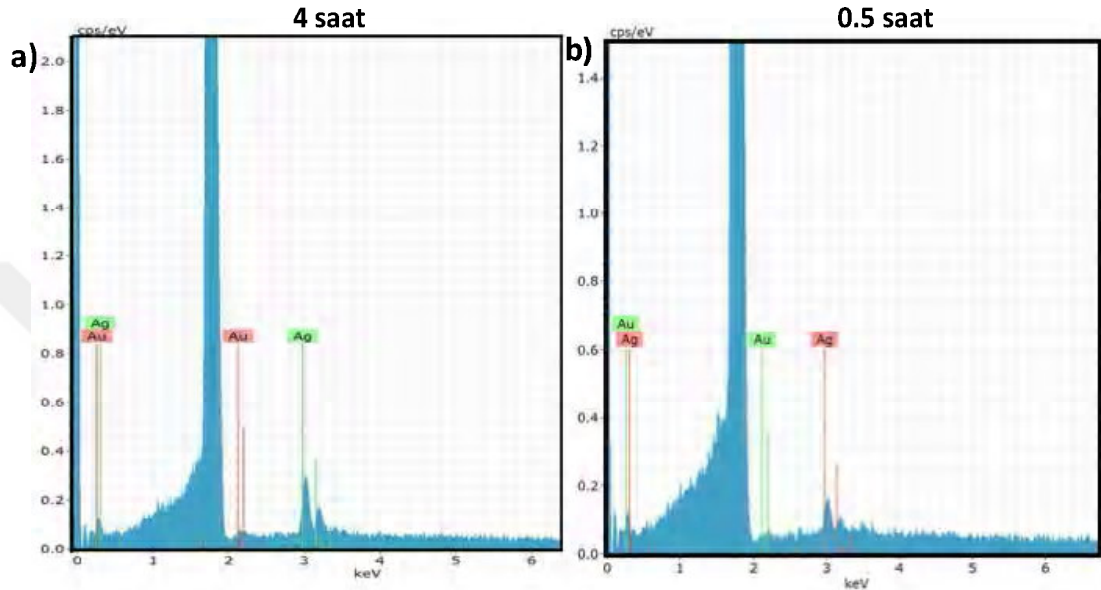
Şekil 3.9. Büyüme süresinin Ag nanoyapılarının oluşumu üzerindeki etkisi. 10 nm çapında Au nanoparçacıkları üzerinde a) 0,25 saat, b) 0,5 saat, c) 0,75 saat, d) 1 saat, e) 2 saat ve f) 4 saat aralıklarla büyütülen Ag nanoyapılarının SEM görüntüsü.



Şekil 3.10. 10 nm Au nanoparçacıklar üzerinde a) 0,5 saat, b) 2 saat ve c) 4 saat'lık süre zarfında büyütülen Ag nanoyapılarının $3 \mu\text{m}^2$ 'lik bir alanı dikkate alınarak ImageJ programı kullanılarak elde edilen ortalama boyut analizi.

0,5 saat, 2 saat ve 4 saat sonunda elde edilen yüzeyler üzerinden alınan SEM görüntüleri ve yapılan boyut analizleri ile orantılı olarak bu yüzeyler üzerinden alınan EDX

analizlerine göre de reaksiyon süresi arttıkça çekirdekler üzerinde biriken Ag iyonlarının miktarı artmaktadır (Şekil 3.11). 0,5 saat sonunda yüzey üzerindeki Ag oranı kütlece %50 iken 4 saat sonunda bu oran %59'a çıkmaktadır (Tablo 3.1).



Şekil 3.11. 10 nm çapında Au çekirdekleri üzerinde a) 4 saat ve b) 0,5 saat süresince büyütülen Ag nanoyapılarının bulunduğu yüzeyden alınan EDX analizleri.

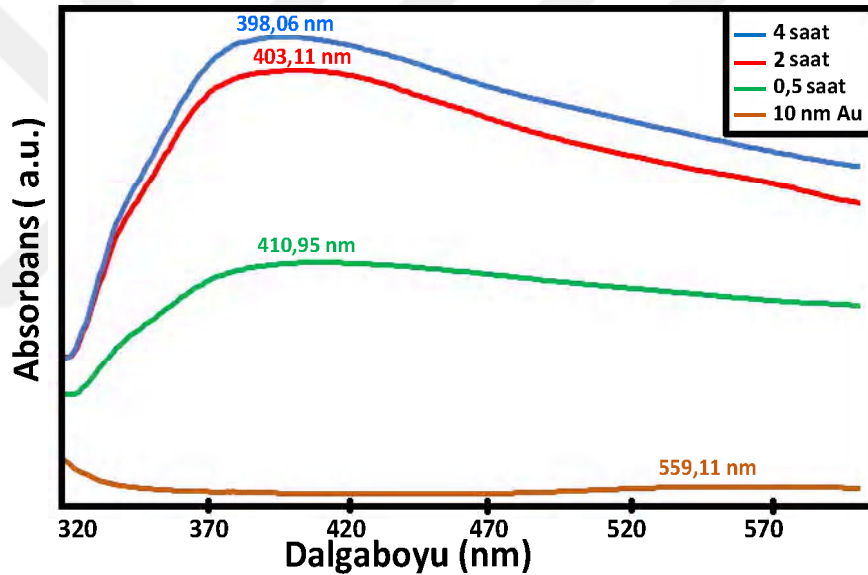
Tablo 3.1. 10 nm çapında Au çekirdekleri üzerinde 0,5 saat, 2 saat ve 4 saat süresince büyütülen Ag nanoyapılarının bulunduğu yüzey üzerindeki Au ve Ag elementlerinin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri.

	0,5 saat		2 saat		4 saat	
Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
Au	49,98	35,36	43,34	29,52	40,97	27,54
Ag	50,02	64,64	56,66	70,48	59,03	72,46

Reaksiyon süresinin artmasıyla Ag nanoyapılarının hem boyut analizlerindeki ortalama boyut oranlarındaki artış hem de EDX analizleri sonucu elde edilen ağırlıkça oranlardaki artış SEM görüntüleri ile birbirini doğrular niteliktedir.

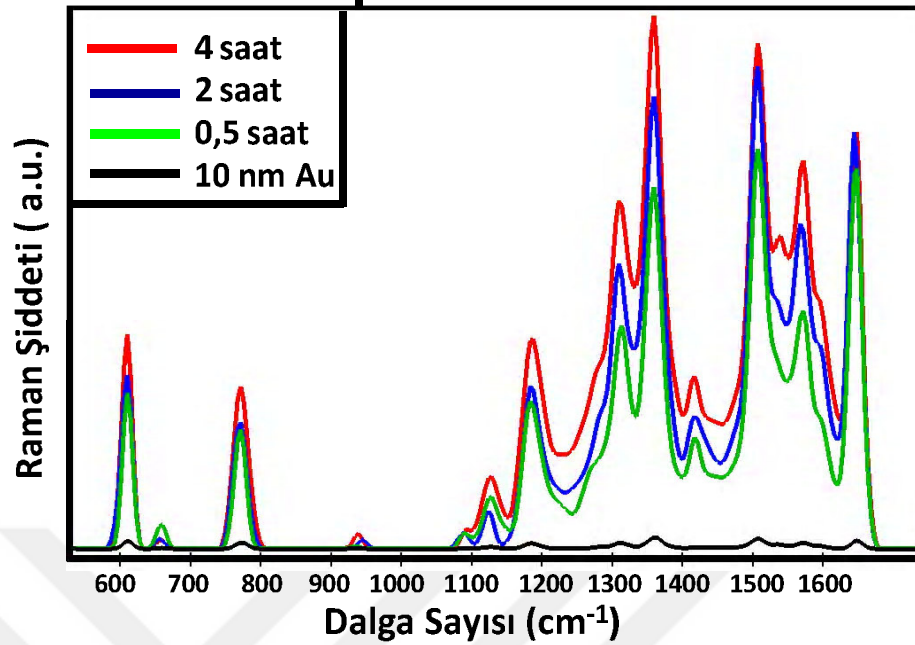
Farklı büyüme sürelerinde oluşturulan Ag nanoyapılarının optiksel özelliklerinin tayin edilebilmesi için 10 nm çapında Au nanoparçacıklar, cam yüzeyi üzerindeki PEG fırçalar

ile sabitleştirildi ve Ag büyümesi gerçekleştirildi. 0,5 saat, 2 saat ve 4 saat'lik büyüme zaman dilimleri sonunda oluşan Ag nanoyapıların UV-Vis spektrumlarına bakıldığında 400 nm civarında Ag nanoyapısına ait olan geniş bir pik gözlenmektedir (Şekil 3.12). Reaksiyon süresi arttıkça da absorpsiyon oranı artmaktadır. Bu sonuçlar Ag nanoyapıların reaksiyon süresi arttıkça yüzey üzerinde daha çok biriktiğini gösteren verileri de doğrulamaktadır. Bunun yanısıra sadece 10 nm çapında Au nanoparçacıkların PEG fırçalar üzerine sabitlendiği yüzey üzerinden alınan UV-Vis spektrumunda ise Au nanoparçacıkların varlığından kaynaklanan 560 nm civarında küçük bir absorpsiyon bandı görülmektedir.



Şekil 3.12. 10 nm çapında Au çekirdeklerinin ve bu çekirdekler üzerinde farklı sürelerde büyütülen Ag nanoyapıların bulunduğu yüzeyden alınan UV-Vis spektrumları.

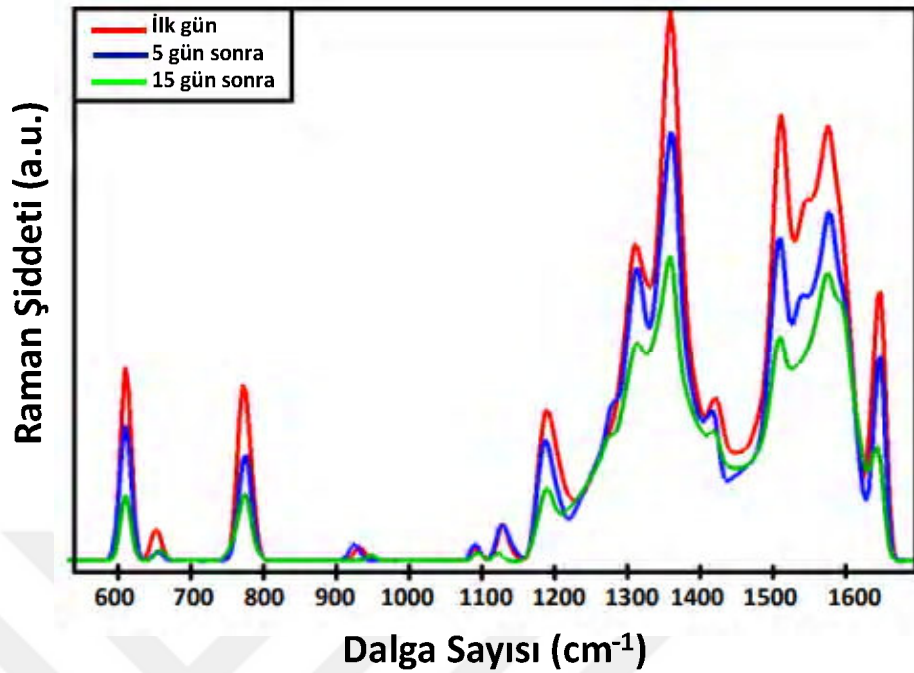
Reaksiyon süresinin ve dolayısıyla yüzey üzerindeki Ag nanoyapıların miktarının SERS aktivitesi üzerindeki etkisini incelemek için bu yüzeyler aracılığı ile 100 μ M R6G ethanol çözeltisinden elde edilen Raman spektrumu Şekil 3.13'de görülmektedir. Buna göre reaksiyon süresi ile beraber yüzeydeki Ag oranının artmasıyla yüzeyin SERS aktivitesi de artmaktadır. Aynı zamanda sadece 10 nm çapında Au çekirdeklerinin bulunduğu yüzey üzerinden aynı şartlarda alınan Raman spektrumuna göre yüzey üzerindeki Ag nanoyapıların varlığı SERS aktivitesini ciddi oranda etkilemektedir.



Şekil 3.13. 10 nm çapında Au çekirdeklerinin ve bu çekirdekler üzerinde farklı sürelerde büyütülen Ag nanoyapılarının bulunduğu yüzeyden alınan 100 μ M R6G ethanol çözeltisinin Raman spektrumları.

Yapılan bir dizi çalışma sonucunda 0,1 mM AgNO_3 ve 0,2 mM HQ içeren 50 mL'lik büyüme çözeltisi içerisinde 4 saat çalkalama sonucu oluşan Ag nanoyapıların daha yüksek SERS aktivitesi sergiledikleri görüldü. Ayrıca çekirdek boyutu olarak 10 nm çapındaki Au nanoparçacıkları kullanılarak daha verimli sonuçlar elde edildi. Buna göre analit molekül olarak seçilen MB boyar maddesinin tayini için gerekli SERS aktif yüzeyimizin hangi koşullarda hazırlanacağını belirlemiş olduk.

Bunun yanı sıra Ag içeren malzemelerin kararsız oldukları ve zamanla oksitlendikleri bilinen bir gerçektir. SERS aktif yüzeylerin kararlı olması ve zamanla verimlerinde ciddi bir düşüşün yaşanmaması istenir. Bu amaçla yeni hazırlamış olduğumuz plazmonik olarak aktif yüzeylerimizden elde ettiğimiz Raman spektrumunu 5 gün ve 15 gün sonra aynı yüzey üzerinden ne kadar verimde elde edebileceğimizi bulmaya çalıştık.

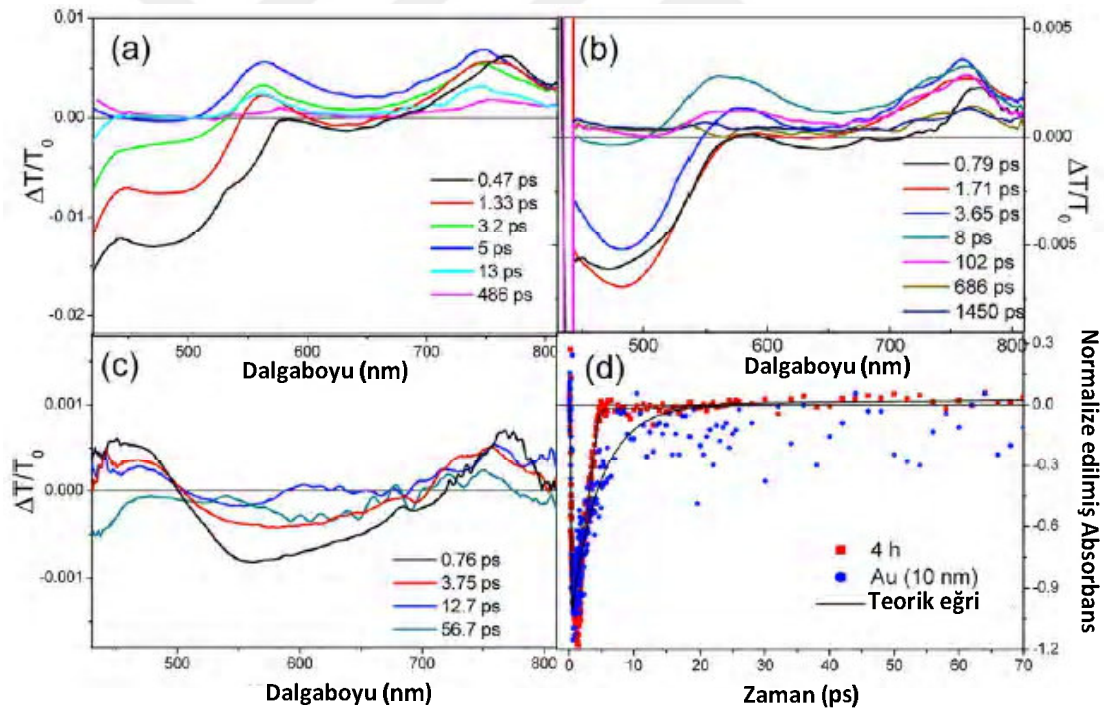


Şekil 3.14. Plazmonik olarak aktif Ag nanoyapılarının üretildiği ilk gün, 5 gün sonra ve 15 gün sonra yüzey üzerinden alınan 100 μ M'lık R6G çözeltisinin Raman spektrumları.

Şekil 3.14'deki sonuçlara göre plazmonik olarak aktif olan Ag nanoyapılarının SERS aktivitesi zamanla nispeten az da olsa düşüş gösterse de 15 gün sonra bile yüzeyin SERS aktivitesi hala yeterince iyi denecek durumda ve analit molekül olan R6G çözeltisinin karakteristik Raman pikleri net bir şekilde görülmektedir.

Üretilen SERS altlığın plazmonik özelliklerini ve çok hızlı dinamiklerini incelemek için çok hızlı pump-probe spektroskopisi kullanıldı. Bu spektroskopi tekniği, hem sönüm kinetiklerinde hem de geçici spektrumlarda absorbans değişikliklerinin gözlemlenmesine dayanır ve plazmonik nanoyapılardaki elektron transferi ve olası diğer geçişler hakkında bilgi verir. Geçici absorpsiyon ölçümleri, nanoyapılar arasındaki çok hızlı enerji ve elektron transferinin araştırılması için önemli olan femtosaniye zamansal çözünürlüğü ile yapıldı. Bu deney bize Au ile Ag nanoyapıları arasındaki elektron transferini araştırmak için bir fırsat verecektir. Au ve Ag nanoyapıların sahip olduğu plazmonları uyarmak için pump dalga boyu sırasıyla 550 ve 400 nm olarak seçildi. Farklı Ag büyüme sürelerine sahip SERS altlıkların 550 nm dalga boylu ışık ile uyarılması sonucu oluşan geçici absorbans spektrumları Şekil 3.15a-c'de görülmektedir. Burada sırasıyla Ag ve Au nanoyapılarının plazmon bantlarına karşılık gelen 475 ve 650 nm civarında iki tane

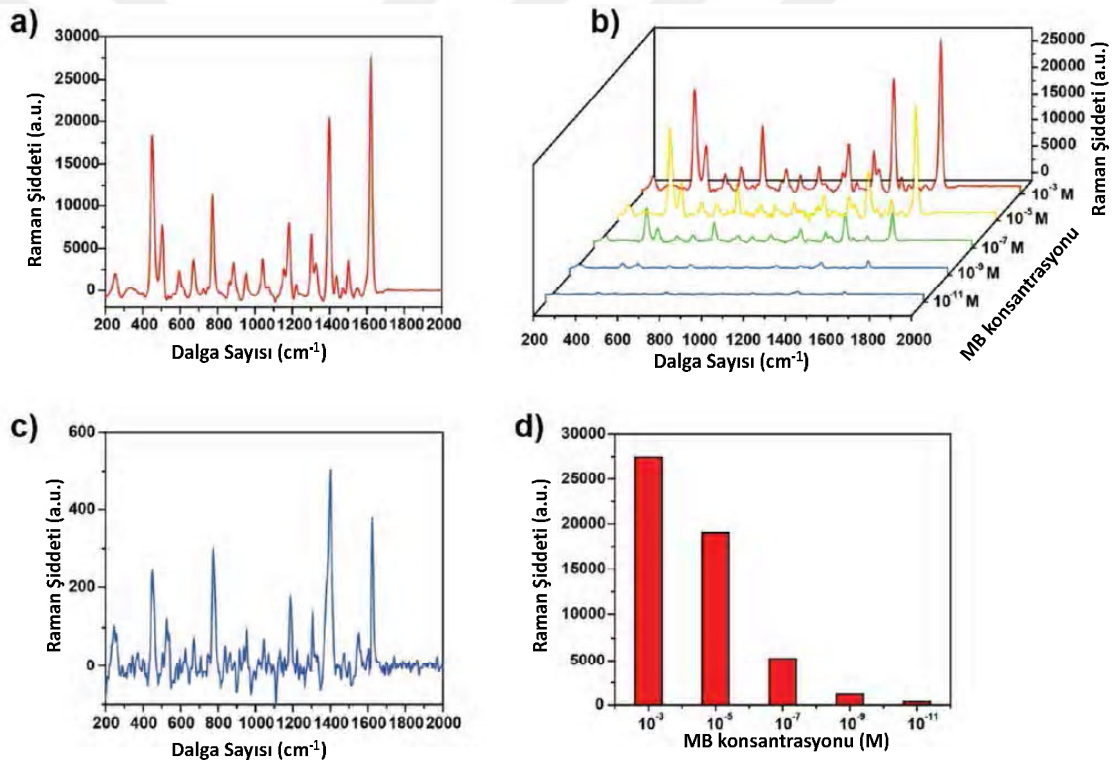
ağartma sinyali vardır. 475 nm civarındaki Ag'ye ait olan plazmon ağartma sinyalinin pik şiddeti 650 nm civarındaki Au'ya ait pik şiddetinden güçlüdür. Bu sonuç bize Au ve Ag arasında bir elektron transferi olduğunu gösterir. Elektron transferi çok hızlı bir zaman aralığında meydana gelir ve bu yüzden SERS altlıklar 550 nm ile uyarıldığında bu iki ağartma piki eş zamanlı olarak görülmez. Elektron transferinin kaynağını anlamak için 400 nm'lik bir lazer demeti, Ag'nin plazmon bandını uyarmak için ikinci bir pump dalga boyu olarak kullanıldı, ancak bu sefer bu iki ağartma sinyallerinin yoğunluğu neredeyse aynıdır. Elektron transferini daha detaylı incelemek için bozunum eğrileri çizildi (Şekil 3.15.d). Bozunum profilleri gösterdi ki Ag nanoyapılı SERS altlığın sönüm oranı (1.5 ps), sadece 10 nm Au nanoparçacık sabitleştirilen altlığın sönüm oranından (5 ps) çok daha hızlıdır. Bütün bunlar Au ile Ag arasında elektron transferi gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.



