



**ÜÇ BOYUTLU ANİZOTROPİK NANOYAPILAR YARDIMI İLE
PLAZMONİK FOTOKATALİZ**

Gizem BAKIRCI DÜNDAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2018

Gizem BAKIRCI DÜNDAR tarafından hazırlanan “ÜÇ BOYUTLU ANİZOTROPİK NANOYAPILAR YARDIMI İLE PLAZMONİK FOTOKATALİZ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Gökhan DEMİREL

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Ömür ÇELİKBİÇAK

Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 10/01/2018

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Gizem BAKIRCI DÜNDAR

10/01/2018

ÜÇ BOYUTLU ANİZOTROPİK NANOYAPILAR YARDIMI İLE PLAZMONİK FOTOKATALİZ

(Yüksek Lisans Tezi)

Gizem BAKIRCI DÜNDAR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2018

ÖZET

Son yıllarda araştırmacılar tarafından üzerinde yoğunlukla çalışılan konulardan biri olan fotokataliz; sürdürülebilir enerji üretimi, çevre kirliliği kontrolü ve küresel ısınma gibi önemli problemlerin çözümüne olanak sağlayacak bir çalışma alanıdır. Ancak fotokatalitik uygulamalarda kullanılan fotokatalizörler, özellikle yarı iletkenler, uzun süre kararlılık, düşük yük taşıyıcı hareketliliği ve yüksek aktivasyon bariyerinden dolayı bazı problemlere yol açmaktadır. Fotokatalitik uygulamalarda kullanılan geleneksel yarı iletken fotokatalizörlerin problemlerine çözüm olmasına yönelik olarak plazmonik özelliğe sahip nanoyapıların kullanımı fikri ortaya çıkmıştır. Gerçekleştirilen çalışmanın amacı, 3-boyutlu yönelimsel plazmonik nanoyapılar içeren platformların fotokatalitik uygulamadaki kullanımı incelenerek sağladıkları üstünlükleri ortaya çıkarmaktır. Tez kapsamında ilk olarak; 3-boyutlu yönelimsel altın ve gümüş temelli nanoyapılar eğik açı biriktirme yöntemi kullanılarak silisyum wafer ve cam yüzeyler üzerine farklı kalınlık, yüzey yoğunluğu ve eğim açısı (β) ile elde edilmiştir. İkinci olarak, soy metal destekli elektrokimyasal aşındırma temelli olarak farklı uzunluklarda üretilen silisyum nanoteller, değişen yüzey yoğunluklarına sahip olacak şekilde altın ve gümüş nanoyapılar ile dekore edilerek fotokatalitik uygulamalarda kullanılmak için elde edilmiştir. Elde edilen tüm yapılar plazmonik fotokataliz uygulamalarında iki farklı şekilde incelenmiştir. İlk incelemede sürekli akış varlığında mikroakışkan sistemlere adapte edilen 3-boyutlu yönelimsel nanoyapılar farklı dalga boylarında (532 nm, 655 nm ve 808 nm), farklı enerjilerde (0,05-2,0 W) ve farklı yönlerde (nanoyapının yönelimine göre paralel veya antiparalel şekilde) lazerler kullanılarak plazmonik yapının uyarılması sağlanmış ve aromatik nitro bileşiklerinin indirgenme reaksiyonları dikkate alınarak fotokatalitik reaksiyonlar incelenmiştir.

Bilim Kodu : 20107

Anahtar Kelimeler : Fotokataliz, plazmonik nanoyapılar, anizotropik nanoyapılar, eğik açı biriktirme.

Sayfa Adedi : 62

Danışman : Doç. Dr. Gökhan DEMİREL

PLASMONIC PHOTOCATALYSIS WITH THE AID OF THREE DIMENSIONAL ANISOTROPIC NANOSTRUCTURES

(M. Sc. Thesis)