Şekil 3.15. a) 1 saat ve b) 4 saat büyüme süreleri sonunda elde edilen Ag nanoyapılı SERS altlık ile c) sadece 10 nm Au nanoparçacık sabitleştirilen altlığın 550 nm dalga boylu lazer demeti ile uyarılması sonucu elde edilen geçici absorban spektroskopisi. d) 4 saat büyüme süresi sonunda elde edilen Ag nanoyapılı SERS altlığın ağartma sinyalinin sönümlenme eğrisi.

3.1.1.2. Homojen Yüzeyler Üzerinde Büyütülen Ag Nanoyapılarının SERS Uygulamaları

Üretilmiş olan plazmonik olarak aktif yüzeyin SERS aracılığıyla molekül tayin edebilme kapasitesini belirleyebilmek için 785 nm dalga boyu lazer kaynağı kullanarak 10^{-3} M'lık MB sulu çözeltisinin konsantrasyonunu 100 katı oranlarında düşürerek minimum tayin edebilme limitini bulmaya çalıştık. 10^{-3} M MB çözeltisinden elde edilen Raman spektrumunda MB molekülünün 451, 1392, 1432 ve 1622 cm^{-1} 'deki karakteristik pikleri SERS altlık sayesinde net bir şekilde gözlenmiştir (Şekil 3.16.a).

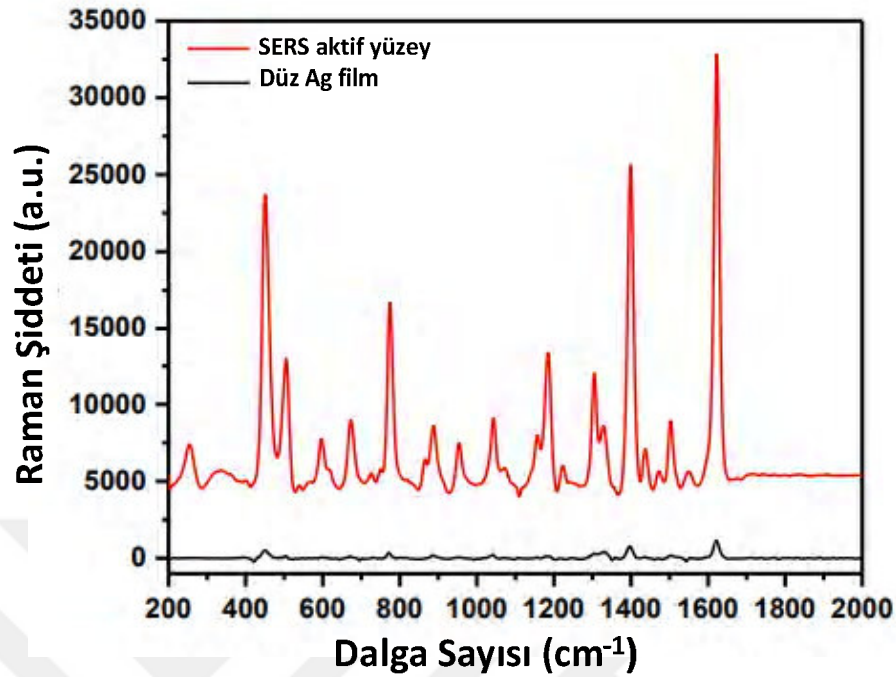


Şekil 3.16. a) 10^{-3} M MB çözeltisinin, b) 10^{-3} M MB çözeltisinin 10^{-11} M'a kadar 100 katı oranında seyreltilerek hazırlanan MB çözeltilerinin ve c) 10^{-11} M MB çözeltisinin SERS aktif yüzey aracılığıyla elde edilen Raman spektrumu. d) MB çözeltisinin 10^{-3} - 10^{-11} M konsantrasyon aralığında alınan Raman spektrumunda gözlenen 1622 cm^{-1} 'deki karakteristik MB pikinin SERS şiddetleri.

MB konsantrasyonunu 100 katı oranlarında 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} , 10^{-9} ve 10^{-11} M olacak şekilde seyrelttiğimizde elde ettiğimiz yeni MB çözeltilerinin Raman spektrumları alındı (Şekil 3.16.b). 10^{-11} M kadar düşük bir konsantrasyon değerinde bile hala MB molekülünün

karakteristik piklerini net bir şekilde görebilmekteyiz (Şekil 3.16.c). 10^{-3} ile 10^{-11} M konsantrasyon aralığındaki MB çözeltilerinden SERS aktif yüzeyler aracılığıyla elde edilen Raman spektrumlarındaki 1622 cm^{-1} 'de yer alan MB'nun karakteristik pik şiddetleri kıyaslandığında beklendiği gibi konsantrasyonun azalmasıyla orantılı olarak SERS şiddetinde de düşüş meydana gelmektedir (Şekil 1.16.d). Buna göre hazırlanmış olduğumuz SERS aktif yüzeyin MB molekülü için tayin edebilme limitinin 10^{-11} M olduğunu rahatlıkla söyleyebiliriz. Bu oran farklı teknikler ile hazırlanmış SERS altlıklarına kıyasla oldukça iyidir [54, 92].

SERS aktif yüzeyler için bilinen en yaygın niceliksel tanımlama ve kıyaslama şekli SERS artış faktörünün (EF) hesaplanmasıdır. Artış faktörünü hesaplarken kontrol ölçüm olarak silisyum yüzey üzerine $5\text{ }\mu\text{L}$ $0,1\text{ M}$ MB çözeltisi damlatıldı ve Raman spektrumu elde edildi. Dairesel şekilde olan MB damlasının çapı $4,1\pm 1,2\text{ mm}$ ve ilgili alandaki MB molekülünün sayısı $2,39\times 10^{10}$ molekül/ μm^2 . Plazmonik olarak aktif olan Ag nanoyapılar üzerine damlatılan $5\mu\text{L}$ 'lik 10^{-5} M MB çözeltisinden de aynı deneysel şartlarda Raman ölçümü alındı. Daire şeklindeki damlanın çapı $3,8\pm 0,6\text{ mm}$ ve ilgili alana düşen MB molekülü sayısı $2,67\times 10^6$ molekül/ μm^2 . Lazerin spot alanı olan $7,065\text{ }\mu\text{m}^2$ içerine düşen toplam MB molekülü sayısı ise sırasıyla $N_{RS}=1,69\times 10^{11}$ ve $N_{SERS}=1,88\times 10^7$ 'dir. 1622 cm^{-1} 'deki pik şiddetleri dikkate alınarak Denklem 2.1'e göre hesaplanan EF değeri elde etmiş olduğumuz plazmonik olarak aktif Ag nanoyapılı yüzey için $1,3\times 10^7$ olarak bulundu. Bu değer, Ag nanoyapıları ile çalışılmış olan SERS uygulamalarındaki artış faktöründen çok daha yüksektir [93, 94]. Bunun yanı sıra yaklaşık 30 nm kalınlığındaki düz bir Ag film üzerinden aynı şartlarda alınan 10^{-3} M MB çözeltisinin Raman spektrumu ile elde edilen Ag nanoyapıların üzerinden alınan Raman spektrumu karşılaştırıldığında bile artış faktörü $7,3\times 10^2$ olarak hesaplandı (Şekil 3.17).



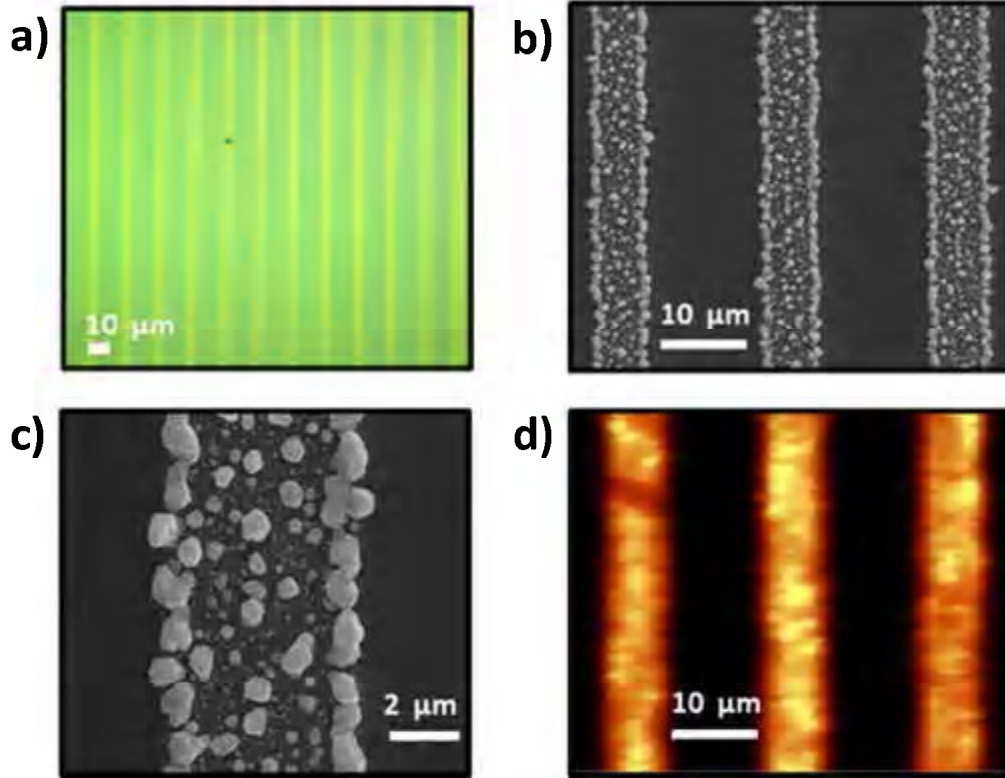
Şekil 3.17. SERS aktif yüzey ve düz Ag film yüzeyi aracılığı ile 785 nm dalga boylu lazer kullanılarak 10^{-3} M MB çözeltisinden elde edilen Raman spektrumu.

Raman sinyalindeki böylesi büyük bir sinyal artışına neden olan birçok etken vardır.

- i. Yüksek oranda sıkı bir şekilde paketlenmiş şekilde sabitleştirilen çekirdekler üzerinde doğrudan Ag yapılarının büyütülmüş olması Ag nanoyapıları arasında belli bir mesafenin olmasına ve bu sayede elektromanyetik alanın yoğunlaştığı sıcak noktaların oluşumuna izin verdi.
- ii. Ag nanoyapıların kendine özgü gelişigüzel bir şekilde keskin köşe ve kenarlardan oluşan eşsiz morfolojisi SERS etkisine katkı sağlayarak bu keskin köşe ve kenarlarda elektromanyetik alanın çok daha fazla yoğunlaşmasına neden olduğu düşünülmektedir. Bu nedenledir ki düz bir Ag film üzerinden alınan Raman spektrumu, elde ettiğimiz pürüzlü Ag nanoyapılarından alınan spektruma göre çok daha düşüktür.
- iii. Ayrıca elde ettiğimiz Ag nanoyapıları ile analit molekül olan MB arasındaki olası elektron transferi göz önüne alındığında kimyasal artış mekanizması, Raman sinyalinin artışına ciddi katkı sağlamaktadır.

3.1.1.3. Desenlenmiş Yüzeyler Üzerinde Büyütülen Ag Nanoyapılarının SERS Uygulaması

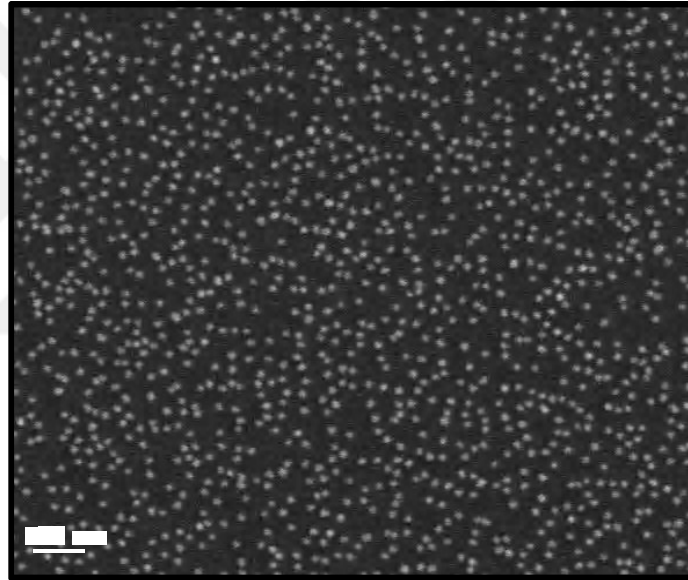
Sabitleştirilen Au nanoparçacıklarının çekirdek aracılığı ile büyütülmesindeki en büyük avantaj desenlenmiş yüzeyler üzerinde Ag nanoyapılarının elde edilebilir olmasıdır. Au nanoparçacıkların seçici bir şekilde polimer fırçalar üzerine sabitleştirilmesi için elektron-beam litografiden mürekkep püskürtmeli baskıya kadar farklı yöntemler kullanılmıştır. Burada, hedef yüzeyin üstüne elastomerik bir kalıp yerleştirilerek tanımlanan kanalların kapiler etki ile dolmasına dayanan yumuşak bir litografik yaklaşım kullanıyoruz. Bu yaklaşım sayesinde desenlemiş olduğumuz PEG fırçalar üzerinde seçici bir şekilde sabitleştirilen Au nanoparçacıkları üzerinde Ag nanoyapılarının indirgenmesi sağlanır. Desenlenmiş Ag nanoyapılarının SERS-aktif altlık olarak kullanıldı. Hedef molekül olarak yüzeye damlatılan 100 μM 'lık R6G çözeltisinin Raman haritalaması yapıldığında sadece seçici olarak desenlenmiş yüzeyler üzerinde büyüyen Ag nanoyapılardan sinyal alındığı net bir şekilde görülmektedir(Şekil 3.18).



Şekil 3.18. Desenlenmiş yüzey üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarının a) optik görüntüsü, b-c) SEM görüntüsü, d) R6G için Raman haritalaması.

3.1.2. Pt Nanoparçacıkları Üzerinde Büyütülen Ag Nanoyapılar

Pt çekirdekleri üzerinde Ag nanoyapılarının büyütülmesi için önceki çalışmamıza benzer bir yol izlenmiştir. İlk olarak ticari olarak satın alınmış P2VP-OH zincirleri sahip olduğu hidroksil uç grupları aracılığıyla silisyum yüzey üzerine yüzeye aşılama yöntemiyle aşıl原因arak polimer fırçalar oluşturuldu. Yüzeye kovalent olarak bağlanmış ve homojen olarak dağılmış yaklaşık 5,6 nm kalınlığındaki bu çok ince P2VP fırça tabakası sitratla stabilize edilmiş 30 nm çapında Pt çekirdeklerin tutunması için bir destek görevi görür. Pridin grupları, sitratla stabilize edilmiş metalik nanoparçacıkları elektrostatik etkileşim aracılığı ile tutabilme kapasitesine sahiptir. Böylece 30 nm çapında Pt nanoparçacıkların 136 partikül/ μm^2 yoğunluğunda P2VP fırçalara bağlandığı Şekil 3.18’de görülmektedir.



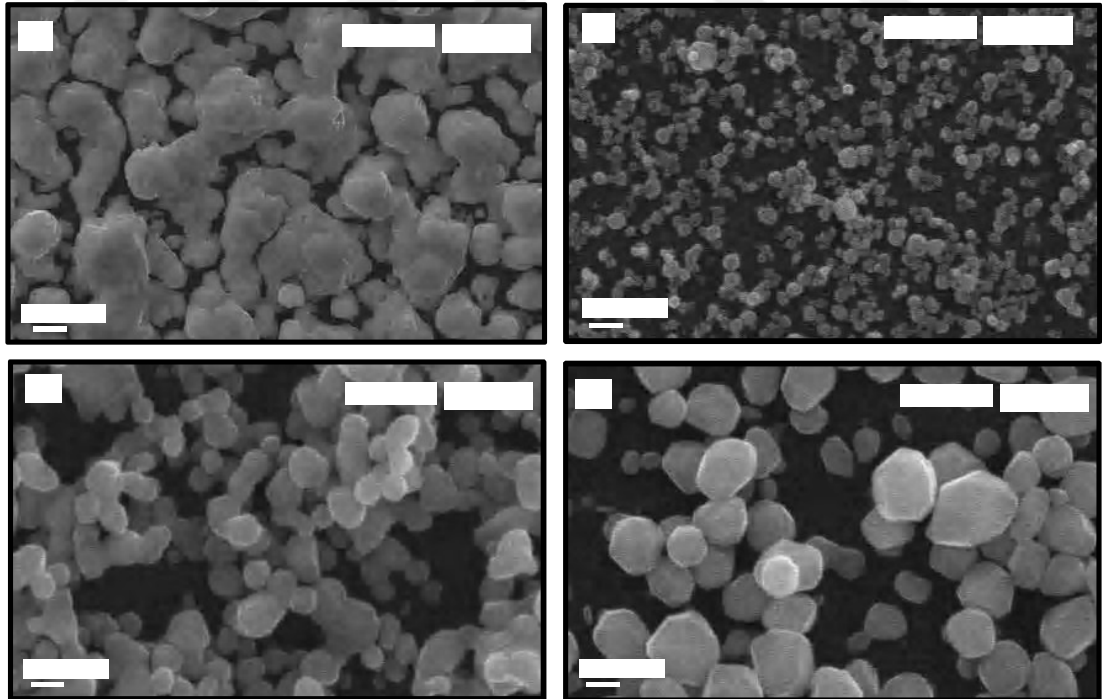
Şekil 3.19. P2VP fırçalar üzerine sabitleştirilen 30 nm çapında Pt nanoparçacıkları.

Pt çekirdeklerinin sabitleştirildiği yüzey farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan büyüme çözeltileri içerisine daldırılarak Ag nanoyapıların büyümesi sağlanmıştır. Ag nanoyapıların Pt çekirdekleri üzerinde büyütülmesi için indirgeyici ajan olarak HQ ve metal tuzu olarak AgNO_3 kullanılmıştır.