Gizem BAKIRCI DÜNDAR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2018

ABSTRACT

Photocatalysis is an active area of research with a potential of presenting a solution to critical problems such as sustainable energy production, the control of environment pollution, and even global warming. Unfortunately, traditional photocatalysts, especially semiconductors, have been suffering from inherent deficiencies in photocatalytic applications. The idea of using nanostructures with plasmonic properties has emerged as a solution to the problems of conventional semiconductor photocatalysts used in photocatalytic applications. The aim of the work is to reveal the superiority of 3D-orientated plasmonic nanowires-based platforms by examining their use in photocatalytic applications. In the context of this thesis, we have carried out the below stated steps; (1) 3-D anisotropic gold and silver based nanostructures were fabricated with the help of oblique angle deposition technique onto the silicon wafer and glass (BK7, SF10) surfaces having varying thickness, surface density, and angle of inclination (β). The obtained structures were characterized via TEM, XRD, spectroscopic ellipsometer and UV-vis spectrophotometer. (2) In the scope of thesis, vertically aligned silicon nanowires were separately produced with different lengths and were used in photocatalytic applications with the purpose of comparison by decorating with gold and silver nanostructures and in the way to possess changing surface density. (3) In the plasmonic photocatalysis applications two approaches were followed. Firstly, in the existence of continuous flow, with 3-D nanostructures, which were adapted to the microfluidic systems, by using lasers at different wavelengths (532 nm, 655 nm and 808 nm), energies (0.05 – 2.0 W), and directions (parallel or anti-parallel according to the nanostructure orientation) the excitation of plasmonic nanostructures were realized and as being photocatalytic reduction reaction of aromatic nitro compounds were examined as model reactions.

Science Code : 20107

Key Words : Photocatalysis, plasmonic nanostructures, anisotropic nanostructures, oblique angle deposition.

Page Number : 62

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gökhan DEMİREL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince değerli bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve manevi desteğini her zaman üzerimde hissettiğim saygıdeğer hocam Doç. Dr. Gökhan DEMİREL'e, her sorumuza sıklımadan cevap veren, problemleri çözmemizi sağlayan Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILMAZ'a, yardımlarıyla yanımda olan Dilek DİNÇ ve Esra BABÜR'e, uzakta dahi olsa sevgisini, desteğini hiç eksik etmeyen hayatım boyunca her koşulda yanımda olan sevgili ailem ve eşime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışma 114Z296 nolu TÜBİTAK 1001 projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden ötürü TÜBİTAK' a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	13
3.1. Gereç ve Yöntem.....	13
3.1.1. Yönelimsel 3-boyutlu altın ve gümüş nanoarrayler üretimi	13
3.1.2. 3-Boyutlu silisyum nanotellerin soy-metal destekli elektrokimyasal aşındırma yöntemi ile üretimi	14
3.1.3. Silisyum nanotellerin plazmonik altın ve gümüş nanoparçacıklar ile dekorasyonu	14
3.1.4. Sürekli akış varlığında plazmonik fotokataliz.....	15
3.1.5. Durağan (akışsız) ortamda plazmonik fotokataliz	16
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	17
4.1. 3-Boyutlu Altın ve Gümüş Nanoarraylerin Üretimi	17
4.2. Silisyum Nanotellerin Soy-Metal Destekli Elektrokimyasal Aşındırma ile Üretimi	29
4.3. Silisyum Nanotellerin Plazmonik Altın ve Gümüş Nanoparçacıklar ile Dekorasyonu	30
4.4. Altın ve Gümüş Nanoparçacık İçeren Silisyum Nanotellerin Kataliz Çalışmaları	34
4.5. 3-Boyutlu Altın ve Gümüş Nanoarraylerin Kataliz Çalışmalarında Kullanımı	44