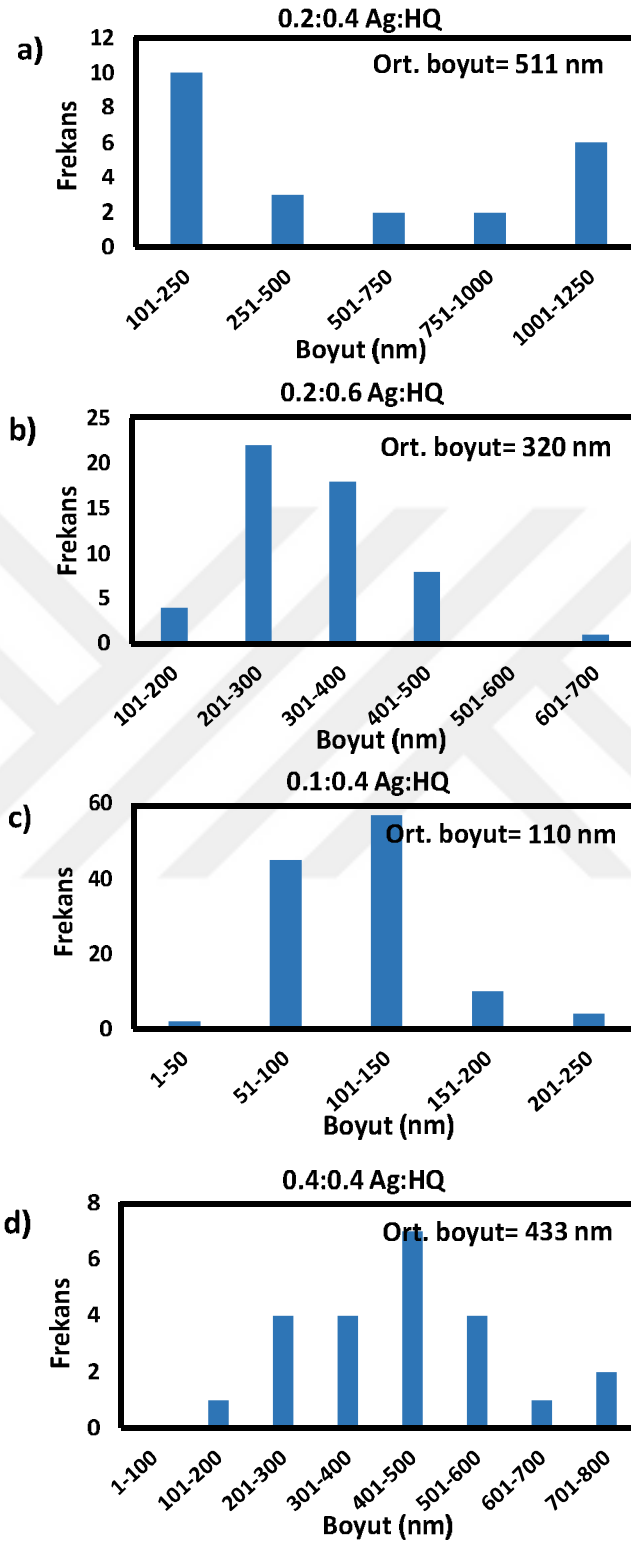
3.1.2.1. Yapısal Karakterizasyon

İndirgeyici ajanın konsantrasyonu ve metal tuzu ile oranı Ag nanoyapıların büyüme mekanizması etkileyen en önemli etkenlerdendir. Bu amaçla öncelikle sırasıyla (0,2:0,4) mM, (0,2:0,6) mM, (0,1:0,4) mM ve (0,4: 0,4) mM oranlarında AgNO_3 ve HQ eklenerek 4 farklı büyüme çözeltisi hazırlandı. Pt ile muamele edilmiş altlıkları büyüme çözeltisi içerisine daldırarak karanlık bir ortamda oda sıcaklığında 1 gün boyunca çalkalandı.

Sonrasında saf su ile yıkanıp azot gazı ile kurutulan altlıkların SEM görüntülerine bakıldı. (0,2:0,4) mM (Ag:HQ) büyüme çözeltisi içerisinde elde edilen ortalama boyutu 511 nm olan Ag nanoyapıların neredeyse bütün yüzey üzerinde yoğun bir şekilde büyüdüğü görüldü (Şekil 3.19.a; Şekil 3.20.a). İndirgeyici ajan miktarını 0,6 mM olarak arttırdığımızda ise Ag nanoyapılarının boyutlarda bir azalma (320 nm) ve nanoyapıların birbiri üzerine istiflendiğini görürüz (Şekil 3.19.b; Şekil 3.20.b). 0,4 mM'lık HQ konsantrasyonu sabit tutularak metal iyon konsantrasyonu 0,1 mM olacak şekilde azaltıldığında Ag nanoyapılarının boyutlarının ortalama 110 nm'ye düştüğü ve yüzey üzerindeki yoğunluğunun da azaldığı net bir şekilde görülür (Şekil 3.19.c; Şekil 3.20.c). AgNO_3 oranı 0,4 mM olacak şekilde arttırıldığında ise Ag nanoyapılarının boyutu 433 nm'ye yükselse de yapıların yine birbiri üzerine istiflenme meylinde olduğu ve yüzey üzerinde homojen bir birikme göstermediği görülür (Şekil 3.19.d; Şekil 3.20.d). Buna göre Pt nanoparçacıkları üzerinde Ag nanoyapılarının büyütülmesi için gerekli optimum büyüme çözeltisi 0,2 mM AgNO_3 ve 0,4 mM HQ karışımından oluşmaktadır.

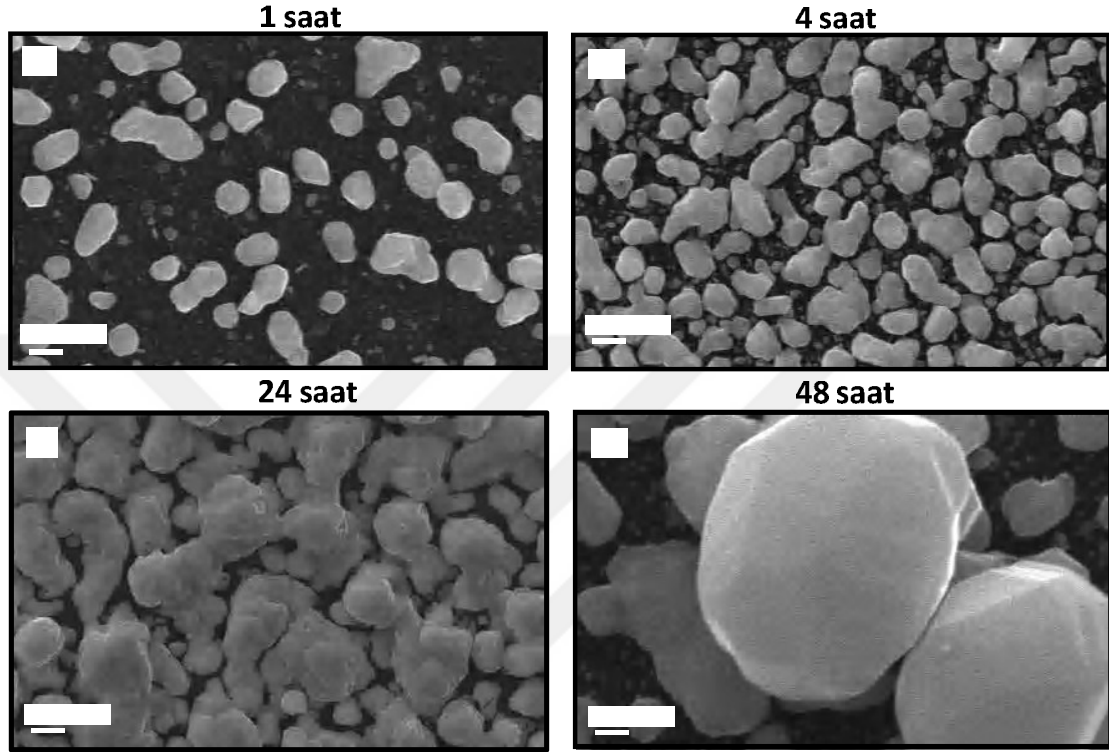


Şekil 3.20. a) (0,2:0,4) mM, b) (0,2:0,6) mM, c) (0,1:0,4) mM ve d) (0,4:0,4) mM (AgNO_3 :HQ) içeren büyüme çözeltisi içerisinde 1 gün boyunca çalkalanarak büyütülen Ag nanoyapılarının SEM resimleri.



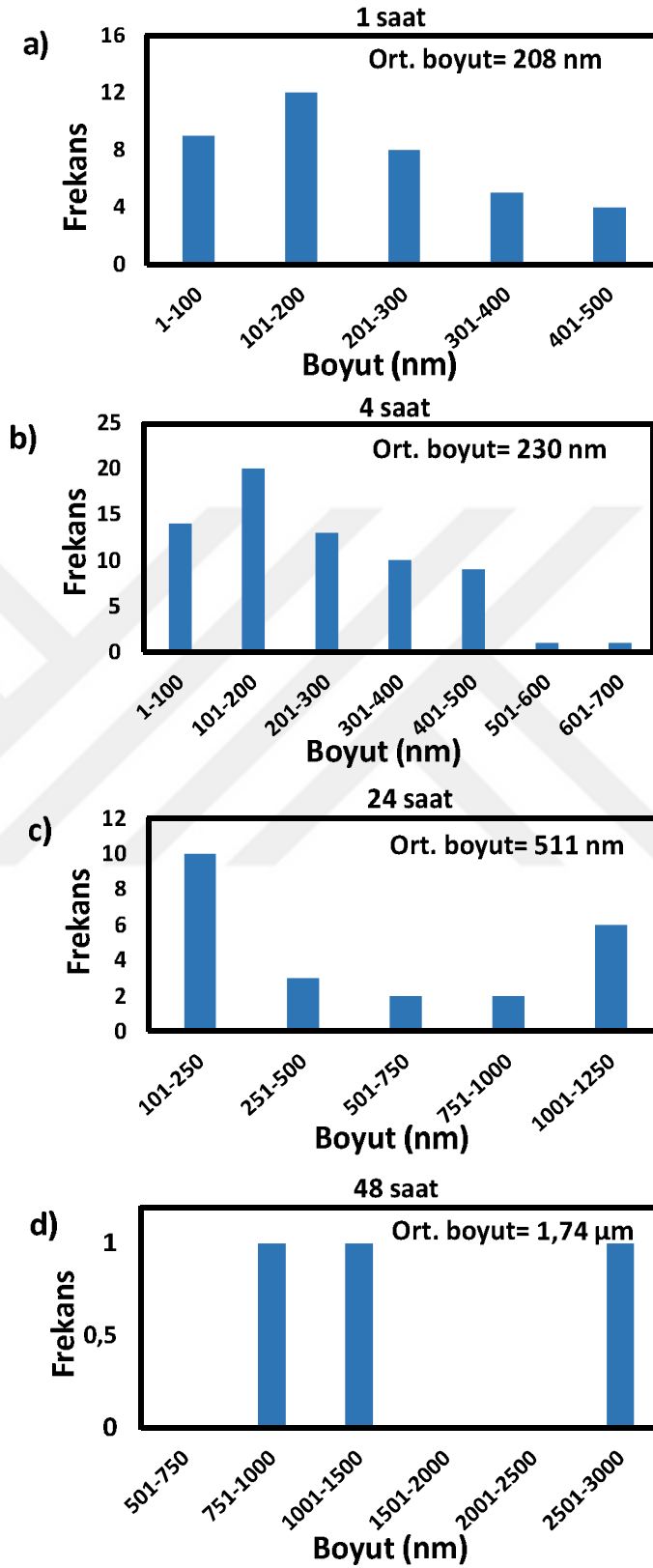
Şekil 3.21. a) 0,2 mM AgNO₃ ve 0,4 mM HQ, b) 0,2 AgNO₃ ve 0,6 mM HQ, c) 0,1 mM AgNO₃ ve 0,4 mM HQ, d) 0,4 mM AgNO₃ ve 0,4 mM HQ içeren büyüme çözeltisi içerisinde büyütülen Ag nanoyapılarının 3 µm²'lik bir alanı dikkate alınarak ImageJ programı kullanılarak elde edilen ortalama boyut analizi.

Sonrasında optimize edilmiş büyüme çözeltisi kullanılarak çalkalama sürelerinin Ag büyümesine olan etkisi incelendi. Bunun için 30 nm çapındaki Pt çekirdekli altlık büyüme çözeltisi içerisinde yerleştirilerek 1 saat, 4 saat, 1 gün ve 2 gün süreyle çalkalandı.



Şekil 3.22. Optimize edilmiş büyüme çözeltisi içerisinde a) 1 saat, b) 4 saat, c) 24 saat ve d) 48 saat çalkalanarak büyütülen Ag nanoyapılarının SEM görüntüleri.

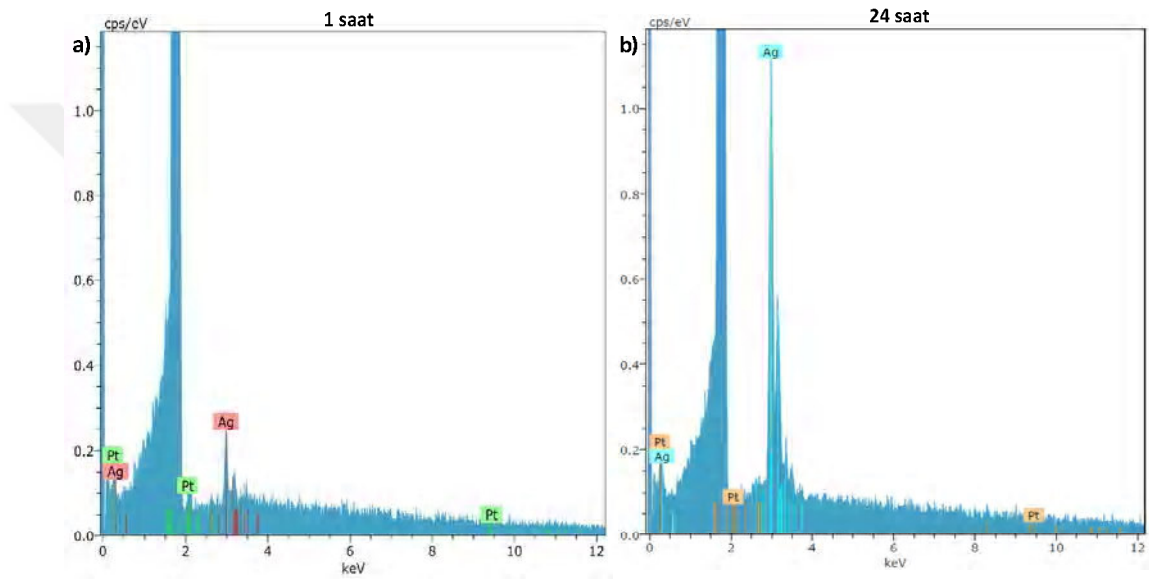
Pt çekirdekleri üzerinde büyütülen Ag nanoyapıların boyutları büyüme süresi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. 1 saat gibi kısa bir büyüme süresi sonunda ortalama boyutu 208 nm olan Ag nanoyapıların yüzey üzerinde olabildiğince seyrek olduğu görülmektedir (Şekil 3.21.a; Şekil 3.22.a). Büyüme süresi 4 saate çıkarıldığında ise Ag nanoyapıların yüzey üzerinde daha çok yoğunlaştığı ve ortalama boyutlarının da 230 nm'ye ulaştığını görmekteyiz (Şekil 3.21.b; Şekil 3.22.b). 24 saatin sonunda ise Ag nanoyapılarının neredeyse bütün yüzey üzerini yoğun bir şekilde kapladığı ve boyutlarının da 511 nm olduğu görülür (Şekil 3.21.c; Şekil 3.22.c). Çalkalanmaya devam edilmesi halinde 48 saatin sonunda Ag nanoyapılarının artık yüzey üzerinden kalkarak Ag iyonlarının birbiri üzerine istiflenir mikron boyutlarına ulaştığı yapılar elde edildi (Şekil 3.21.d; Şekil 3.22.d).



Şekil 3.23. Optimize edilmiş büyüme çözeltisi içerisinde a) 1 saat, b) 4 saat, c) 24 saat ve d) 48 saat çalkalanarak büyütülen Ag nanoyapılarının $3 \mu\text{m}^2$ 'lik bir alanı dikkate alınarak ImageJ programı kullanılarak elde edilen ortalama boyut analizi.

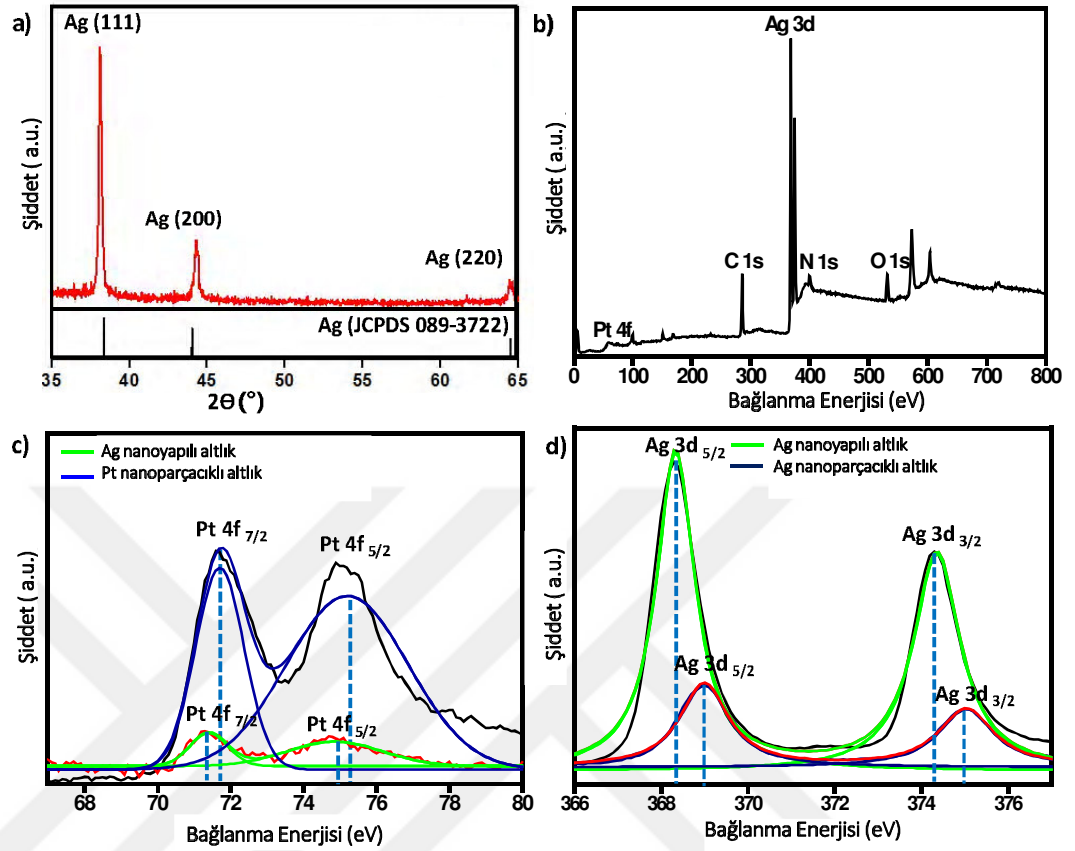
Elde edilen bu sonuçlara göre Ag nanoyapılarının Pt çekirdekleri üzerinde yoğun ve homojen bir şekilde büyümesi için 1 saat çalkalanması gerektiğine karar verilmişti.

Ag nanoyapılarının kimyasal bileşimi EDX analizi aracılığıyla karakterize edildiğinde Ag nanoyapıların varlığı net bir şekilde görülürken Ag nanoyapıları altında kalan Pt nanoparçacıkları ise yaklaşık 2 keV civarındaki küçük bir pikten sorumludur (Şekil 3.23). Ayrıca 1 saat sonunda Ag'nin kütlece oranı %58,32 iken 24 saatin sonunda bu oran %68,97'ye çıkmaktadır.



Şekil 3.24. 30 nm çapında Pt çekirdekleri üzerinde a) 1 saat ve b) 24 saat süresince büyütülen Ag nanoyapılarının bulunduğu yüzeyden alınan EDX analizleri.

Pt çekirdekleri üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarının kristal yapısını karakterize etmek için 35-65° aralığındaki XRD deseni elde edildi. Şekil 3.24.a'da görüldüğü gibi 38,10; 44,31 ve 64,45° konumlarında yer alan üç adet pik sırasıyla fcc kristal yapısına sahip Ag'nin (111), (200) ve (220) difraksiyon düzlemlerine aittir (JCPDS 089-3722) [90]. Ag nanoyapıların bulunduğu altlıktan alınan XRD desenine bakıldığında Ag'nin fcc yapısına ait pikler mevcut iken Pt varlığından pek söz edilemez. Bunun nedeni yüzeyde yoğun büyüyen Ag yapısının Pt çekirdeklerini baskıladığı ve Pt'den yeterli sinyalin alınamamasıdır. (111) düzlemi daha düşük enerjiye sahip olduğundan kristal büyümesi tercihli olarak bu düzlem üzerinde yoğunlaşmıştır [91].



Şekil 3.25. Pt nanoparçacıkları üzerinde büyütülen Ag nanoyapıların bulunduğu altlık üzerinden alınan a) XRD analizi ve b) XPS spektrumu. c) P2VP fırçalar üzerine sabitleştirilmiş Pt nanoparçacıkları ve üzerinde Ag nanoyapılarının bulunduğu Pt nanoparçacıklarının 4f bandındaki, d) P2VP fırçalar üzerine sabitleştirilmiş Ag nanoparçacıkları ve Pt nanoparçacıkları üzerinde büyütülmüş Ag nanoyapılarının 3d bandındaki yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.

Nanoyapıların kimyasal bileşimlerini daha detaylı karakterize edebilmek için XPS analizleri yapıldı (Şekil 3.24.b). XPS analizleri sonucu Ag, Pt, C, O ve N elementlerinin pikleri gözlemlendi. C, O ve N pikleri, Pt nanoparçacıkları yüzeye sabitlemek için kullandığımız P2VP fırçalardan ve büyüme reaksiyonuna eklediğimiz reaktanların yüzey üzerindeki kalıntılarından kaynaklanabilir. Spektrumda baskın olan pik 368 eV civarında gözlenen Ag pikidir. Bu pikin varlığı, Pt nanoparçacıkları üzerinde Ag nanoyapılarının başarılı bir şekilde büyüdüğünü de kanıtlamaktadır. Pt çekirdeklerinden kaynaklı 71,6 eV civarında ufak bir pik gözlenmiştir. Pt nanoparçacıklarına ait pik nispeten çok küçüktür

çünkü XPS analizinin doğası gereği yüzey üzerinden yaklaşık 5 nm derinlikten bilgi alınmaktadır.

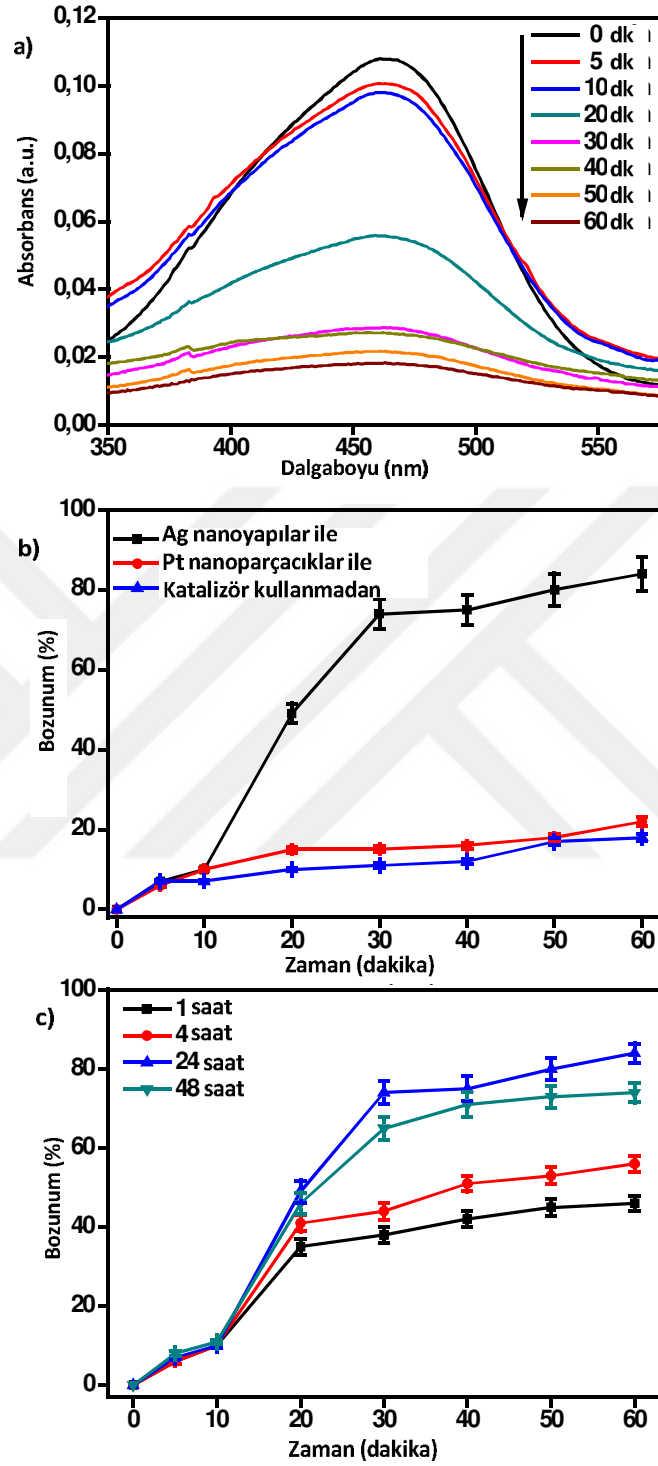
Pt ve Ag arasındaki etkileşimin daha detaylı incelenebilmesi için Pt 4f ve Ag 3d piklerinin bulunduğu bölgelerden yüksek çözünürlüklü XPS analizleri yapıldı. Üzerinde Ag nanoyapılarının büyütülmüş olduğu Pt nanoparçacıklarından alınan spektruma göre Pt 4f bandı, sırasıyla 71,4 eV ve 74,9 eV konumlarında yer alan Pt 4f_{7/2} ve Pt 4f_{5/2} elektronlarına denk gelen iki ayrı pike bölünmüştür (Şekil 3.24.c). Üzerinde Ag nanoyapıları büyütülmeksizin yalnızca Pt çekirdeklerinin P2VP fırçalar üzerine sabitleştirildiği altlıktan alınan kısmı XPS spektrumuna göre ise Pt 4f_{7/2} ve Pt 4f_{5/2} elektronlarının sorumlu olduğu pik merkezleri sırasıyla 71,8 eV ve 75,2 eV konumlarına kaymıştır. Ag nanoyapıların Pt çekirdekleri üzerinde büyümesi Pt'deki elektronların bağlanma enerjisinde negatif bir kaymaya sebep olmuştur.

Pt çekirdekleri üzerinde büyütülmüş olan Ag nanoyapılarının Ag 3d bölge aralığından alınan yüksek çözünürlüklü XPS spektrumuna göre ise 368,8 eV ve 374,3 eV konumlarında 5/2 ve 3/2 durumlarına ayrılmış karakteristik Ag 3d pikleri görülmektedir (Şekil 3.24.d). Pt çekirdekleri üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarının elektronik yapısını Ag nanoparçacıkları ile kıyaslayabilmek için P2VP fırçalar üzerine sabitleştirilmiş sitratla stabilize edilen 20 nm Ag nanoparçacıkları kullanıldı. Ag nanoparçacıklarının 3d_{5/2} ve 3d_{3/2} pikleri sırasıyla 369,0 eV ve 375,0 eV konumlarında yer almaktadır. Ag nanoyapıları için 3d elektronlarının bağlanma enerjisi Ag nanoparçacıkları ile kıyaslandığında 0,7 eV negatif kayma göstermiştir. Hem Ag 3d elektronlarının hem de Pt 4f elektronlarının bağlanma enerjilerinde meydana gelen bu kayma Ag nanoyapılarının Pt çekirdekleri üzerinde büyümesi sonucu Ag ve Pt ataomlarının elektronik yapısının değiştiğini gösterir. Elektronik yapılarındaki bu tarz değişiklikler Au ve Pt içeren bimetalik katalizörlerde gözlenmişti [95]. Elektronik yapısındaki bu değişiklik, Pt ve Ag arasında elektron transferinin gerçekleşmesi ile alakalıdır. Ag'nin elektronegatifliği Pt'den düşüktür ve bu da Ag'den Pt'ye elektron geçebileceği anlamına gelir. Sonuç olarak bütün yapısal ve spektroskopik karakterizasyonlar P2VP fırçaları üzerinde sabitleştirilmiş Pt nanoparçacıkları üzerinde Ag nanoyapılarının oluştuğunu doğrulamaktadır.

3.1.2.2. Katalitik Aktivite

3.1.2.2.1. Metilen Turuncusunun Bozunum Reaksiyonu

Ag nanoyapıları ile dekore edilmiş altlığın katalitik aktivitesini incelemek için NaBH_4 varlığında MO'nun indirgenmesi model reaksiyon olarak kullanıldı. Deneyler, altlıkların MO sulu çözeltisi içerisine daldırılmasıyla gerçekleştirildi. İndirgenme prosesi, NaBH_4 indirgeyici ajanının eklenmesiyle başlatıldı. MO çözeltisi içesinden farklı zaman aralıklarında (0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 dk) UV-Vis spektrumu alındı (Şekil 3.25.a). Bozunum başlamadan önce MO çözeltisinin maksimum absorbens gösterdiği 464 nm dalga boyunda gözlenen pik, azo boyaları ile ilişkilidir [96]. Bu başlangıç zamanındaki absorbens değeri referans alınarak zaman ilerledikçe alınan UV-Vis spektrumları ile bozunum süreci açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 3.26. a) Ag nanoparçacıkları varlığında indirgeyici ajanın ortama eklenmesinden sonra belli zaman aralıklarında MO çözeltisinden alınan UV-Vis spektrumları. b) Farklı tip altlıklar için zamana karşı MO çözeltisinin bozunma yüzdeleri. c) Farklı büyüme sürelerinde elde edilen Ag nanoparçacıkları için zamana karşı MO çözeltisinin bozunma yüzdeleri.

Alınan her bir UV-Vis spektrumundaki yeni absorpsiyon değerine göre MO'nun bozunum oranı Denklem 2.3 kullanılarak hesaplandı (Şekil 3.25.b). Bozunum oranı 10 dk'ya kadar yavaşça azalırken 10 dk'dan sonra hızlı bir düşüş gerçekleşti. Muhtemelen bunun nedeni boyanın ve indirgeyici ajanın katalitik olarak aktif olan yüzey üzerine difüzyonu ile alakalıdır. MO'nun 464 nm dalga boyundaki karakteristik absorpsiyon değeri 60 dk sonra başlangıca göre yaklaşık olarak %83 oranında düşüş göstermiştir. Pt nanoparçacıkları üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarının MO'nun bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonu kataliz ettiğini gösterir. Pt çekirdekleri üzerinde büyüyen Ag nanoyapılarının yüzey alanı Pt çekirdeklere kıyasla oldukça büyük olduğundan Ag nanoyapıların hem katalitik etkileşimi sağlayan toplam yüzey alanını artırarak bozunumu hızlandırdığı hem de Pt ile Ag arasındaki sinerjik etkileşim sayesinde bozunuma katkı sağladığı söylenebilir.

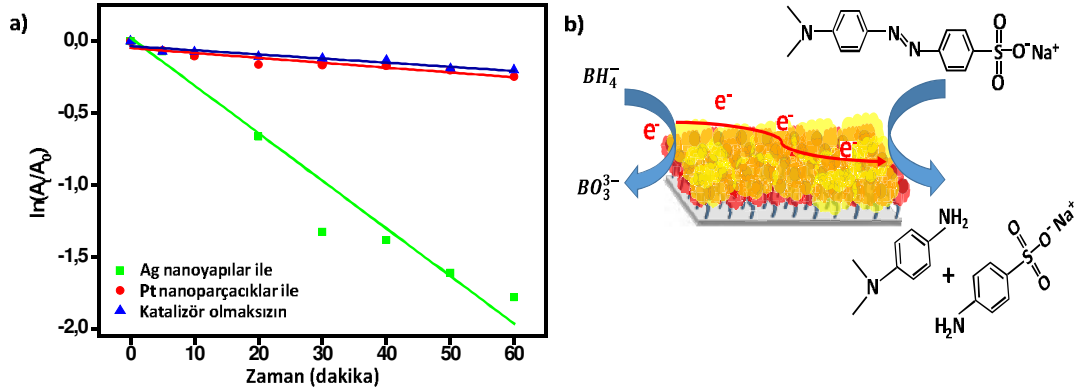
Şekil 3.25.b'de 30 nm çapında Pt çekirdeklerin sabitleştirildiği altlık varlığında MO'nun NaBH_4 aracılığıyla olan bozunumunda ise 464 nm deki başlangıç absorpsiyon değeri 60 dk sonra yalnızca yaklaşık olarak %22 kadar düşmüştür. MO'nun bozunum reaksiyonunda Pt çekirdeklerinin daha düşük aktivite sergilemelerinin nedeni Ag nanoyapılarının Pt'den daha düşük bir iş fonksiyonuna sahip olmalarıdır [97]. Buna neden olan etkenlerden biri de 30 nm çapındaki Pt çekirdeklerin halihazırda az olan toplam yüzey alanı çekirdeklerin polimer fırça ile etkileşerek daha da azalmış olmasıdır. Katalitik bozunma süreçleri yüzeyde gerçekleştiğinden toplam yüzey alanı oldukça önemlidir.

İndirgeyici ajan olarak kullandığımız NaBH_4 'ün etkisini tayin edebilmek için yalnızca NaBH_4 varlığındaki MO çözeltisinin bozunumu Şekil 3.25.b'de görüldüğü gibi UV-Vis spektrumu ile gözlemlenmiştir. Aynı şartlar altında yalnızca NaBH_4 'ün 60 dk sonra yaklaşık olarak %18 kadarlık bir MO bozunumu gerçekleştirdiği görülür. Bu etki Pt çekirdeklerin MO bozunumuna olan katkısıyla neredeyse eşdeğerdir. Sonuç olarak Pt çekirdeklerin tek başına MO bozunumu kataliz etmediği fakat aralarındaki sinerjik etkinin ve elektron transfer prosesinin de katkısıyla Pt çekirdekleri üzerinde büyütülen Ag nanoyapıların MO bozunumunda oldukça etkili oldukları görülür. Katalitik deney sonuçları, Denklem 2.3. ile hesaplanan MO'nun yüzde bozunma oranları cinsinden kıyasladığında Ag nanoyapıların MO bozunumu için ne kadar etkili olduğu açıkça görülmektedir.

Altılığın katalitik aktivitesi Ag nanoyapılarının Pt çekirdekleri üzerinde büyüme sürelerine de bağıllık gösterir. Şekil 3.25.c’de 1 saat, 4 saat, 24 saat ve 48 saat’lik büyüme süresi sonrasında elde edilen Ag nanoyapılar ile gerçekleştirilen MO bozunum reaksiyonun zamana karşı bozunum yüzdesi verilmektedir. En yüksek oranda MO bozunumu 24 saat boyunca çalkalanarak hazırlanan Ag nanoyapıları ile elde edilmiştir. MO’nun bozunum yüzdeleri 1 saat, 4 saat, 24 saat ve 48 saat’lik büyüme süreleri için sırasıyla %46, % 56, %83 ve % 74 şeklindedir. Bu yapıların SEM görüntüleri dikkate alındığında Ag nanoyapılarının yüzey üzerindeki yoğunlukları ile doğru orantılı olarak katalitik aktivitesinin de değiştiğini söyleyebiliriz.

3.1.2.2.3. Metilen Turuncusunun Bozunumunun Kinetiği ve Mekanizması

MO boyasının katalitik bozunum kinetiği, MO çözeltisinin 464 nm’deki başlangıç absorpsiyon değeri dikkate alınarak her bir t anındaki absorpsiyon değeri de UV-Vis spektrumu ile ölçülerek zamana karşı çizilen $\ln(A_t/A_0)$ grafikleri ile gösterilmiştir (Şekil 3.26.a). Grafikteki noktalar üzerinden fit edilen eğrinin eğimi bize Langmuir-Hinshelwood kinetik denklemindeki (Denklem 2.4) birinci dereceden kinetik sabitlerini (k_{app}) vermektedir.



Şekil 3.27. MO boya molekülün a) farklı altlıklar kullanılarak gerçekleşen bozunma reaksiyonun kinetiği ve b) varsayılan bozunma mekanizması.

Ag nanoyapılarının varlığında NaBH_4 ile gerçekleştirilen MO bozunumu için lineer davranış sergileyen eğrinin eğiminden hesaplanan reaksiyonun kinetik sabiti $k_{app} = 0,0335 \text{ min}^{-1}$ iken 30 nm çapındaki Pt çekirdekli altılığın kullanıldığı reaksiyonun kinetik sabiti $k_{app} = 0,0034 \text{ min}^{-1}$ ve herhangi bir altlık kullanmaksızın yalnızca NaBH_4 ile

gerçekleştirilen reaksiyonun kinetik sabiti $k_{app} = 0,0029 \text{ min}^{-1}$ 'dir. Buradan da anlaşıldığı gibi Pt nanoparçacıkları üzerinde büyütülen Ag nanoyapılarının bulunduğu altlığın reaksiyon kinetik sabiti sırasıyla Pt çekirdekli altlık ve herhangi bir altlık olmaksızın gerçekleştirilen reaksiyonların kinetik sabitlerinden yaklaşık 10 kat ve 11,5 kat daha büyüktür. Bu çalışmada elde etmiş olduğumuz Ag nanoyapılarının reaksiyon kinetik sabitleri literatürde yapılmış olan birçok çalışmadan daha yüksek durumdadır [98, 99].

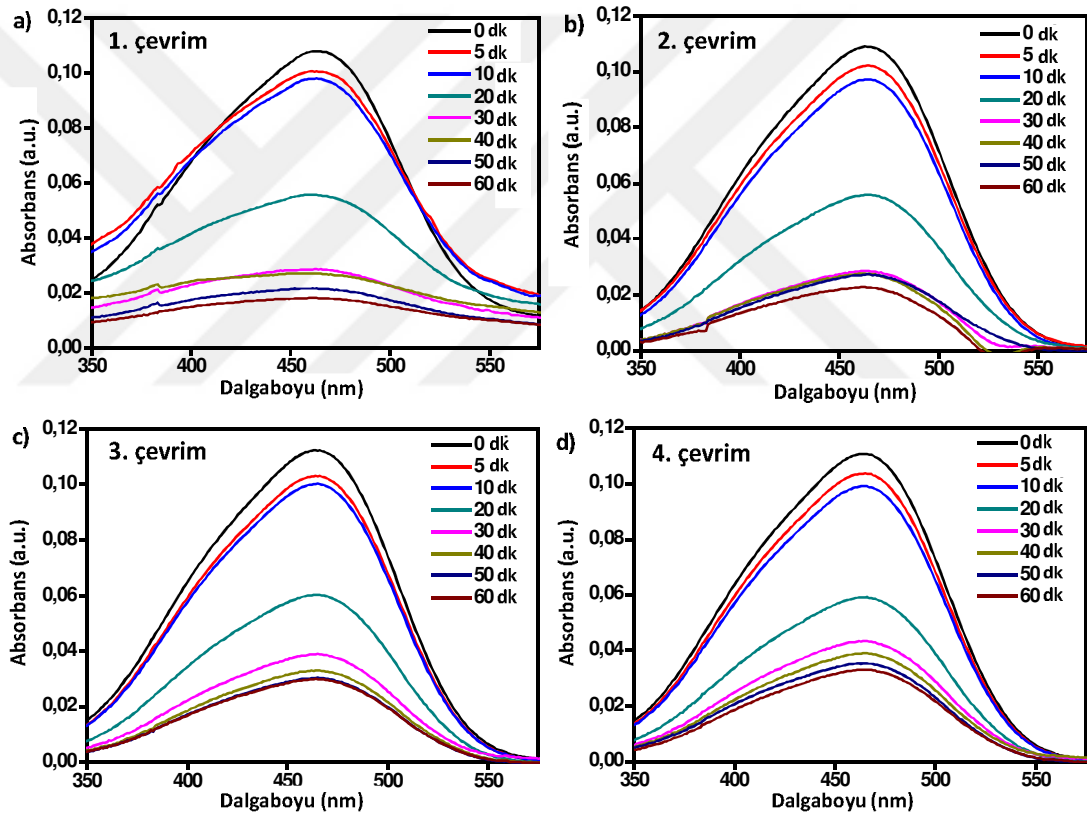
MO gibi zehirli ve kararlı organik boyaların ekolojik sisteme ve insan sağlığına verebileceği potansiyel zararlardan ötürü bozunmaları oldukça önem taşımaktadır. MO boyasının bozunumu termodinamik olarak mümkün iken kinetik olarak gerçekleşmesi çok uzun zaman almaktadır. Bu yüzden bir katalizör varlığında bu işlemin gerçekleştirilmesi elzemdir. MO boyasının olası indirgenme mekanizması Şekil 3.26.b'de resmedilmiştir. Katalitik indirgenme süreci verici NaBH_4 ile alıcı MO arasındaki elektron transferine dayanır. MO boya moleküllerinin bozunumu için gerçekleşen ilk adım eş zamanlı olarak BH_4^- iyonları ve boya moleküllerinin katalitik olarak aktif olan yüzey üzerine absorbe edilmesidir. Burada Ag nanoyapıları, elektrofilik olan boya molekülleri ile nükleofilik olan BH_4^- iyonları arasındaki elektron transfer ortamı olarak görev yapar [100]. Bu elektron transfer süreci boya moleküllerinin tamamen indirgeninceye kadar elektron kazanması şeklinde devam eder. Ag nanoyapılar aracılığıyla BH_4^- iyonlarından MO boyasına geçen elektronlar sayesinde MO molekülleri ilgili aromatik amin bileşimine indirgenirken BH_4^- iyonu da oksitlenerek BO_3^{3-} formuna dönüşür.