	Sayfa
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	61
DİZİN.....	62



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Plazmonik fotokataliz ve sağladığı avantajlar	1
Şekil 2.1. (a) Suyun iyonlarına ayrıştırılması için önerilen bir fotokimyasal hücre tasarımı, (b) Parçacık temelli bir suyun iyonlarına ayrışmasını sağlayan fotokatalizör ve (c) Bir seri yarı iletken için VB-CB'ye karşı enerji karşılaştırması	5
Şekil 2.2. Yüzey plazmon temelli 3 sönüm mekanizmasının şematik gösterimi	10
Şekil 3.1. Metal destekli elektrokimyasal aşındırma temelli silisyum nanotel üretim prosesi.....	14
Şekil 3.2. 3-boyutlu silikon nanotellerin biyo-esinlenmiş polidopamin (PDOP) ile kaplanması ve yüzey üzerine altın nanopartikül biriktirilmesi.....	15
Şekil 4.1. 5° Biriktirme açısında 10 nm kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel altın nanoyapıların üstten (a-b) ve kesit (c-d) SEM görüntüleri.....	18
Şekil 4.2. 5° Biriktirme açısında 25 nm kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel altın nanoyapıların üstten (a-b) ve kesit (c-d) SEM görüntüleri.....	19
Şekil 4.3. 5° Biriktirme açısında 50 nm kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel altın nanoyapıların üstten (a-b) ve kesit (c-d) SEM görüntüleri.....	20
Şekil 4.4. 10° Biriktirme açısında 10 nm (I), 25 nm(II) ve 50 nm (III) kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel altın nanoyapıların üstten (a-b) ve kesit (c-d) SEM görüntüleri	21
Şekil 4.5. 20° Biriktirme açısında 10 nm (I) ve 50 nm (II) kalınlıkta üretilen altın nanoyapıların üstten (a-b) ve kesit (c) SEM görüntüleri	22
Şekil 4.6. 5° (a) ve 10° (b) biriktirme açılarında üretilen 3-boyutlu yönelimsel altın nanoyapıların XRD desenleri	22
Şekil 4.7. 5° Biriktirme açısında üretilen 3-boyutlu altın nanoyapıların spektroskopik elipsometre karakterizasyonları	24
Şekil 4.8. 10° Biriktirme açısında üretilen 3-boyutlu altın nanoyapıların spektroskopik elipsometre karakterizasyonları	25
Şekil 4.9. 5° Biriktirme açısında 25 nm kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel gümüş nanoyapıların üstten (a-b) ve kesit (c) SEM görüntüleri	26
Şekil 4.10. 10° Biriktirme açısında 10 nm (I), 25 nm(II) ve 50 nm (III) kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel gümüş nanoyapıların üstten (a-b) ve kesit (c) SEM görüntüleri	27

Şekil	Sayfa
Şekil 4.11. 20° Biriktirme açısında 25 nm kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel gümüş nanoyapıların üstten (a) ve kesit (b) SEM görüntüleri	27
Şekil 4.12. 5° (a) ve 10° (b) biriktirme açılarında üretilen 3-boyutlu yönelimsel gümüş nanoyapıların XRD desenleri.....	28
Şekil 4.13. 5° ve 10° Biriktirme açısında üretilen 3-boyutlu gümüş nanoyapıların spektroskopik elipsometre karakterizasyonları	29
Şekil 4.14. Farklı aşındırma sürelerinde üretilen silisyum nanotel yapıların üstten ve kesit görüntüleri; (a-e) 10 dak, (b-f) 30 dak, (c-g) 60 dak ve (d-h) 120 dak	30
Şekil 4. 15. (a-c) 30 dakika aşındırma süresinde üretilen silisyum nanoteller üzerinde biriktirilen gümüş nanoparçacıkların SEM görüntüleri (a= 3 saat, b= 12 saat, c= 24 saat), (d) 48 saat gümüş biriktirilen silikon nanotel yapıların TEM görüntüsü, (e) 48 saat gümüş biriktirilen silisyum nanotellerin XPS spektrumları ve (f) gümüş biriktirme zamanına bağlı UV-vis spektrumları.....	32
Şekil 4.16. (a-b) 30 dakika aşındırma süresinde üretilen silisyum nanoteller üzerinde polidopamin temelli biriktirilen altın nanoparçacıkların SEM görüntüleri (48 saat bekleme süresi), (c) üretilen nanotellerin TEM görüntüsü. (d-e) PVD temelli üretilen altın nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotellerin SEM ve TEM görüntüsü (f)	33
Şekil 4.17. Silisyum nanotellerin (a), polidopamin kaplı örneklerin (b) ve altın biriktirilmiş nanotellerin (c) XPS spektrumları ve UV-vis spektrumu (d)...	34
Şekil 4.18. Nitroanilin türevlerinin katalizör ve NaBH ₄ varlığında indirgenme mekanizmaları	35
Şekil 4.19. Farklı biriktirme zamanları ile gümüş nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotel platformların o-nitroanilin'in katalitik indirgenme reaksiyonunda kullanımları: (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 6 saat, (d) 12 saat, (e) 24 saat ve (f) 48 saat	36
Şekil 4.20. Farklı biriktirme zamanları ile gümüş nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotel platformların m-nitroanilin'in katalitik indirgenme reaksiyonunda kullanımları: (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 6 saat, (d) 12 saat, (e) 24 saat ve (f) 48 saat	36
Şekil 4.21. Farklı biriktirme zamanları ile gümüş nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotel platformların p-nitroanilin'in katalitik indirgenme reaksiyonunda kullanımları: (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 6 saat, (d) 12 saat, (e) 24 saat ve (f) 48 saat	37

Şekil	Sayfa
Şekil 4.22. Farklı lazer dalga boylarında p-nitroanilin'in katalitik dönüşüm grafikleri: (a) 532 nm, (b) 633 nm, (c) 808 nm ve (d) zamana karşı yüzde dönüşüm grafiği	38
Şekil 4.23. Farklı biriktirme zamanları ile altın nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotel platformların o-nitroanilin'in katalitik indirgenme reaksiyonunda kullanımları: (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 6 saat, (d) 12 saat, (e) 24 saat ve (f) 48 saat	39
Şekil 4.24. Farklı biriktirme zamanları ile altın nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotel platformların o-nitroanilin'in katalitik indirgenme reaksiyonunda kullanımları: (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 6 saat, (d) 12 saat, (e) 24 saat ve (f) 48 saat	40
Şekil 4.25. Farklı biriktirme zamanları ile altın nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotel platformların p-nitroanilin'in katalitik indirgenme reaksiyonunda kullanımları: (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 6 saat, (d) 12 saat, (e) 24 saat ve (f) 48 saat	40
Şekil 4.26. Farklı lazer dalga boylarında p-nitroanilin'in katalitik dönüşüm grafikleri: (a) 532 nm, (b) 633 nm, (c) 808 nm ve (d) zamana karşı yüzde dönüşüm grafiği	41
Şekil 4.27. Gümüş (a) ve altın (b) nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotellerin tekrar kullanım grafikleri ve gümüş (c) ve altın (d) dekore edilmiş platformların süreye bağlı kararlılıklarının katalitik dönüşüme karşı grafikleri	43
Şekil 4.28. Si(111) alttaşlar kullanılarak üretilen yönelimsel silisyum nanotellere sahip yapıların SEM görüntüleri	44
Şekil 4.29. 5 derece biriktirme açısında 50 nm kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel altın nanoarraylerin p-nitroanilin'in katalitik dönüşüm grafiği (a), farklı kalınlıklarda 5 derece biriktirme açısında büyütülen altın nanoarraylerin yüzde katalitik dönüşüm grafiği (b) ve 50 nm kalınlıkta farklı biriktirme açılarında büyütülen altın nanoarraylerin yüzde katalitik dönüşüm grafiği (c).....	46
Şekil 4.30. 5 derece biriktirme açısında 50 nm kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel gümüş nanoarraylerin p-nitroanilin'in katalitik dönüşüm grafiği (a), farklı kalınlıklarda 5 derece biriktirme açısında büyütülen gümüş nanoarraylerin yüzde katalitik dönüşüm grafiği (b) ve 50 nm kalınlıkta farklı biriktirme açılarında büyütülen gümüş nanoarraylerin yüzde katalitik dönüşüm grafiği (c).....	47

Şekil**Sayfa**

- Şekil 4.31. (a) Akış varlığında yönelimsel nanoyapılar ile gerçekleştirilen kataliz sisteminin şematik gösterimi, (b) yönelimsel altın nanoyapıların anizotropik ve izotropik yönelimlerine bağlı zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (c) farklı kalınlıklarda yönelimsel altın nanoyapıların kalınlıklarına karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (d) yönelimsel gümüş nanoyapıların anizotropik ve izotropik yönelimlerine bağlı zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (e) farklı kalınlıklarda yönelimsel gümüş nanoyapıların kalınlıklarına karşı yüzde katalitik dönüşüm grafikleri 50
- Şekil 4.32. (a) Lazerli ve lazersiz akış varlığında yönelimsel altın nanoyapıların zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (b) yönelimsel altın nanoyapıların farklı lazer dalga boylarında zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (c) lazerli ve lazersiz akış varlığında yönelimsel gümüş nanoyapıların zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (d) yönelimsel gümüş nanoyapıların farklı lazer dalga boylarında zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği 52
- Şekil 4.33. (a) Yönelimsel altın nanoyapıların farklı lazer güçlerinde 808 nm dalga boyunda zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (b) yönelimsel gümüş nanoyapıların farklı lazer güçlerinde 655 nm dalga boyunda zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (c) yönelimsel altın yüzeylerin farklı güçlerde 808 nm dalga boylu lazer ile uyarılmaları sonrası termal görüntüleri, (d) yönelimsel gümüş yüzeylerin farklı güçlerde 655 nm dalga boylu lazer ile uyarılmaları sonrası termal görüntüleri 53