Hazırlamış olduğumuz katalitik olarak aktif olan platformun yüksek katalitik aktivite göstermesinin nedenlerinden biri, kendine özgü düzensiz şeklinden dolayı Ag nanoyapılarının yüksek yüzey alanına sahip olması ve bunun da elektron transfer sürecine katkıda bulunmasıdır. XPS verilerinde görüldüğü üzere Pt çekirdeklerden Ag nanoyapılara verilen elektronlar da MO boyasının indirgenmesine katkı sağlayarak bozunumu hızlandırmaktadır. Verici olarak görev yapan NaBH_4 ile alıcı olarak davranan boya molekülleri arasındaki redoks potansiyel farkını azaltmakta etkili olan bu elektron transfer adımları boyanın bozunumunda önemli rol oynar.

3.1.2.2.3. Katalitik Altlığın Yeniden Kullanılabilirliği

Atık suların temizlenmesi işlemlerinde katalizörlerin maliyeti ve verimliliği kadar kararlılıkları da oldukça önemlidir. (0,2:0,4) (Ag:HQ) büyüme çözeltisi içerisinde 1 gün boyunca çalkalanarak Pt çekirdekleri üzerindeki büyümesi optimize edilen Ag

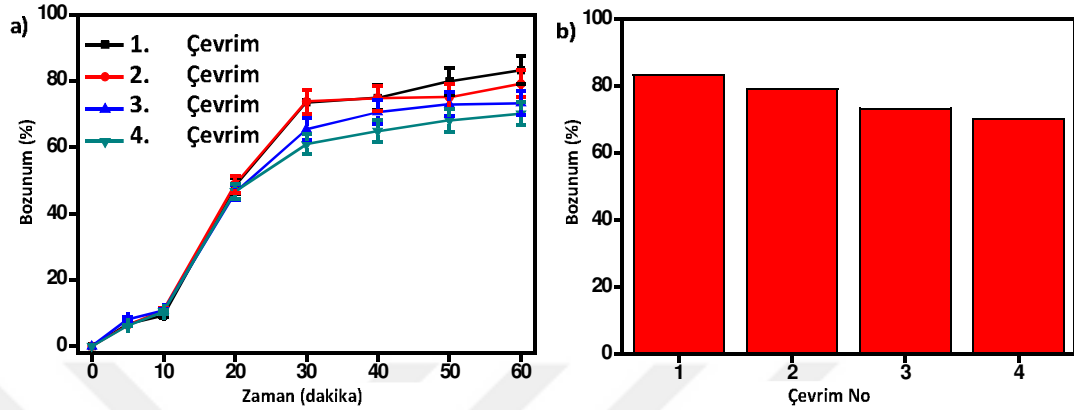
nanoyapılarının bulunduğu altlığın MO boyasının katalitik bozunumu için en etkili altlık olduğu görüldü. Bu şekilde hazırlanan katalitik olarak aktif katı altlıkların en büyük avantajı da malzeme kaybına neden olmaksızın geri dönüşümün sağlanması ve hiçbir ek işlem gerektirmeksizin bozunan maddeden tamamen ayrıştırılabilmesidir. Ag nanoyapıların bulunduğu altlıkların MO bozunumu için sergilediği kararlılığını görebilmek adına 4 çevrim şeklinde gerçekleştirilen katalitik deney sonuçları Şekil 3.27'de verilmiştir.



Şekil 3.28. Katalitik olarak aktif olan altlıkların yeniden kullanılabilirliği. NaBH_4 aracılığı ile Ag nanoyapılar varlığında MO boya molekülünün a) birinci, b) ikinci, c) üçüncü ve d) dördüncü bozunum çevriminin UV-Vis spektrumları.

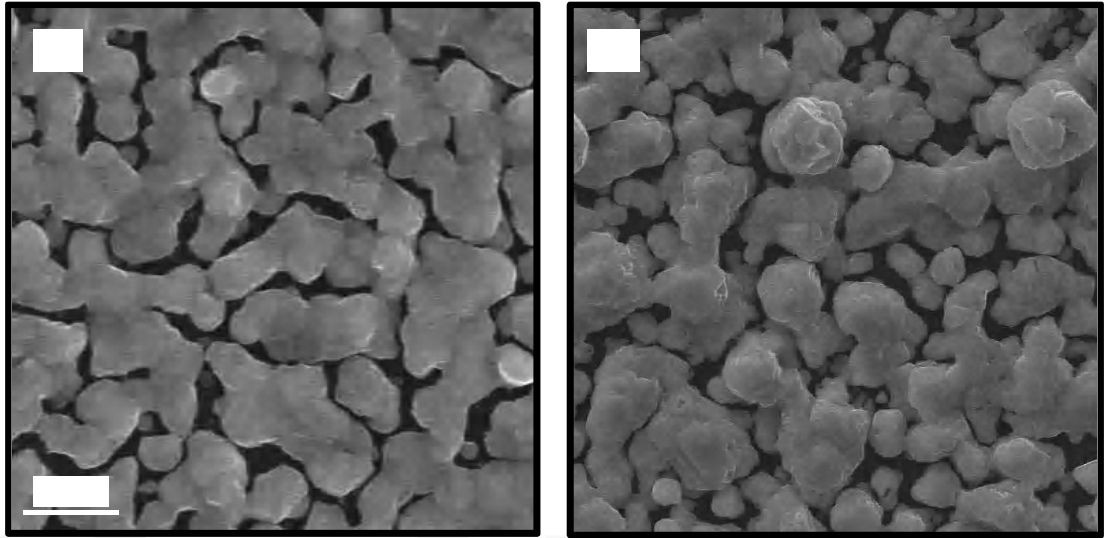
Katalitik indirgenme reaksiyonları dikkate alındığında 2. çevrim sonrasında MO boyasının bozunma oranı %3,5 azalırken 4. çevrim sonrasında malzeme tahribatı olmaksızın yalnızca %12 kadarlık bir düşüş yaşandığı görülür (Şekil 3.28). Bu düşüşün her bir çevrim sonrasında Ag yüzeyine absorbe olan boya moleküllerinin yüzeyden tam

olarak uzaklaştırılmadığı dolayısıyla bir diğer çevrim için absorbe olacak boya moleküllerinin yüzey alanının azaldığından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.29. Ag nanoyapıları ile dekore edilen altlıkların yeniden kullanılabilirliği. a) farklı bozunma reaksiyonu çevrimleri için bozunma yüzdesinin zamana göre grafiği, b) 1 saatlik bozunma reaksiyonu sonrası bozunma oranı yüzdelерinin çevrim sayılarına göre sütun grafiği.

Ag nanoyapılarının bulunduğu altlık ile gerçekleştirilen MO bozunumu deneyinde ilk çevrim öncesi ve dördüncü çevrim sonrasında altlık yüzeyi üzerinden alınan SEM resimlerinden görüldüğü gibi (Şekil 3.29) Ag nanoyapılarda kayda değer bir tahribat bulunmamaktadır. Dolayısıyla Pt nanoparçacıkları üzerinde büyütülen Ag nanoyapıların bulunduğu altlık, MO boya molekülünün indirgenme reaksiyonunda katalizör olarak etkili bir şekilde görev almaktadır.

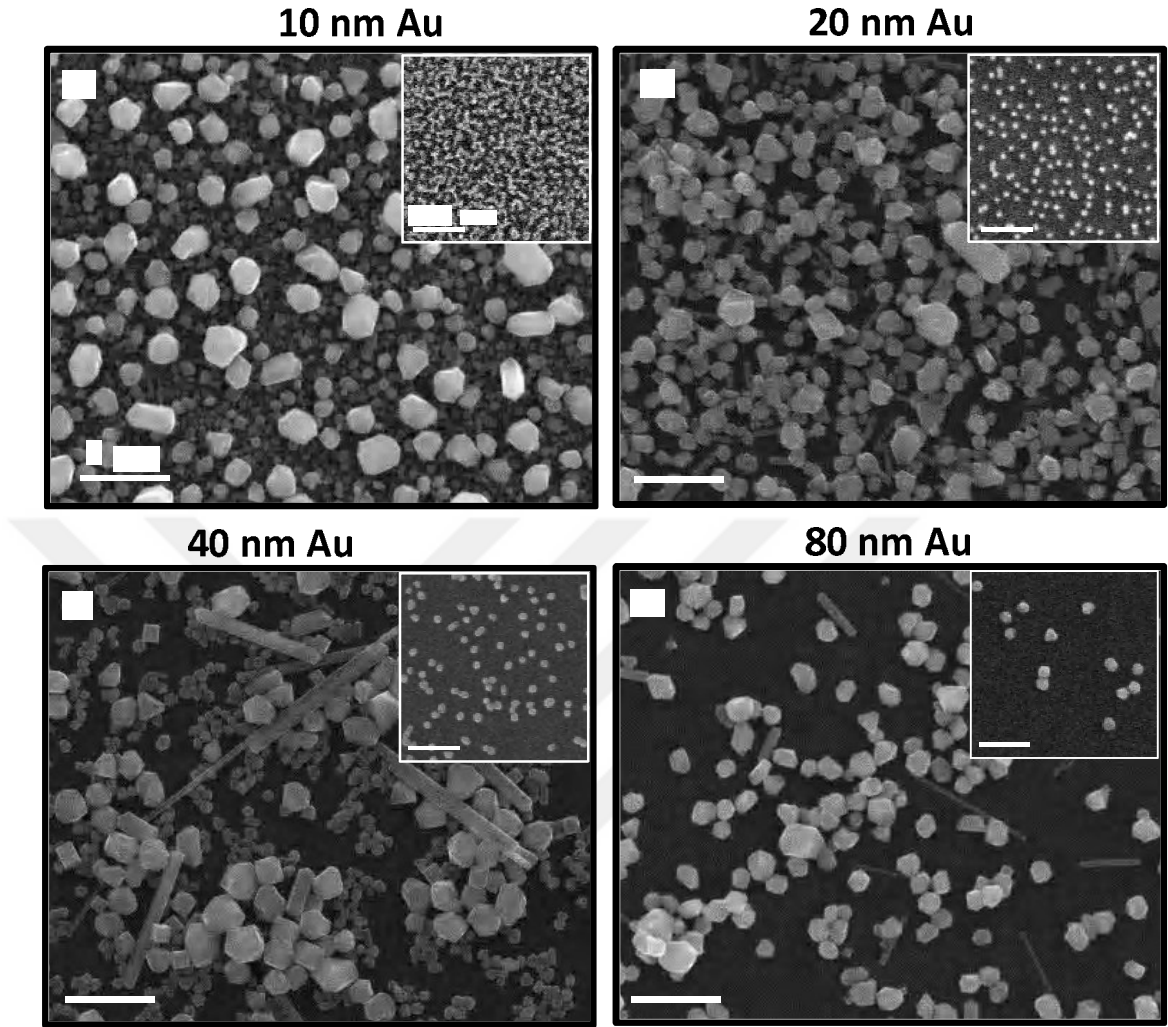


Şekil 3.30. MO boyasının a) bozunma prosesi öncesi ve b) bozunma prosesinin 4. çevriminden sonra Ag nanoyapılarının bulunduğu yüzeyden alınan SEM görüntüsü.

3.2. Cu Nanoyapılarının Büyütülmesi, Yapısal Karakterizasyonu ve Uygulamaları

3.2.1. Yapısal Karakterizasyon

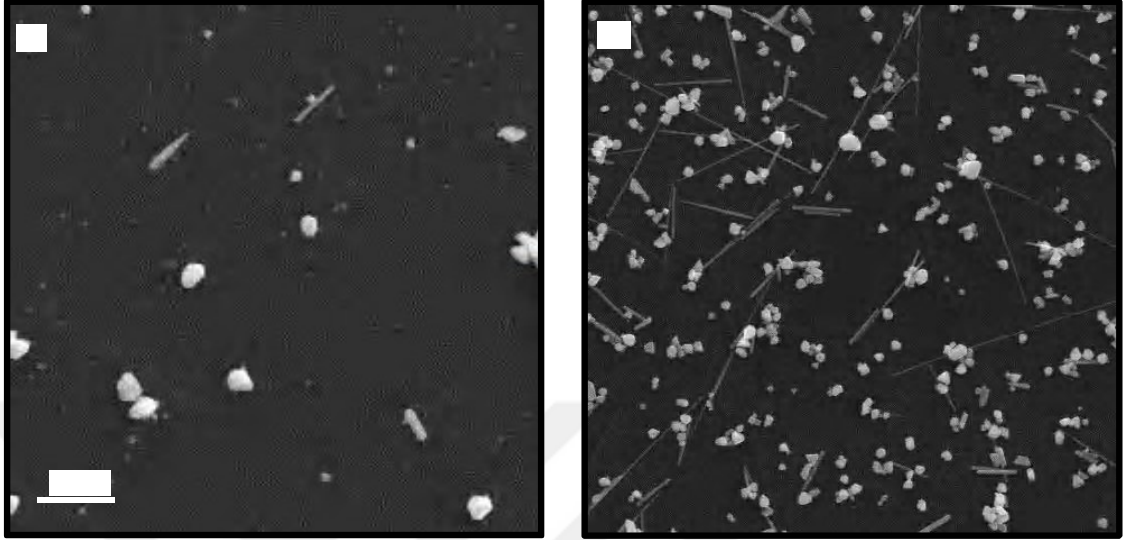
Kalınlığı yaklaşık olarak 12 nm olan bir ucundan alttaş yüzeyine aşılınmış PEG fırçaları 10 nm, 20 nm, 40 nm ve 80 nm çapındaki Au nanoparçacıkların sabitleştirilmesi için kullanıldı. Nanoparçacıkların boyutları arttıkça yüzey üzerine bağlanma yoğunluklarının da arttığı görülmektedir (Şekil 3.30. inset). CTAC varlığında Cu^{+2} iyonları AA aracılığı ile seçici olarak Au nanoparçacıkları üzerine indirgenerek Cu nanoyapıları oluşmaktadır (Şekil 3.30). Büyüme prosesi 1,5 saat karanlık bir ortamda 75°C 'de çalkalayarak gerçekleştirildi. Çekirdek aracılığıyla büyüme yönteminde CTAC genellikle katyonik bir yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadır [101].



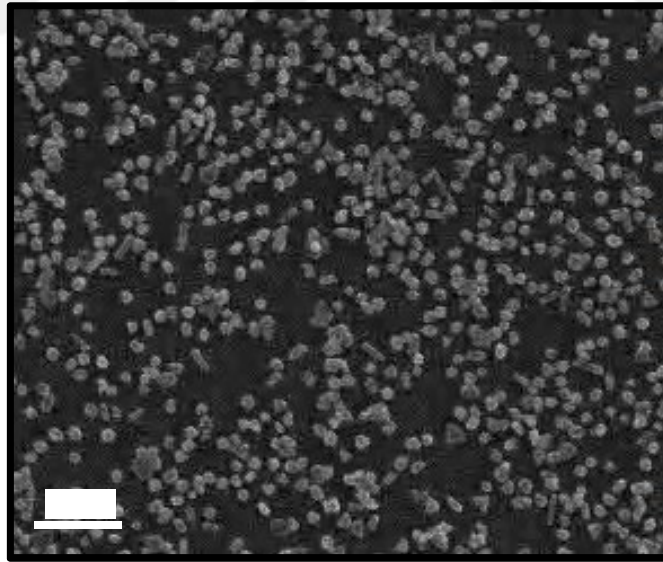
Şekil 3.31. Büyüme çözeltisi içerisinde daldırılan a) 10 nm, b) 20 nm, c) 40 nm ve d) 80 nm çapında Au nanoparçacıkların sabitlendiği altlığın 1,5 saat 75°C’de karanlıkta çalkalanarak elde edilen Cu nanoyapıların SEM görüntüsü. Inset: PEG fırçalar üzerine sabitleştirilen a) 10 nm, b) 20 nm, c) 40 nm ve d) 80 nm çapında Au nanoparçacıkların SEM görüntüsü.

Çekirdek olarak kullanılan Au nanoparçacıklarının varlığı Cu nanoyapılarının büyümesi için kritik rol oynamaktadır. Au nanoparçacıkları olmadan aynı şartlarda gerçekleştirilen kontrol deneylerinde (1,5 saat boyunca 75°C çalkalanarak) hem Si altlık hem de PEG fırçaların aşınlanmış olduğu altlık üzerinde kayda değer bir Cu nanoyapı oluşumu gözlenmedi (Şekil 3.31). Ayrıca Au nanoparçacıkların sabitlendiği altlığın bulunduğu büyüme çözeltisinin 1,5 saat boyunca 75°C’de sürekli olarak çalkalanması da Cu nanoyapılarının büyüme kinetiğini etkileyen diğer önemli bir etkidir. Büyüme

çözeltisinin çalkalanması halinde yüzey üzerinde büyüyen Cu nanoyapılarının çok daha küçük ve seyrek olduğu görülmektedir (Şekil 3.32).



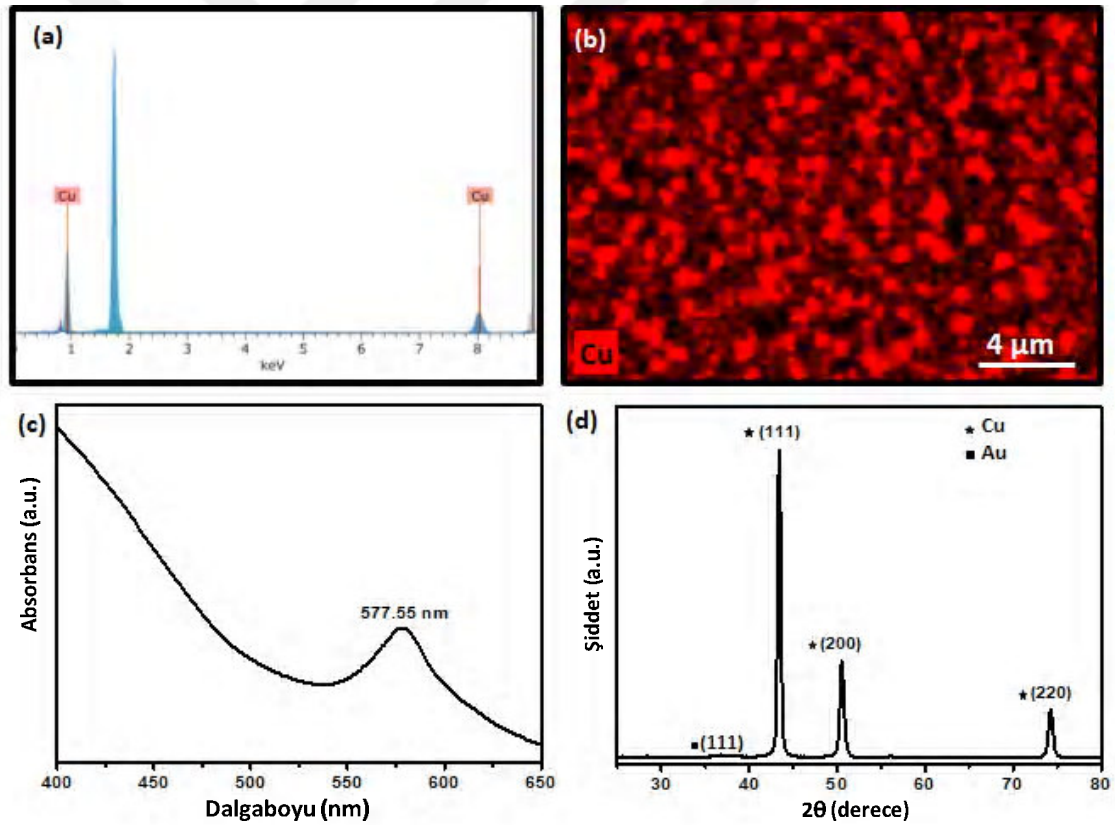
Şekil 3.32. a) Si altlık ve b) PEG fırçaların aşılannmış olduğu altlık ile gerçekleştirilen deney sonrası yüzeyde büyüyen Cu nanoyapılarının SEM görüntüsü.



Şekil 3.33. 10 nm çapında Au çekirdekleri üzerinde 1,5 saat boyunca 75°C’de çalkalanmadan büyütölen Cu nanoyapılarının SEM resimleri.