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

3-D

3 boyutlu

α

Biriktirme açısı

β

Sutünların eğim açısı

cm

Santimetre

nm

Nanometre

μL

Mikrolitre

eV

Elektronvolt

μm

Mikrometre

mL

Mililitre

mM

Milimolar

M

Molar

W

Wolt

fs

Femtosaniye

ps

Pikosaniye

Ω

Ohm

Θ

Teta açısı

PVD

Fiziksel Buhar Biriktirme

Kısaltmalar

Açıklamalar

CID

Kimyasal Arayüzey Sönümü

E_f

Fermi Enerji Düzeyi

LSPR

Lokalize Yüzey Plazmon Rezonans

Kısaltmalar**Açıklamalar****NHE**

Normal Hidrojen Elektrot

QCM

Quartz Kristal Mikrobalsans Sensör

SEM

Taramalı Elektron Mikroskopisi

SERS

Yüzey Güçlendirilmiş Raman Spektroskopisi

SPR

Yüzey Plazmon Rezonans

TEM

Geçirimli Elektron Mikroskopisi

TRIS

Tris(hidroksimetil)aminometan

XRD

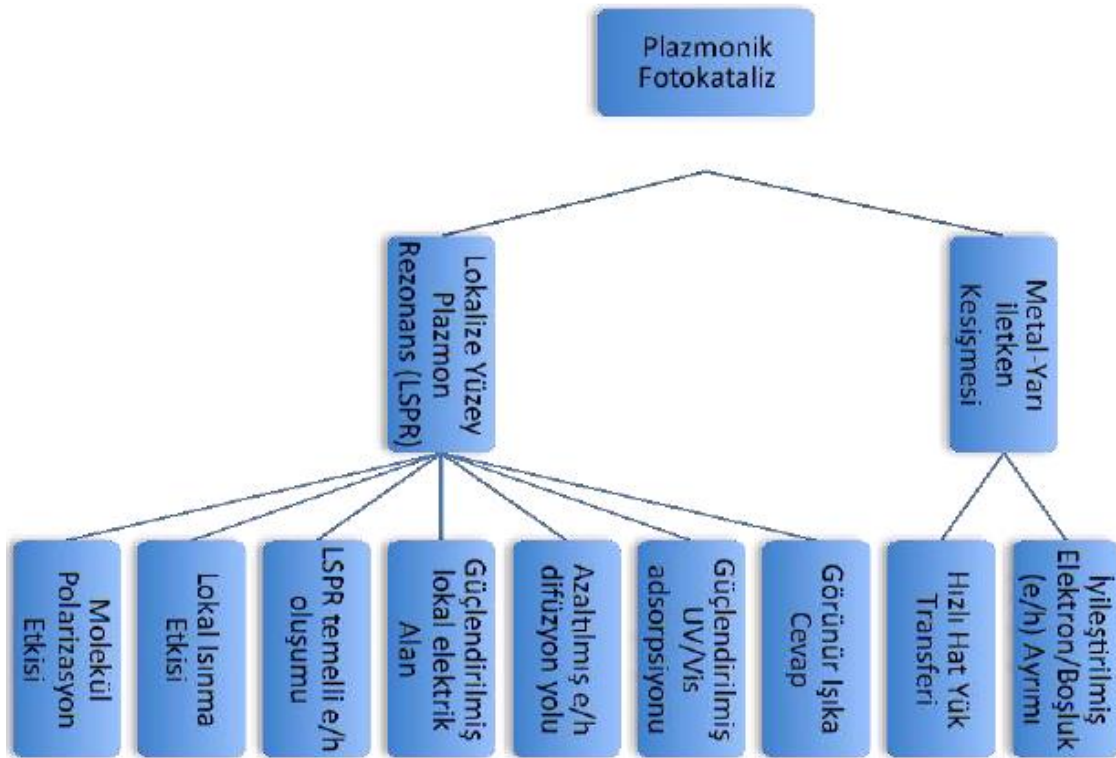
X-Işınları Kırınımı

YMC

Yüzey merkezli kübik

1. GİRİŞ

Sürdürülebilir enerji üretimi, çevre kirliliği ve küresel ısınma gibi önemli problemlerin çözümüne yönelik olarak son yıllarda araştırmacılar tarafından üzerinde yoğunlukla çalışılan konulardan biri de fotokatalizdir. Fotokataliz; ışık enerjisi kullanılarak uygun bir katalizör varlığında kimyasal dönüşüm reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi olarak tanımlanır. Ancak fotokatalitik uygulamalarda kullanılan fotokatalizörler, özellikle yarı iletkenler, uzun süre kararlılık, düşük yük taşıyıcı hareketliliği ve yüksek aktivasyon bariyerinden dolayı bazı problemlere yol açmaktadır [1]. Fotokatalitik uygulamalarda kullanılan geleneksel yarı iletken fotokatalizörlerin problemlerine çözüm olarak plazmonik özelliğe sahip nanoyapıların kullanımı fikri ortaya çıkmıştır. Tez kapsamında plazmonik fotokataliz uygulamaları iki farklı şekilde incelenmiştir. İlk olarak plazmonik özelliğe sahip metal nanoyapıların yarı iletken malzemeler ile etkileşimi sağlanarak yarı iletken temelli fotokatalizörün özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu iyileştirme plazmonik yapıların, hızlı hat yük transferi ve yarı iletken yapısındaki elektron/boşluk oluşumu ve ayırımı sayesinde sağlanmıştır [2]. İkinci olarak fotokatalitik uygulamalarda doğrudan plazmonik özelliğe sahip metalik nanoyapıların kullanımı gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.1. Plazmonik fotokataliz ve sağladığı avantajlar