10 nm çapında Au nanoparçacıkları üzerinde büyütölen Cu nanoyapıları farklı teknikler ile karakterize edildi. Altlık üzerinden alınan EDX spektrumu ve elementsel haritalaması Cu nanoyapıların 10 nm Au çapında çekirdekleri üzerinde büyüdüğünü doğrulamaktadır (Şekil 3.33.a, b). Cam altlık üzerinde sabitleştirilen Au nanoparçacıkları kullanılarak

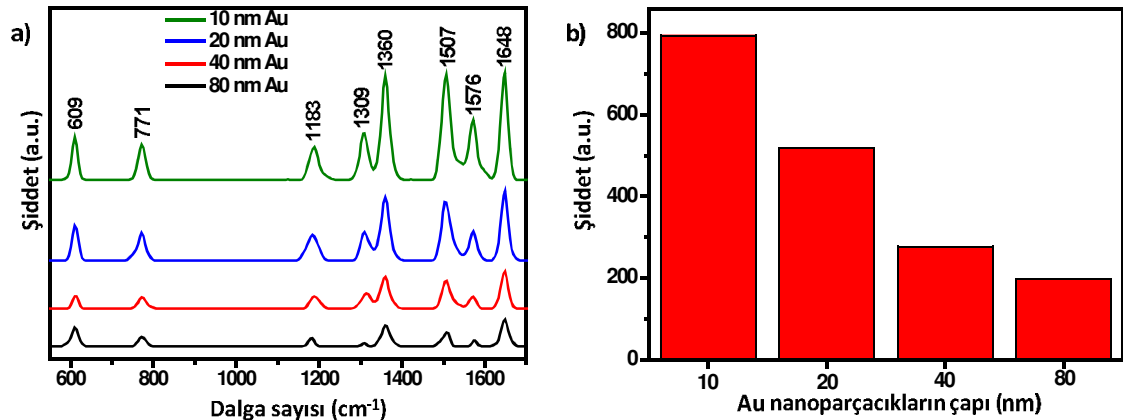
büyütülen Cu nanoyapılarının UV-Vis spektrumu alındığında ise 577 nm civarında bir absorbans piki sergilediği görülür (Şekil 3.33.c). Bu pik literatürde var olan oksitlenmemiş Cu nanoyapıların plazmon rezonansı ile uyumludur [102]. Nanoyapıların kristal yapısını daha detaylı araştırabilmek için ise XRD analizleri gerçekleştirildi (Şekil 3.33.d). $43,5^\circ$; $50,6^\circ$ ve $74,4^\circ$ konumlarında yer alan XRD pikleri sırasıyla (111), (200) ve (220) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (JCPDS N: 85-1326). Hazırlanan metalik nanoyapının XRD deseni metalik bakırın yüzey merkezli kübik kristal yapısına ait 2θ değerleri sergilemektedir. $37,6^\circ$ civarında görülen pik ise Au nanoparçacıklarının baskın olan (111) kristal düzlemine aittir [103]. Bu piklerin dışında XRD deseninde herhangi bir kirlilik piki görülmemektedir.



Şekil 3.34. 10 nm çapında Au çekirdekleri üzerinde 75°C 'de büyütülen Cu nanoyapılarından elde edilen a) EDX analizi, b) elementsel haritalama, c) UV-Vis spektrumu ve d) XRD deseni.

Üretilen Cu nanoyapılı altlığın SERS aktivitesi ve optimizasyonu 532 nm dalga boylu lazer ile 100 μM'lık R6G kullanılarak tayin edildi. 75°C 'de farklı çekirdek boyutları

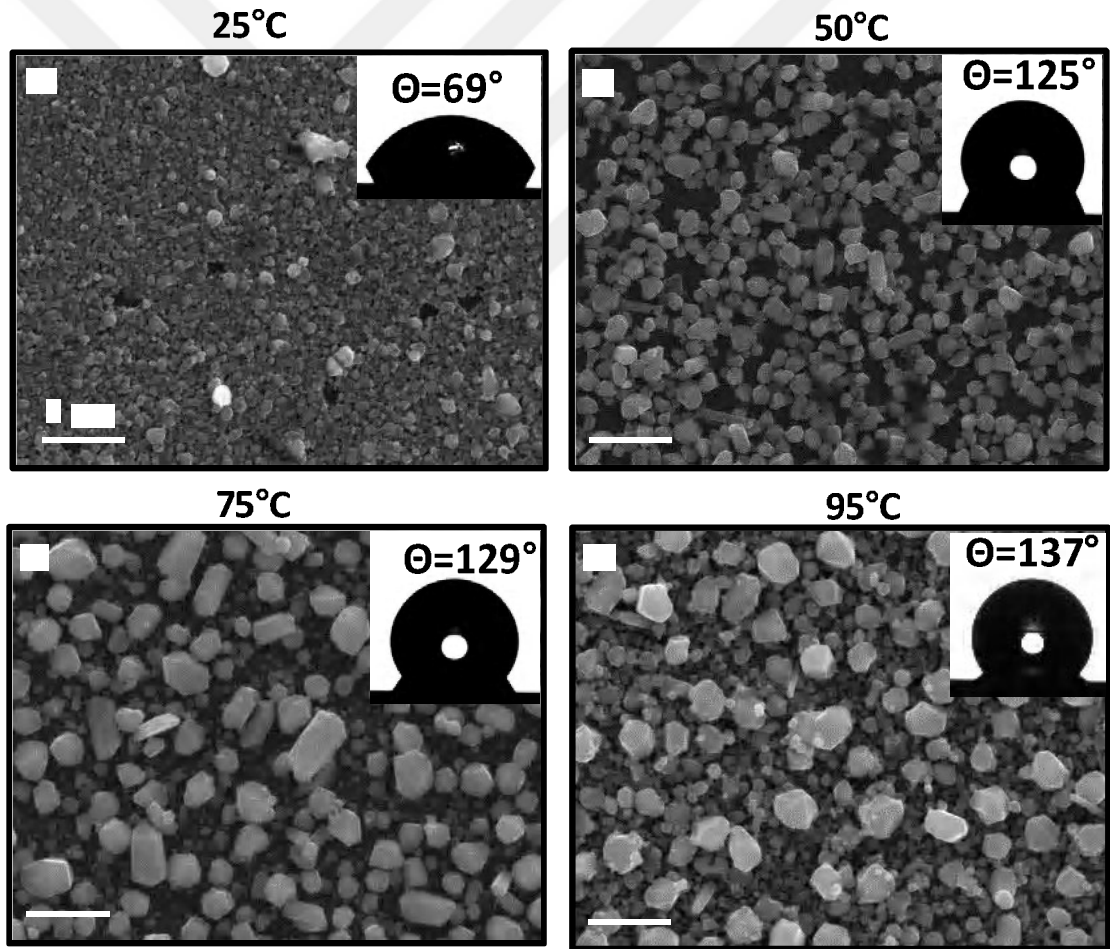
üzerinde büyütülen Cu nanoyapıları aracılığıyla R6G'nin karakteristik Raman pikleri net bir şekilde görüldü (Şekil 3.34.a). 609 cm^{-1} , 771 cm^{-1} ve 1183 cm^{-1} konumlarında R6G'nin sırasıyla C-C-C düzlem içi, C-H düzlem dışı ve C-H düzlem içi titreşim modları yer almaktadır. 1309 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1507 cm^{-1} , 1576 cm^{-1} ve 1648 cm^{-1} 'deki bantlar ise C-C gerilme titreşim moduna karşılık gelmektedir [49]. Karakteristik pik şiddetleri kullanılan Au çekirdek boyutuna göre değişmektedir. Çekirdek boyutu azaldıkça SERS aktivitesinin arttığı ve dolayısıyla 10 nm çapındaki Au çekirdekleri ile en yüksek SERS aktivitesine sahip olduğumuzu söyleyebiliriz (Şekil 3.34.b). Çekirdekler üzerinde büyütmüş olduğumuz Cu nanoyapılarının morfolojisi ve yüzey üzerindeki yoğunlukları dikkate alındığında bu sonuç şaşırtıcı değildir. Cu nanoyapıların, elektromanyetik alanların hapsolup şiddetlerinin artırıldığı sıcak noktaların oluşmasına izin verecek kadar birbirine yakın olması beklenir. Ayrıca Cu nanoyapıların keskin köşe ve kenarları da sıcak noktaların oluşması için oldukça idealdir. Özellikle de 10 nm çapında Au çekirdeklerinin yüzey üzerine çok yoğun bir şekilde başlanmış olması hem Cu nanoyapıların oluşumu hem de sonrasında elde edilen SERS aktivitesi için oldukça kritiktir. Bundan dolayı sonraki çalışmalarımızda 10 nm çapında Au çekirdekleri kullanılarak devam edildi.



Şekil 3.35. Farklı boyutlardaki Au çekirdekleri kullanılarak elde edilen Cu nanoyapıların 100 μM R6G için Raman spektrumu. b) 1360 cm^{-1} 'deki pik şiddeti kullanılarak çekirdek boyut etkisinin pik şiddetlerine göre karşılaştırılması.

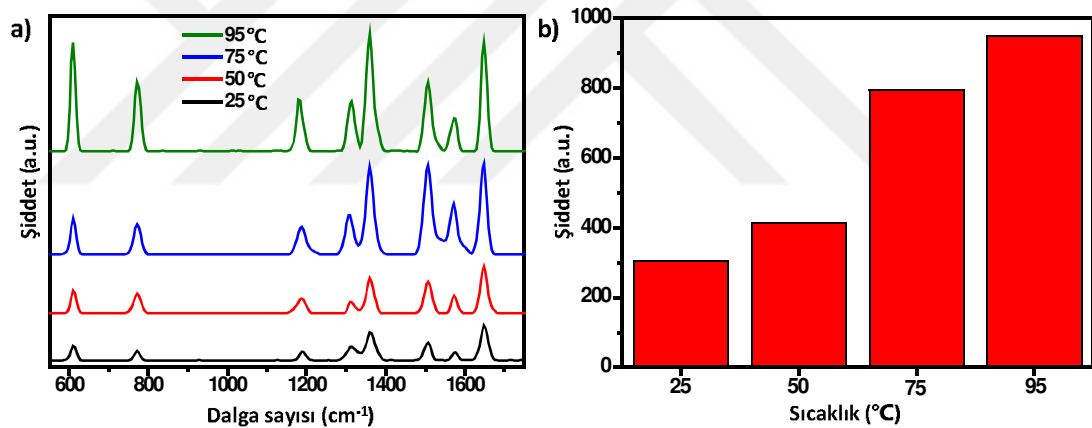
Büyüme çözeltisinin sıcaklığı, Cu nanoyapılarının morfolojisini ve dolayısıyla elde edilen yüzeyin ıslanabilirliğini etkileyen önemli bir parametredir. Oda sıcaklığından 95°C 'ye kadar farklı sıcaklık değerlerinde reaksiyon gerçekleştirilerek elde edilen Cu nanoyapılarının morfolojileri elektron mikroskobu ile görüntülendi (Şekil 3.35).

Reaksiyon sıcaklığı arttıkça oluşan Cu nanoyapılarının boyutunun ve yüzey üzerindeki yoğunluklarının arttığı gözlenir. Cu nanoyapılarının sentezinde sıcaklığın önemli bir parametre olduğu yapılmış önceki çalışmalarda dile getirilmişti [104]. 25°C’de Cu nanoyapıların neredeyse ince film gibi bütün yüzey üzerinde minimum boşluk bırakacak şekilde büyüdüğü görülmektedir. Sıcaklık arttıkça hem Cu nanoyapılarının boyutu artmakta hem de Cu nanoyapılar arasında mikron altı boşluklar oluşacak şekilde düzenlenmektedirler. Bu boşlukların varlığı yüzeyin hidrofobikliğini arttırmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 25°C’den 95°C’ye çıkarıldığında yüzeydeki 2 µL’lik su damlasının temas açısı da 69°’den 137°’ye çıkmaktadır (Şekil 3.35. inset). Nanoparçacıklar arasında tuzaklanmış havanın temas açısını artırdığını biliyoruz [105].



Şekil 3.36. 10 nm çapında Au nanoçekirdekleri kullanılarak a) 25°C, b) 50°C, c) 75°C ve d) 95°C’de büyütülen Cu nanoyapılarının SEM resimleri. Inset: İlgili yüzeyin su temas açısı.

Cu nanoyapılarının morfolojisi ve ıslanabilirliğinin yanı sıra reaksiyon sıcaklığının SERS aktivitesi üzerinde de etkili olduğunu görmekteyiz. Karakteristik R6G piklerinin şiddeti, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla beraber artmaktadır (Şekil 3.36). İncelenen sıcaklık aralığında SERS performansının en yüksek olduğu değer 95°C olarak bulunmuştur. Hem Cu nanoyapılarının morfolojisi hem de yüzeyin ıslanabilirliği bu sonuca katkı sağlamaktadır. Sıcaklığın artmasıyla beraber Cu nanoyapılarının kendine has bir şekilde anizotropik olarak büyümesi sıcak noktaların oluşumunu arttırmıştır. Yüzeyin hidrofobikliği ise dolaylı olarak SERS aktivitesini olumlu etkilemektedir. Hidrofilik bir yüzey ile kıyaslandığı takdirde hidrofobik bir yüzey üzerine damlatılan analit molekülü daha az alan üzerinde yoğunlaşarak kuruyacaktır. Bu da analit moleküllerin daha küçük bir alanda daha çok sayıda olmasını sağlayacaktır. Bu da dolaylı olarak analit moleküllerin tayini için gerekli karakteristik pik şiddetlerini etkileyecektir.

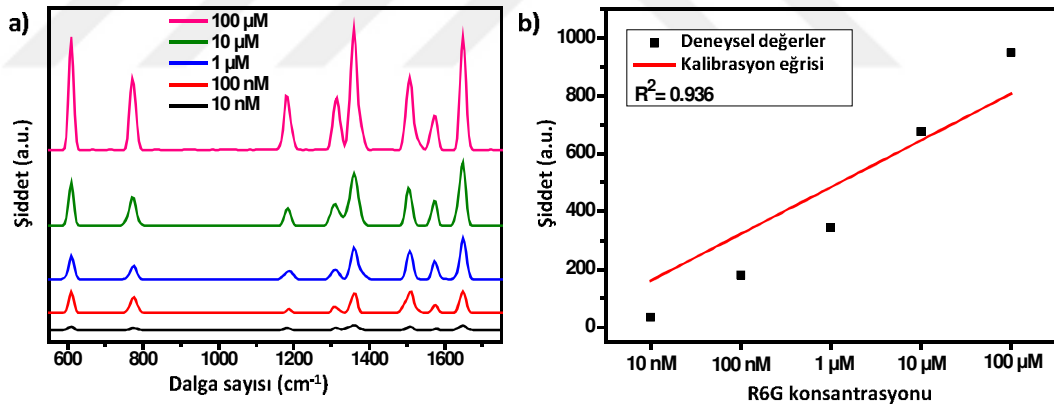


Şekil 3.37. a) 10 nm çapında Au nanoparçacıkları üzerinde farklı reaksiyon sıcaklıklarında büyütülen Cu nanoyapılar kullanılarak elde edilen 100 μ M R6G'nin Raman spektrumları. b) Reaksiyon sıcaklıklarına göre R6G'nin 1360 cm^{-1} 'deki pik şiddetlerinin karşılaştırması.

Yapılan karakterizasyonlar sonucu SERS performansı en yüksek olan Cu nanoyapıların 95°C'de 10 nm Au çekirdekleri üzerinde büyütülerek elde edildiği görüldü. Bundan sonraki SERS uygulamaları için bu deneysel koşullarda hazırlanan Cu nanoyapılı altlıklar kullanıldı.

3.2.2. SERS Uygulamaları

SERS çalışmaları için en önemli amaç, analit maddelerin tekrar edilebilir bir şekilde en düşük konsantrasyonlarda bile tayin edilebilmesidir. SERS aktif altlıkların nitelendirilebilmesi için de tayin edebilme limitinin (LOD) belirlenmesi şarttır. Bu amaçla elimizde Cu nanoyapılı SERS aktif altlık üzerine farklı konsantrasyonlarda R6G çözeltisi hazırlanarak aynı miktarlarda damlatıldı ve 10 nM gibi düşük bir konsantrasyonda bile R6G'nin karakteristik Raman piklerinin tayin edilebildiği görüldü (Şekil 3.37.a). Bu düşük LOD değeri literatürdeki diğer Cu tabanlı SERS altlıkları ile kıyaslandığında [106, 107] görülüyor ki hazırlamış olduğumuz SERS aktif altlık oldukça hassas bir tayin edebilme kabiliyetine sahiptir. Şekil 3.37.b'de görüldüğü gibi R6G'nin 1360 cm^{-1} 'deki pik şiddetleri R6G'nin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak çizildiğinde 0,936 değerinde bir korelasyon katsayısına (R^2) sahip neredeyse lineer bir eğri elde ediliyor. Bu sonuçlar Cu nanoyapılı SERS aktif altlığımızın düşük konsantrasyonlu analit çözeltilerin tayininde rahatlıkla kullanılabileceğini göstermiştir.

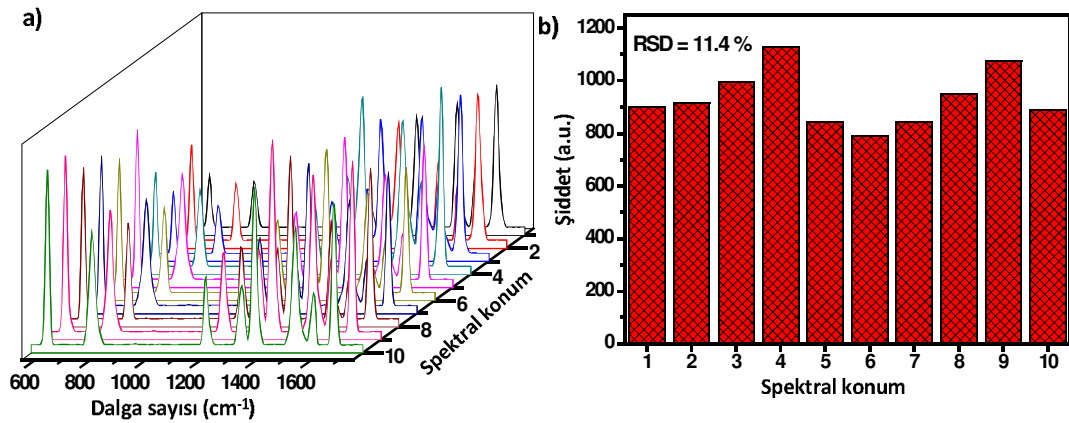


Şekil 3.38. a) 10 nm çapında Au çekirdekleri üzerinde 75°C 'de üretilen SERS aktif Cu nanoyapılarının aracılığıyla alınan farklı konsantrasyon aralığındaki R6G çözeltilerinin Raman spektrumu. b) 1360 cm^{-1} 'deki pik şiddetlerinin R6G çözeltisinin konsantrasyonunun fonksiyonu olarak çizilen kalibrasyon eğrisi.

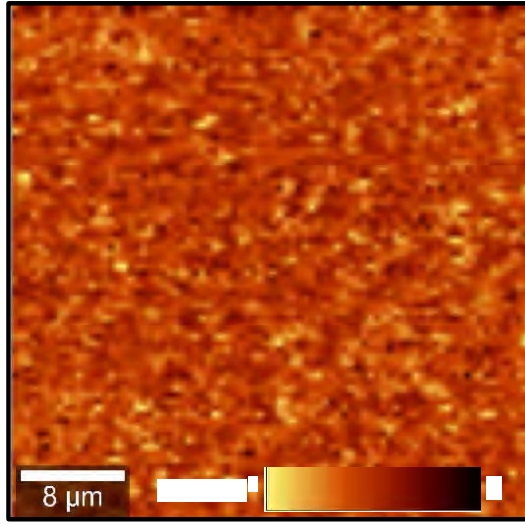
Cu tabanlı SERS aktif altlığımızın performansını betimleyebilmek için Denklem 2.2'yi kullanarak analitik artış faktörü hesaplandı. 10 nM R6G çözeltisinin 1360 cm^{-1} 'deki Raman pik şiddeti ile referans olarak kullandığımız Si yüzey üzerine damlatılan 1 mM'lık R6G çözeltisinin 1360 cm^{-1} 'deki pik şiddeti dikkate alınarak hesaplanan AEF değeri

$2,04 \times 10^5$ 'dir. Bu değer, literatürdeki Cu kullanılarak elde edilen SERS aktif altlıklar ile kıyaslandığında yüksek kabul edilebilecek kadar verimli bir sonuçtur [108, 109].

Hassasiyetinin yanı sıra Cu tabanlı altlığımızın SERS performansını değerlendirmek için yüzey üzerinde Raman şiddetinin ne oranda değişmediğini tayin edebilmemiz gerekir. Bu amaçla $100 \mu\text{M}$ R6G çözeltisinin damlatıldığı Cu tabanlı SERS aktif yüzey üzerindeki rastgele 10 noktadan aynı şartlar altında Raman spektrumu alındı (Şekil 3.37.a). 10 farklı noktadan alınan Raman spektrumunun 1360 cm^{-1} 'deki pik şiddetlerinin standart sapması (RSD) hesaplandığında %11,4 gibi düşük kabul edilebilecek bir değer elde edildi. Şekil 3.39'daki SERS haritalamasından da görülebileceği gibi Cu nanoyapılı SERS aktif yüzeyimiz yüksek oranda tekdüzelik sergilemektedir. 10 nm çapında Au çekirdeklerin homojen bir şekilde sabitleştirilmesi sonucu yüzey üzerinde neredeyse homojen olarak büyüyen Cu nanoyapılarının ve yüzey hidrofobikliğinin bu sonuç üzerinde etkisi büyüktür. Yüzeyin hidrofobik olması analit molekülün damlasının yüzey üzerinde "coffee-ring" etkisine maruz kalmasını ve analit moleküllerin damla alanı boyunca homojen dağılmasını sağlamıştır [110].