Plazmonik fotokatalizin en baskın unsuru olan lokalize yüzey plazmon rezonans (LSPR), Şekil 1.1’de görüldüğü gibi pek çok avantaj sağlamaktadır. Rezonant dalga boyu, kullanılan soy metalin büyüklük ve şekline bağlı olarak görünür bölge ile yakın-ultraviyole (UV) aralığında ayarlanabilmektedir. Buna ek olarak LSPR görünür ışığın adsorpsiyonunu arttırdığından dolayı kuvvetli adsorpsiyon zayıf elektron dolaşımı olan malzemeler için de önemlidir. Fotokatalitik reaksiyonun birçok yoldan gerçekleşmesi de LSPR’nin yoğun bir yerel elektrik alan meydana getirmesinden kaynaklanmaktadır. Daha fazla miktarda elektron ve boşluğun uyarılması, reaksiyon çevresinin ısınması ve buna paralel olarak reaksiyon hızı ve madde akışının artışı bu yerel elektrik alan sayesinde gerçekleşmektedir. Ayrıca polarize olmayan moleküllerin artmasına yardımcı olmaktadır. Kullanılan yarı iletken fotokatalizörlerin verimlerinin ve buna paralel olarak kullanımlarının arttırılmasına yönelik son yıllarda plazmonik fotokataliz alanında yapılan çalışmalara ilgi artmıştır. Ancak plazmonik bir metalin doğrudan fotokataliz uygulamalarında kullanımı ile ilgi araştırmalar halen devam etmektedir. Tez kapsamında, plazmonik özelliğe sahip nanoyapıların fotokatalitik uygulamalarda sağladığı avantajlar göz önüne alınarak, elde edilen plazmonik özelliğe sahip 3-boyutlu (3-D) düzenlenmiş yönelimsel malzemelerin fotokatalitik uygulamalardaki kullanımı ve plazmonik fotokataliz konusunun daha iyi anlaşılması hedeflenmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar aşağıda sıralanmış olup bunlar;

- 1- Soy metallerin farklı kalınlıklarda, farklı eğim açılarında (β) ve değişen yüzey yoğunluklarında ve plazmonik özelliğe sahip altın ve gümüş kullanılarak eğik açı biriktirme yöntemiyle 3-D nanoarayların üretimi sağlanmıştır.
- 2- Spektroskopik elipsometre analizi yöntemi ile elde edilen nanoyapıların plazmonik özellikleri incelenmiştir.
- 3- 3-D silisyum nanotelerin üretimi ve meydana gelen bu yapılar plazmonik özelliğe sahip yapıların dekore edilmesi sağlanmıştır.
- 4- Plazmonik özelliğe sahip 3-D nanoyapıların fotokataliz uygulamalarındaki kullanımı araştırılmıştır.

Plazmonik fotokataliz uygulamalarının daha iyi anlaşılması ve bu konudaki teknolojinin daha verimli ve geniş olarak kullanımının arttırılması hususunda araştırmalar gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Geleneksel yarı iletken fotokatalizörler ile plazmonik özelliğe sahip nanoyapıların bir arada kullanılması amacıyla plazmon güçlendirilmiş fotokatalitik malzemeler kullanılarak, yarı iletken fotokatalizörlerin güncel kullanımda veriminin artması sağlanmıştır [1]. Son birkaç yıldır üzerinde yoğunlukla çalışılan konulardan biri de doğrudan plazmonik nanoyapıların fotokatalitik uygulamalarda kullanımınıdır [3]. İleri teknolojik uygulamalarda, sahip oldukları eşsiz özelliklerinden dolayı plazmonik fotokatalizörlerin karşılaşılan problemlere çözüm olacağı düşünülmektedir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmada “yönelimsel plazmonik nanoyapılar kullanılarak gelen ışığın yönüne ve malzemede bulunan nanoyapının düzenlenmesine göre fotokatalitik dönüşüm reaksiyonları kontrol edilebilir mi?” ve “eşsiz özelliklerdeki 3-D morfolojiye sahip nanomalzemelerin farklı kombinasyonları fotokatalizde ne tür bir iyileşme sağlayabilir?” gibi temel sorulara cevap bulunması hedeflenmiştir. 2013 yılında Kubuş ve arkadaşları tarafından ilk kez yönelimsel plazmonik fotokataliz olgusu literatüre girmiştir. Sadece nanoyapıların yönü kontrol edilerek hazırlanan 3-D yönelimsel altın yapılarında fotokatalitik dönüşüm reaksiyonlarında oldukça iyileşme sağlandığı belirtilmiştir [4]. Bahsedilen öncü çalışma geride birçok cevapsız soru bırakmıştır. Ancak bu sorulara yanıt bulmak hem bahsedilen olgunun daha derin anlaşılmasına imkân verecek hem de olgunun güncel teknolojilerde kullanımını sağlayacaktır. Bu amaca yönelik çalışmada tek bir geliş açısı ile 532 nm lazer kullanılarak tek bir morfolojiye sahip altın nanoçubuk arrayler üyülmüştür.

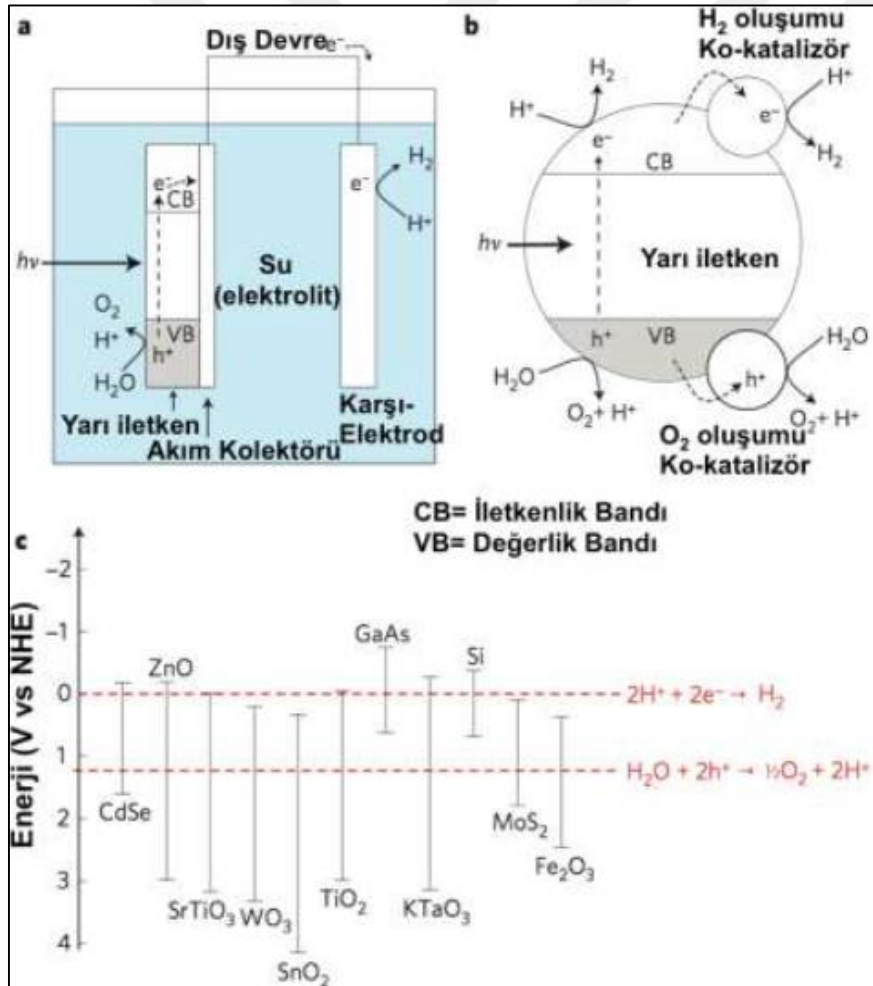
Yüzey plazmon rezonansın (SPR) uyarılması ile rezonant fotonların kuvvetli etkileşimi sonucunda plazmonik metalik nanoyapılar karakterize edilirler. Pozitif çekirdeğin çekme kuvvetine karşı yüzey elektronlarının doğal osilasyon frekanslarının fotonların frekansı ile eşleşmesi SPR olarak tanımlanmaktadır. Farklı metaller için rezonansa giren fotonların dalga boyu farklılık göstermektedir. Yani ultraviyole (UV) ve görünür bölge (vis) fotonları ile altın, gümüş, bakır gibi nanoyapılar etkileştiklerinde rezonans davranışı sergiler. Bu tür soy metaller, güneş ışınlarının büyük bir kısmı UV-vis fotonlarından meydana geldiği için oldukça ilgi çekmektedirler. Rezonans dalga boyu ve SPR davranışı, metalin doğasından çok metalik yapının büyüklüğü ve şekline bağlıdır [5-7]. Solar spektrumun tümü ve ötesi