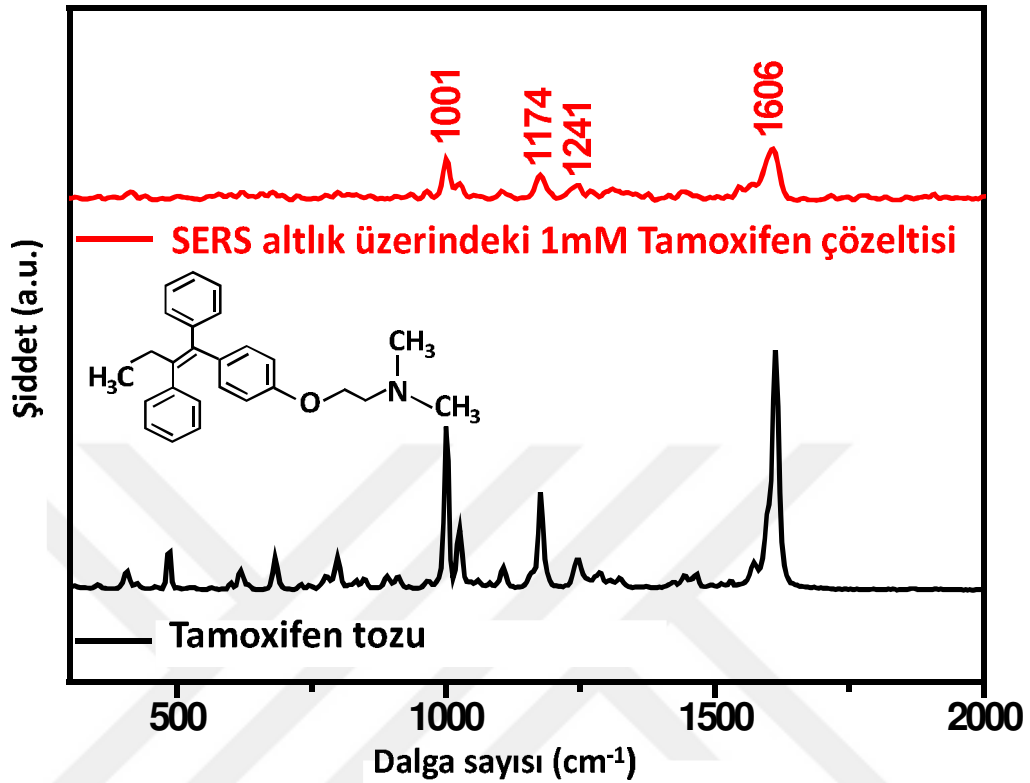


Şekil 3.39. a) Cu nanoyapılı SERS aktif yüzey üzerindeki $100 \mu\text{M}$ R6G çözeltisinden elde edilen Raman spektrumları. b) 1360 cm^{-1} 'deki pik şiddetinin değişimi.



Şekil 3.40. Cu nanoyapılı SERS aktif yüzey üzerindeki 100 μM R6G çözeltisinden elde edilen $(40 \times 40) \mu\text{m}^2$ Raman haritalaması.

SERS altlıklarının uygulama potansiyellerinin yüksek olduğu alanlardan biri atık sulardaki farmakolojik maddelerin tayin edilebilmesidir. Bu amaçla göğüs kanseri vakalarında östrojen hormonunun etkisini engellemek için kullanılan anti-kanser ilacı tamoxifen'in tayini gerçekleştirildi. İlk olarak tamoxifen ilacının toz halinin Raman spektrumu alınarak karakteristik pikleri belirlendi. Sonrasında 1mM'lık konsantrasyona sahip tamoxifen sulu çözeltisi hazırlandı ve SERS aktif yüzeyimiz üzerine damlatılarak Raman spektrumu alındı (Şekil 3.40).



Şekil 3.41. Cu tabanlı SERS aktif yüzeyden elde edilen 1 mM’lık tamoxifen çözeltisinin Raman spektrumu (kırmızı çizgi) ve tamoxifen tozunun Raman spektrumu (siyah çizgi). Inset: Tamoxifen’in kimyasal yapısı.

Cu tabanlı SERS aktif yüzey üzerinden elde ettiğimiz 1mM’lık tamoxifen çözeltisinin Raman spektrumunda sırasıyla C-H düzlem dışı bükülmesi, C-H düzlem içi bükülmesi, C-O gerilmesi ve C=C aromatik halka gerilmesi titreşim modlarına karşılık gelen 1001 cm⁻¹, 1174 cm⁻¹, 1241 cm⁻¹ ve 1606 cm⁻¹’deki tamoxifen’in karakteristik pikleri net bir şekilde tayin edilebilmektedir. Bu sonuçlar göstermektedir ki ürettiğimiz Cu tabanlı SERS aktif platform ile istenilen moleküllerin tayini verimli ve doğru bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

4. BÖLÜM

SONUÇ ve ÖNERİLER

Sonuç olarak gözlemlendi ki aşağıdan-yukarıya yaklaşımı benimsenerek çekirdek aracılığıyla büyütme yöntemi ile büyük yüzey alanlarında oldukça yüksek plazmonik aktiviteye sahip Ag ve Cu nanoyapılarının üretimi rahatlıkla sağlanmaktadır. Bu yaklaşım polimer fırçalar üzerine sabitleştirilen metalik nanoparçacıkların çekirdek görevi görmesi ile metal tuzlarının seçici olarak nanoparçacıklar üzerinde büyümeyi tercih etmesi esasına dayanır. Büyüme şartları hem SERS uygulamaları için hem de katalitik uygulamalar için oldukça kritik öneme sahiptir.

Au nanoparçacıkları üzerinde düzenli bir Ag büyümesi gerçekleşmesi halinde elde edilen altlık yüksek bir SERS aktivitesi sergilemiş ve $1,3 \times 10^7$ oranında bir artış faktörüne sahip olmuştur. Bu sayede 10^{-11} M mertebelerindeki düşük konsantrasyonlu analit moleküllerin tayini bile mümkün olmaktadır. Özellikle de kendine has pürüzlü, keskin köşe ve kenarlara sahip yapısı sayesinde ciddi bir elektromanyetik artış sağlanmıştır. Bu artış tek başına Au veya tek başına Ag'den elde edilen artıştan çok daha yüksek bir orandır. Benzer şekilde Au nanoparçacıkları üzerinde büyütülen Cu nanoyapıları hem sahip oldukları yüzey plazmonları hem de sergilemiş oldukları hidrofobik özellikten dolayı oldukça yüksek bir SERS performansı gösterdi. Au ve Ag metallerine nispeten daha ekonomik ve bol bulunan Cu metalinin bu şekilde elde edilmesi hem Au hem de Ag nanoyapılı SERS altlıklarına iyi bir alternatiftir. R6G'nin tayin edilmesi esnasında $2,04 \times 10^5$ kadarlık bir Raman sinyali artışı sergilemiştir.

Çekirdek aracılığıyla büyütme yöntemi kullanılarak Pt nanoparçacıkları üzerinde büyütülen Ag nanoyapıları metilen turuncusunun katalitik indirgenmesi sırasında yüksek aktivite sergiledi. Üretilen Ag nanoyapılı altlık sayesinde metilen turuncusunun bozunumu 60 dk sonra yaklaşık olarak %83 oranında gerçekleşmiştir. Burada Pt nanoparçacıklarının yüzey üzerine sabitleştirilmesi sayesinde yüksek yüzey alanına

sahip Ag nanoyapılarının büyütülmesi katalitik aktivite için kritik öneme sahiptir. Ayrıca katalitik malzemenin kolaylıkla analit çözelti içerisinde ayrıştırılması hem tekrar tekrar kullanımını sağlamış hem de ayrıştırma için herhangi bir işlem basamağına gerek kalmamıştır. Pratik uygulamalar için bu sonuç oldukça önemlidir. Bu çalışmada 4 kez art arda kullanılması sonucunda bile sadece %12 kadarlık bir verim düşüşü göstererek hala yüksek bir katalitik aktivite sergilemiştir.

Çekirdek aracılığıyla büyütme yöntemi sayesinde katı altlıklar üzerinde elde edilen plazmonik nanoyapılar sayesinde farklı uygulamalar için de oldukça yüksek aktiviteler sergilenmiştir. Bunun yanı sıra kimyasal sentez yöntemlerinde sıklıkla karşılaşılan ve hem SERS hem de katalitik uygulamalar için ciddi bir sorun olan topaklaşma sorununun önüne geçilerek nanoparçacıkların ayrıştırılması için herhangi bir stabilizör kullanımına gerek kalmamıştır. Katı altlık üzerinde elde edilen yapılar analit çözelti içerisinden herhangi bir madde kaybı olmaksızın kolaylıkla ayrıştırıldığından işlem basamağı azalmış ve tekrar tekrar kullanılabilmesi mümkün olmuştur. Özellikle de SERS uygulamaları için plazmonik nanoyapıların konumsal kontrollerinin önemli olması sebebiyle pahalı ve karmaşık litografi yöntemlerine gerek kalmadan kolay, erişilebilir ve tekrarlanabilir bir yöntemle üretim gerçekleştirilmektedir.

Çekirdek olarak kullanılan nanoparçacık ile üzerinde büyütülen metalik nanoyapının farklı bileşenlerde olması ayrıca uygulama aktiviteleri açısından ciddi öneme sahiptir. İki metal arasındaki sinerjik etkileşim sayesinde tek başına gözlenemeyen aktiviteler ikili metalik kombinasyonları halinde oldukça yüksek değerler sergilemektedirler.

İlerleyen çalışmalarda çekirdek aracılığıyla büyütme yöntemi kullanılarak çok daha farklı uygulama alanları için basit ve pratik bir şekilde ikili metalik nanoyapıların elde edilebileceği görülmüştür. Bu elde edilen ikili metalik nanoyapıların hem SERS aktivitelerinin hem de katalitik aktivitelerinin tek bileşenli formlarına göre daha yüksek olduğu elde edilen önemli sonuçlardan biridir.

KAYNAKLAR

1. Roduner, E. 2006. Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, **35** (7): 583-592.
2. Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., Higgitt, C. 2007. The Lycurgus cup-A Roman nanotechnology. **Gold Bulletin**, **40** (4): 270-277.
3. Amendola, V., Meneghetti, M. 2009. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, **11** (20): 3805-3821.
4. Jain, P. K., El-Sayed, M. A. 2010. Plasmonic coupling in noble metal nanostructures. **Chemical Physics Letters**, **487** (4-6): 153-164.
5. Li, M., Cushing, S. K., Wu, N. 2015. Plasmon-enhanced optical sensors: a review. **Analyst**, **140** (2): 386-406.
6. Murray, W. A., Barnes, W. L. 2007. Plasmonic materials. **Advanced Materials**, **19** (22): 3771-3782.
7. Homola, J. 1995. Optical fiber sensor based on surface plasmon excitation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **29** (1-3): 401-405.
8. Li, M., Cushing, S. K., Zhang, J., Lankford, J., Aguilar, Z. P., Ma, D., Wu, N. 2012. Shape-dependent surface-enhanced Raman scattering in gold-Raman-probe-silica sandwiched nanoparticles for biocompatible applications. **Nanotechnology**, **23** (11): 115501 (1-10).
9. Mayer, K. M., Hafner, J. H. 2011. Localized surface plasmon resonance sensors. **Chemical Reviews**, **111** (6): 3828-3857.
10. Moores, A., Goettmann, F. 2006. The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. **New Journal of Chemistry**, **30** (8): 1121-1132.
11. Nallathamby, P. D., Huang, T., Xu, X. H. N. 2010. Design and characterization of optical nanorulers of single nanoparticles using optical microscopy and spectroscopy. **Nanoscale**, **2** (9): 1715-1722.
12. Tong, L., Wei, Q., Wei, A., Cheng, J. X. 2009. Gold nanorods as contrast agents for biological imaging: Optical properties, surface conjugation and photothermal effects. **Photochemistry and Photobiology**, **85** (1): 21-32.

13. Jacobsen, V., Stoller, P., Brunner, C., Vogel, V., Sandoghdar, V. 2006. Interferometric optical detection and tracking of very small gold nanoparticles at a water-glass interface. **Optics Express**, **14** (1): 405-414.
14. Wei, H., Chen, C., Han, B., Wang, E. 2008. Enzyme colorimetric assay using unmodified silver nanoparticles. **Analytical Chemistry**, **80** (18): 7051-7055.
15. Wang, X., Xu, Y., Chen, Y., Li, L., Liu, F., Li, N. 2011. The gold-nanoparticles-based surface plasmon resonance light scattering and visual DNA aptasensor for lysozyme. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, **400** (7): 2085-2091.
16. Nylander, C., Liedberg, B., Lind, T. 1982. Gas detection by means of surface plasmon resonance. **Sensors and Actuators**, **3** (1): 79-88.
17. Biswas, A., Bayer, I. S., Biris, A. S., Wang, T., Dervishi, E., Faupel, F. 2012. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. **Advances in Colloid and Interface Science**, **170** (1-2): 2-27.
18. Cortie, M. B., McDonagh, A. M. 2011. Synthesis and optical properties of hybrid and alloy plasmonic nanoparticles. **Chemical Reviews**, **111** (6): 3713-3735.
19. Aberasturi, D. J., Serrano-Montes, A. B., Liz-Marzan, L. M. 2015. Modern applications of plasmonic nanoparticles: from energy to health. **Advanced Optical Materials**, **3** (5): 602-617.
20. Girard, C., Dujardin, E. 2006. Near-field optical properties of top-down and bottom-up nanostructures. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, **8** (4): 73-86.
21. Bosmon, M., Zhang, L., Duan, H., Tan, S. F., Nijhuis, C. A., Qui, C. W., Yang, J. K. W. 2014. Encapsulated annealing: enhancing the plasmon quality factor in lithographically-defined nanostructures. **Scientific Reports**, **4**: 5537.
22. Indrasekara, A. S. D. S., Johnson, S. F., Odion, R. A., Vo-Dinh, T. 2018. Manipulation of the geometry and modulation of the optical response of surfactant-free gold nanostars: a systematic bottom-up synthesis. **ACS Omega**, **3** (2): 2202-2210.
23. Dhawan, A., Du, Y., Batchelor, D., Wang, H. N., Leonard, D., Misra, V., Ozturk, M., Gerhold, M. D., Vo-Dinh, T. 2011. Hybrid top-down and bottom-up fabrication approach for wafer-scale plasmonic nanoplatforms. **Small**, **7** (6): 727-731.

24. Zhang, Q., Lee, Y. H., Phang, I. Y., Lee, C. K., Ling, X. Y. 2014. Hierarchical 3D SERS substrates fabricated by integrating photolithographic microstructures and self-assembly of silver nanoparticles. **Small**, **10** (13): 2703-2711.
25. Nagpal, P., Lindquist, N. C., Oh, S. H., Norris, D. J. 2009. Ultrasooth patterned metals for plasmonics and metamaterials. **Science**, **325** (5940): 594-597.
26. Watt, F., Bettiol, A. A., Van Kan, J. A., Teo, E. J., Breese, M. B. H. 2005. Ion beam lithography and nanofabrication: a review. **International Journal of Nanoscience**, **4** (3): 269-286.
27. Near, R., Tabor, C., Duan, J., Pachter, R., El-Sayed, M. 2012. Pronounced effects of anisotropy on plasmonic properties of nanorings fabricated by electron beam lithography. **Nano Letters**, **12** (4): 2158-2164.
28. Yue, W., Wang, Z., Yang, Y., Chen, L., Syed, A., Wong, K., Wang, X. 2012. Electron-beam lithography of gold nanostructures for surface-enhanced Raman scattering. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, **22** (12): 125007 (1-9).
29. Henzie, J., Lee, M. H., Odom, T. W. 2007. Multiscale patterning of plasmonic metamaterials. **Nature Nanotechnology**, **2** (1): 549-554.
30. Haynes, C. L., Van Duyne, R. P. 2001. Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. **The Journal of Physical Chemistry B**, **105** (24): 5599-5611.
31. Shin, D. O., Jeong, J. R., Han, T. H., Koo, C. M., Park, H. J., Lim, Y. T., Kim, S. O. 2010. A plasmonic biosensor array by block copolymer lithography. **Journal of Materials Chemistry**, **20** (34): 7241-7247.
32. Haes, A. J., Haynes, C. L., McFarland, A. D., Schatz, G. C., Van Duyne, R. P., Zou, S. 2005. Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy. **MRS Bulletin**, **30** (5): 368-375.
33. Zhang, X., Young, M. A., Lyandres, O., Van Duyne, R. P. 2005. Rapid detection of an anthrax biomarker by surface-enhanced Raman spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, **127** (12): 4484-4489.
34. Malyarchuk, V., Hua, F., Mack, N. H., Velasquez, V. T., White, J. O., Nuzzo, R. G., Rogers, J. A. 2005. High performance plasmonic crystal sensor formed by soft nanoimprint lithography. **Optics Express**, **13** (15): 5669-5675.

35. Ariga, K., Hill, J. P., Ji, Q. 2007. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. **Physical Chemistry Chemical Physics**, **9** (19): 2319-2340.
36. Gwo, S., Lin, M. H., He, C. L., Chen, H. Y., Teranishi, T. 2012. Bottom-up assembly of colloidal gold and silver nanostructures for designable plasmonic structures and metamaterials. **Langmuir**, **28** (24): 8902-8908.
37. Malassis, L., Masse, P., Treguer-Delapierre, M., Mornet, S., Weisbecker, P., Kravets, V., Grigorenko, A., Barois, P. 2013. Bottom-up fabrication and optical characterization of dense films of meta-atoms made of core-shell plasmonic nanoparticles. **Langmuir**, **29** (5): 1551-1561.
38. Gole, A., Murphy, C. J. 2004. Seed-mediated synthesis of gold nanorods: role of the size and nature of the seed. **Chemistry of Materials**, **16** (19): 3633-3640.
39. Langille, M. R., Personick, M. L., Zhang, J., Mirkin, C. A. 2011. Bottom-up synthesis of gold octahedra with tailorable hollow features. **Journal of American Chemical Society**, **133** (27): 10414-10417.
40. Huang, C. C., Yang, Z., Chang, H. T. 2004. Synthesis of dumbbell-shaped Au-Ag core-shell nanorods by seed-mediated growth under alkaline conditions. **Langmuir**, **20** (15): 6089-6092.
41. Kumar, D., Mutreja, I., Sykes, P. 2016. Seed mediated synthesis of highly mono-dispersed gold nanoparticles in the presence of hydroquinone. **Nanotechnology**, **27** (35): 355601 (1-14).
42. Wu, H. L., Kuo, C. H., Huang, M. H. 2010. Seed-mediated synthesis of gold nanocrystals with systematic shape evolution from cubic to trisoctahedral and rhombic dodecahedral structures. **Langmuir**, **26** (14): 12307-12313.
43. Johnson, C. J., Dujardin, E., Davis, S. A., Murphy, C. J., Mann, S. 2002. Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis. **Journal of Materials Chemistry**, **12** (6): 1765-1770.
44. Chang, G., Zhang, J., Oyama, M., Hirao, K. 2005. Silver-nanoparticle-attached indium tin oxide surfaces fabricated by a seed-mediated growth approach. **The Journal of Physical Chemistry B**, **109** (3): 1204-1209.
45. Zhang, C. L., Lv, K. P., Huang, H. T., Cong, H. P., Yu, S. H. 2012. Co-assembly of Au nanorods with Ag nanowires within polymer nanofibers matrix for enhanced SERS property by electrospinning. **Nanoscale**, **4** (17): 5348-5355.

46. Cheng, M. L., Yang, J. 2010. Seed-mediated growth method for electroless deposition of AgNPs on glass substrates for use in SERS measurements. **Journal of Raman Spectroscopy**, **41** (2): 167-174.
47. Sidorov, A. N., Slawinski, G. W., Jayatissa, A. H., Zamborini, F. P., Sumanasekera, G. U. 2012. A surface-enhanced Raman spectroscopy study of thin graphene sheets functionalized with gold and silver nanostructures by seed-mediated growth. **Carbon**, **50** (2): 699-705.
48. Yilmaz, H., Pekdemir, S., Ipekci, H. H., Kiremitler, N. B., Hancer, M., Onses, M. S. 2016. Ambient, rapid and facile deposition of polymer brushes for immobilization of plasmonic nanoparticles. **Applied Surface Science**, **385** (1): 299-307.
49. Ocal, S. K., Patarroyo, J., Kiremitler, N. B., Pekdemir, S., Puentes, V. F., Onses, M. S. 2018. Plasmonic assemblies of gold nanorods on nanoscale patterns of poly(ethylene glycol): Application in surface-enhanced Raman spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, **532** (1): 449-455.
50. Zhang, J. Z. 2010. Biomedical applications of shape-controlled plasmonic nanostructures: A case study of hollow gold nanospheres for photothermal ablation therapy of cancer. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, **1** (4): 686-695.
51. Stewart, M. E., Anderton, C. R., Thompson, L. B., Maria, J., Gray, S. K., Rogers, J. A., Nuzzo, R. G. 2008. Nanostructured plasmonic sensors. **Chemical Reviews**, **108** (29): 494-521.
52. Peng, B., Li, G., Li, D., Dodson, S., Zhang, Q., Zhang, J., Lee, Y. H., Demir, H. V., Ling, X. Y., Xiong, Q. 2013. Vertically aligned gold nanorod monolayer on arbitrary substrates: Self-assembly and femtomolar detection of food contaminants. **ACS Nano**, **7** (7): 5993-6000.
53. Hoang, C. V., Oyama, M., Saito, O., Aono, M., Nagao, T. 2013. Enhanced infrared spectroscopy. **Scientific Reports**, **3** (1): 11755 (1-6).
54. Pekdemir, S., Karabel, S., Kiremitler, N. B., Liu, X., Nealey, P. F., Onses, M. S. 2017. Modulating the kinetics of nanoparticle adsorption for simple and high-yield fabrication of plasmonic heterostructures as SERS substrates. **Chemical Physics and Physical Chemistry**, **18** (15): 2114-2122.

55. Christopher, P., Xin, H., Linic, S. 2011. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. **Nature Chemistry**, **3** (1): 467-472.
56. Fafarman, A. T., Hong, S. H., Oh, S. J., Caglayan, H., Ye, X., Diroll, B. T., Engheta, N., Murray, C. B., Kagan, C. R. 2014. Air-stable, nanostructured electronic and plasmonic materials from solution-processable, silver nanocrystal building blocks. **ACS Nano**, **8** (3): 2746-2754.
57. Miao, J., Hu, W., Jing, Y., Luo, W., Liao, L., Pan, A., Wu, S., Cheng, J., Chen, X., Lu, W. 2015. Surface plasmon-enhanced photodetection in few layer MoS₂ phototransistors with Au nanostructure arrays. **Small**, **11** (20): 2392-2398.
58. Fleischmann, M., Hendra, P. J., McQuillan, A. J. 1974. Raman spectra of pyridine absorbed at a silver electrode. **Chemical Physics Letters**, **26** (2): 163-166.
59. Li, M., Cushing, S. K., Zhang, J., Lankford, J., Aguilar, Z. P., Ma, D., Wu, N. 2012. Shape-dependent surface-enhanced Raman scattering in gold-Raman-probe-silica sandwiched nanoparticles for biocompatible applications. **Nanotechnology**, **23** (11): 115501 (1-10).
60. Samal, A. K., Polavarapu, L., Rodal-Cedeira, S., Liz-Marzan, L. M., Perez-Juste, J., Pastoriza-Santos, I. 2013. Size tunable Au@Ag core-shell nanoparticles: Synthesis and surface-enhanced Raman scattering properties. **Langmuir**, **29** (48): 15076-15082.
61. Cha, S., K., Mun, J. H., Chang, T., Kim, S. Y., Kim, J. Y., Jin, H. M., Lee, J. Y., Shin, J., Kim, K. H., Kim, S. O. 2015. Au-Ag core-shell nanoparticle array by block copolymer lithography for synergistic broadband plasmonic properties. **ACS Nano**, **9** (5): 5536-5543.
62. Jiang, L., Zou, C., Zhang, Z., Sun, Y., Jiang, Y., Leow, W., Liedberg, B., Li, S., Chen, X. 2014. Synergistic modulation of surface interaction to assemble metal nanoparticles into two-dimensional arrays with tunable plasmonic properties. **Small**, **10** (3): 609-616.
63. Song, L., Mao, K., Zhou, X., Hu, J. 2016. A novel biosensor based on Au@Ag core-shell nanoparticles for SERS detection of arsenic (III). **Talanta**, **146** (1): 285-290.

64. Han, Y., Liu, S., Liu, B., Jiang, C., Zhang, Z. 2014. In situ loading of Ag nanocontacts onto silica nanospheres: a SERS platform for ultrasensitive detection. **RSC Advances**, **4** (6): 2776-2782.
65. El-Said, W. A., Kim, T. H., Kim, H., Choi, J. W. 2010. Detection of effect of chemotherapeutic agents to cancer cells on gold nanoflower patterned substrate using surface-enhanced Raman scattering and cyclic voltammetry. **Biosensors and Bioelectronics**, **26** (4): 1486-1492.
66. Zhang, G., Li, J., Shen, A., Hu, J. 2015. Synthesis of size-tunable chitosan encapsulated gold-silver nanoflowers and their application in SERS imaging of living cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, **17** (33): 21261-21267.
67. Li J., Liu, J., Yang, Y., Qin, D. 2015. Bifunctional Ag@Pd-Ag nanocubes for highly sensitive monitoring of catalytic reactions by surface-enhanced Raman spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, **137** (22): 7039-7042.
68. Saha, S., Pal, A., Kundu, S., Basu, S., Pal, T. 2010. Photochemical green synthesis of calcium-alginate-stabilized Ag and Au nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction. **Langmuir**, **26** (4): 2885-2893.
69. Harish, S., Mathiyarasu, J., Phani, K. L. N., Yegnaraman, V. 2009. Synthesis of conducting polymer supported Pd nanoparticles in aqueous medium and catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction. **Catalysis Letters**, **128** (1): 197-202.
70. Kokkinidis, G., Coutouli-argyropoulou, E. 1985. Catalysis of the reduction of phenyldinitromethane and phenylnitromethane on Pt by underpotential monolayers. **Electrochimica Acta**, **30** (4): 493-499.
71. Reagan, W. J., Chester, A. W., Kerr, G. T. 1981. Studies of the thermaldecomposition and catalytic properties of some platinum and palladium ammine zeolites. **Journal of Catalysis**, **69** (1): 89-100.
72. Ilinitch, O. M., Nosova, L. V., Gorodetskii, V. V., Ivonov, V. P., Trukhan, S. N., Gribov, E. N., Bogdanov, S. V., Cuperus, F. P. 2000. Catalytic reduction of nitrate and nitrite ions by hydrogen: investigation of the reaction mechanism over Pd and Pd-Cu catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, **158** (1): 237-249.

73. Kim, M. R., Lee, D. K., Jang, D. J. 2011. Facile fabrication of hollow Pt/Ag nanocomposites having enhanced catalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, **103** (1-2): 253-260.
74. Salem, M. A., Bakr, E. A., El-Attar, H. G. 2018. Pt@Ag and Pd@Ag core/shell nanoparticles for catalytic degradation of Congo red in aqueous solution. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **188** (1): 155-163.
75. Ma, Y., Wu, X., Zhang, G. 2017. Core-shell Ag@Pt nanoparticles supported on sepiolite nanofibers for the catalytic reduction of nitrophenols in water: Enhanced catalytic performance and DFT study. **Applied Catalysis B: Environmental**, **205** (1): 262-270.
76. Huang, X., Li, Y., Zhou, H., Zhong, X., Duan, X., Huang, Y. 2012. Simplifying the creation of dumbbell-like Cu-Ag nanostructures and their enhanced catalytic activity. **Chemistry**, **18** (31): 9505-9510.
77. Haldar, K. K., Kundu, S., Patra, A. 2014. Core-shell-dependent catalytic properties of Au/Ag core-shell nanoparticles. **ACS Applied Materials & Interfaces**, **6** (24):21946-21953.
78. Azzaroni, O. 2012. Polymer brushes here, there, and everywhere: Recent advances in their practical applications and emerging opportunities in multiple research fields. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, **50** (16): 3225-3258.
79. Kiremitler, N. B., Pekdemir, S., Patarroyo, J., Karabel, S., Torun, I., Puentes, V. F., Onses, M. S. 2017. Assembly of plasmonic nanoparticles on nanopatterns of polymer brushes fabricated by electrospin nanolithography. **ACS Macro Letters**, **6** (6): 603-608.
80. Onses, M. S., Nealey, P. F. 2013. Tunable assembly of gold nanoparticles on nanopatterned poly(ethylene glycol) brushes. **Small**, **9** (24): 4168-4174.
81. Diamanti, S., Arifuzzaman, S., Genzer, J., Vaia, R. A. 2009. Tuning gold nanoparticle-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) brush interactions: from reversible swelling to capture and release. **ACS Nano**, **3** (4): 807-818.
82. Malynych, S., Luzinov, I., Chumanov, G. 2002. Poly(vinyl pyridine) as a universal surface modifier for immobilization of nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, **106** (6): 1280-1285.

83. Scuderi, M., Esposito, M., Todisco, F., Simeone, D., Tarantini, I., Marco, L. D., Giorgi, M. D., Nicotra, G., Carbone, L., Sanvitto, D., Passaseo, A., Gigli, G., Cuscuna, M. 2016. Nanoscale study of the tarnishing process in electron beam lithography-fabricated silver nanoparticles for plasmonic applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, **120** (42): 24314-24323.
84. Gentry, S. T., Fredericks, S. J., Krchnavek, R. 2009. Controlled particle growth of silver sols through the use of hydroquinone as a selective reducing agent. **Langmuir**, **25** (5): 2613-2621.
85. Guo, X., Guo, Z., Jin, Y., Liu, Z., Zhang, W., Huang, D. 2012. Silver-gold core-shell nanoparticles containing methylene blue as SERS labels for probing and imaging of live cells. **Microchimica Acta**, **178** (1-2): 229-236.
86. Wang, Y. Q., Ma, S., Yang, Q. Q., Li, X. J. 2012. Size-dependent SERS detection of R6G by silver nanoparticles immersion-plated on silicon nanoporous pillar array. **Applied Surface Science**, **258** (15): 5881-5885.
87. Xu, F., Zhang, Y., Sun, Y., Shi, Y., Wen, Z., Li, Z. 2011. Silver nanoparticles coating zinc oxide nanorods array as superhydrophobic substrate for the amplified SERS effect. **The Journal of Physical Chemistry C**, **115** (20): 9977-9983.
88. Khlebtsov, B. N., Liu, Z., Ye, J., Khlebtsov, N. G. 2015. Au@Ag core/shell cuboids and dumbbells: optical properties and SERS response. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, **167** (1): 64-75.
89. Kumar, K. V., Porkodi, K., Rocha, F. 2008. Langmuir-Hinshelwood kinetics-a theoretical study. **Catalysis Communications**, **9** (1): 82-84.
90. Liang, H., Li, Z., Wang, W., Wu, Y., Xu, H. 2009. Highly surface-roughened "flower-like" silver nanoparticles for extremely sensitive substrates of surface-enhanced Raman scattering. **Advanced Materials**, **21** (45): 4614-4618.
91. Chaudhuri, R., Paria, S. 2016. Au and Ag/Au double-shells hollow nanoparticles with improved near infrared surface plasmon and photoluminescence properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, **461** (1): 15-19.
92. Cha, S. K., Mun, J. H., Chang, T., Kim, S. Y., Kim, J. Y., Jin, H. M., Lee, J. Y., Shin, J., Kim, K. H., Kim, S. O. 2015. Au-Ag core-shell nanoparticle array by block copolymer lithography for synergistic broadband plasmonic properties. **ACS Nano**, **9** (5): 5536-5543.

93. Nair, A. K., Bhavitha, K. B., Perumbilavil, S., Sankar, P., Rouxel, D., Kala, M. S., Thomas, S., Kalarikkal, N. 2018. Multifunctional nitrogen sulfur co-doped reduced graphene oxide-Ag nano hybrids (sphere, cube and wire) for nonlinear optical and SERS applications. **Carbon**, **132** (1): 380-393.
94. Pham, X. H., Lee, M., Shim, S., Jeong, S., Kim, H. M., Hahm, E., Lee, S. H., Lee, Y. S., Jeong, D. H., Jun, B. H. 2017. Highly sensitive and reliable SERS probes based on nanogap control of a Au-Ag alloy on silica nanoparticles. **RSC Advances**, **7** (1): 7015-7021.
95. Ren, F., Zhai, C., Zhu, M., Wang, C., Wang, H., Bin, D., Guo, J., Yang, P., Du, Y. 2015. Facile synthesis of PtAu nanoparticles supported on polydopamine reduced and modified graphene oxide as a highly active catalyst for methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, **153** (1): 175-183.
96. Feng, W., Nansheng, D., Helin, H. 2000. Degradation mechanism of azo dye C. I. Reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. **Chemosphere**, **41** (8): 1233-1238.
97. Gupta, N., Singh, H. P., Sharma, R. K. 2011. Metal nanoparticles with high catalytic activity in degradation of methyl orange: an electron relay effect. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, **335** (1-2): 248-252.
98. Sun, Y. 2010. Conversion of Ag nanowires to AgCl nanowires decorated with Au nanoparticles and their photocatalytic activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, **114** (5): 2127-2133.
99. Yilmaz, M., Erkartal, M., Ozdemir, M., Sen, U., Usta, H., Demirel, G. 2017. Three-dimensional Au-coated electrosprayed nanostructured BODIPY films on aluminum foil as surface-enhanced Raman scattering platforms and their catalytic applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, **9** (21): 18199-18206.
100. Khan, M. M., Lee, J., Cho, M. H. 2014. Au@TiO₂ nanocomposites for the catalytic degradation of methyl orange and methylene blue: an electron relay effect. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, **20** (4): 1584-1590.
101. Xiong, J., Wang, Y., Xue, Q., Wu, X. 2011. Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using L-ascorbic acid. **Green Chemistry**, **13** (4): 900-904.

- 102.Henglein, A. 2004. Formation and absorption spectrum of copper nanoparticles from the radiolytic reduction of $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$. **The Journal of Physical Chemistry B**, **104** (6): 1206-1211.
- 103.Peng, S., Lee, Y., Wang, C., Yin, H., Dai, S., Sun, S. 2008. A facile synthesis of monodisperse Au nanoparticles and their catalysis of CO oxidation. **Nano Research**, **1** (3): 229-234.
- 104.Mott, D., Galkowski, J., Wang, L., Luo, J., Zhong, C. J. 2007. Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles. **Langmuir**, **23** (10): 5740-5745.
- 105.Torun, I., Onses, M. S. 2017. Robust superhydrophobicity on paper: protection of spray-coated nanoparticles against mechanical wear by the microstructure of paper. **Surface and Coating Technology**, **319** (1): 301-308.
- 106.Deng, Y. L., Juang, Y. J. 2014. Black silicon SERS substrate: effect of surface morphology on SERS detection and application of single algal cell analysis, **Biosensors and Bioelectronics** **53** (1): 37-42.
- 107.Zhang, H., Zhou, F., Liu, M., Liu, D., Men, D., Cai, W., Duan, G., Li, Y. 2015. Spherical nanoparticle arrays with tunable nanogaps and their hydrophobicity enhanced rapid SERS detection by localized concentration of droplet evaporation. **Advanced Materials Interfaces**, **2** (9): 1500031 (1-9).
- 108.Zhang, K. 2012. Fabrication of copper nanoparticles/graphene oxide composites for surface-enhanced Raman scattering. **Applied Surface Science**, **258** (19): 7327-7329.
- 109.Ke, X., Lu, B., Hao, J., Zhang, J., Qiao, H., Zhang, Z., Xing, C., Yang, W., Zhang, B., Tang, J. 2012. Facile fabrication of SERS arrays through galvanic replacement of silver onto electrochemically deposited copper micropatterns. **ChemPhysChem**, **13** (17): 3786-3789.

110. Dendisova-Vyskovska, M., Prokopec, V., Clupek, M., Matejka, P. 2012. Comparison of SERS effectiveness of copper substrates prepared by different methods: what are the values of enhancement factors? **Journal of Raman Spectroscopy**, **43** (2): 181-186.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Menekşe ŞAKİR
Uyruğu: Türkiye (T.C)
Doğum Tarihi ve Yeri: 09.06.1984 - Rize
Medeni Durum: Evli
e-mail: meneksesarihan@erciyes.edu.tr
Yazışma Adresi: Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi
 ERNAM Talas/Kayseri.

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fizik	2011
Yüksek Lisans	Freie Universitaet Berlin, Physics	2009-2010
Lisans	Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fizik	2008
Lise	Rize Lisesi, Rize	2003

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2013-Halen	Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi	Öğretim Görevlisi

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1. Celik S., Ozturk O., Coskun E., **Sarihan M.**, Asikuzun E., Ozturk K., Terzioglu C. (2013). Analysis of indentation size effect (ISE) behavior in low-load Vickers microhardness testing of (Sm123) 1-x (Nd123)x superconductor system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(7), pp. 2218-1127.
2. **Sakir M.**, Pekdemir S., Karatay A., Kucukoz B., Ipekci H. H., Elmali A., Demirel G., Onses M. S. (2017). Fabrication of plasmonically active substrates using engineered silver nanostructures for SERS applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(45), pp. 39795-39803.

3. **Sakir M.**, Onses M. S. (2019). Solid substrates decorated with Ag nanostructures for catalytic degradation of methyl orange. *Results in Physics*, 12, pp. 1133-1141.
4. **Sakir M.**, Salem S., Sanduvac S. T., Sahmetlioglu E., Sarp G., Onses M. S., Yilmaz E. (2019). Photocatalytic green fabrication of Au nanoparticles on ZnO nanorods modified membrane as flexible and photocatalytic active reusable SERS substrate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 585, pp. 124088.
5. Karagoz, S., Kiremitler, N. B., **Sakir, M.**, Salem, S., Onses, M. S., Sahmetlioglu, E., Ceylan, A., Yilmaz, E. (2020). Synthesis of Ag and TiO₂ modified polycaprolacton electrospun nanofibers (PCL/TiO₂-Ag NFs) as a multifunctional materials for SERS, photocatalysis and antibacterial applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, XX.

ULUSAL/ULUSLAR ARASI KONFERANSLARDA SUNULAN BİLDİRİLER

1. **Sakir M.**, Demirel G., Onses M. S. (2017). SERS activity of Ag nanostructures. NANOTR-13. Antalya, TÜRKİYE, 22-25 October 2017, pp. 125.
2. **Sakir M.**, Hancer M., Ocsoy I. (2015). Imaging nanoflower. 22. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, İstanbul, TÜRKİYE, 02-04 Eylül, vol. 1, pp. 164.
3. Ozturk O., Coskun E., Guner S. B., **Sarihan M.**, Celik S. (2012). Role of the Nd123 addition on structural and superconducting properties of (Sm123)_{1-x}(Nd123)_x superconductors. 3th International Conference on Superconductivity and Magnetism, İstanbul, TÜRKİYE, 24-28 April, pp. 751.
4. **Sarihan M.**, Coskun E., Güner S. B., Celik S. (2011). Magnetic levitation force of (Sm123)_{1-x}(Nd123)_x superconducting samples in liquid nitrogen temperature. 5th National Superconductivity Symposium, İzmir, TÜRKİYE, 03-06 July, pp. 18.
5. **Sarihan M.**, Celik S., Guner S. B. (2011). Effect of sintering temperature of the Nd123 hard grinded samples on the magnetic property at room temperature. 5th National Superconductivity Symposium, İzmir, TÜRKİYE, 03-06 July, pp. 42.

PROJELER

1. (Sm123)_{1-x}(Nd123)_x süperiletkenlerindeki katkı miktarının düşük sıcaklıklarda manyetik kaldırma kuvvetine etkisinin incelenmesi, TÜBİTAK Projesi, **Bursiyer**, 01/04/2011-01/10/2013.
2. Elektronik ve plazmonik uygulamalar için homojen ve desenlenmiş yüzeyler üzerinde çekirdek vasıtasıyla metalik nanoyapıların büyütülmesi, Bilimsel Araştırma Projesi (ERÜ-BAP), **Araştırmacı**, 27/03/2017-25/11/2019.
3. Saydam elektrot uygulamaları için elektrospinlenmiş nanofiberler üzerinde iletken ağların üretilmesi, Norman Araştırma Projesi (ERÜ-BAP), **Araştırmacı**, 22/06/2018-27/11/2019.
4. Yeni nesil saydam elektrot uygulamaları için iletken nanoşerit dizilerinin elektrohidrodinamik doğrudan fiber yazım tekniği ile üretilmesi, TÜBİTAK Projesi, **Araştırmacı**, 01/09/2019-01/09/2020.