ile etkileşebilen nanoyapıları, plazmonik nanoyapının büyüklüğü, şekli ve bileşimine bağlı olarak istenilen şekilde tasarımlamak mümkündür [8].

Nanoyapıların çevrelerinde oluşan homojen olmayan elektrik alan osilasyonun gücü ile SPR incelenmektedir [5-7]. SPR; nanoyapıları çevreleyen çok küçük yoğunlukta gelen fotonların enerjilerinin yoğunlaştırılması görevindedir. Gelen fotonların alan kuvvetlerine kıyasla meydana gelen elektrik alanın gücündeki artış, izole edilen bir parçacık için 10^3 seviyesinde iken birbirlerine ~ 1 nm uzaklıktaki iki parçacık arasında 10^6 'dan da fazladır [9]. Yüksek alan yoğunluğuna sahip olan plazmonik nanoyapılar arasındaki bölgelere sıcak-noktalar ya da “hot-spot” adı verilmektedir. Ufak parçacıkların (<30 nm) karakteristik bir davranışı olan enerjili yük taşıyıcıların oluşumu veya büyük nanoyapıların (>50 nm) karakteristik bir özelliği olan rezonansa giren fotonların saçılması ile yüzey plazmonların bozunması gerçekleşmektedir [6,10]. Bu enerjetik taşıyıcılar nanoyapıların lokal ısınmasına neden olabilir veya çevreye transfer olabilirler [11-13]. Elektromanyetik alanı güçlendirme, elektromanyetik ışıınımı saçma ya da foton enerjisini ısıya dönüştürme gibi eşsiz özelliklere sahip plazmonik nanoyapılar birçok uygulamalarda kullanılarak vazgeçilmez olmuşlardır. Plazmonik metaller için bu uygulamalar; Yüzey Güçlendirilmiş Raman Spektroskopisi (SERS) [7], biyolojik sistemlerde moleküler tespit [12], ısısal seçici hücre hedefleme [12], tek molekül spektroskopisi [14] ve güneş hücreleri [16] olarak sıralanmaktadır. Plazmon güçlendirilmiş kataliz son yıllarda üzerinde çalışılan en önemli konulardan biridir [2,17].

Yarı iletken fotokatalizörler UV-vis ışınları ile suyun iyonlarına ayrışması (water splitting) gibi birçok kimyasal dönüşüm tepkimesi gerçekleştirmektedir [18,19]. Bu tepkime gerçekleştirilirken ilk olarak yarı iletken tarafından adsorbe edilen fotonların yüksek enerjili yük taşıyıcıların (elektron(e^-)-boşluk(h^+)) oluşumu sağlanır. Kimyasal dönüşümün gerçekleşeceği yarı iletken/sıvı ara yüzeyindeki katalitik olarak aktif bölgelerde oluşan yüksek enerjili yük taşıyıcılar birbirinden ayrılarak difüze olurlar. Enerjetik boşluklar oksijen oluşumunda (düşük pH'da $H_2O + 2H^+ \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2} O_2$) ve enerjetik elektronlar ise hidrojen oluşumunda (düşük pH'da $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) görev alarak fotokatalitik olarak suyun iyonlarına ayrışması sağlanır [20,21]. Birçok temel fotokatalitik uygulamada suyun iyonlarına ayrışması reaksiyonu çalışılması için önerilmiştir [22,23]. İletken bir alt tabaka üzerine biriktirilen bir yarı iletken ve onun karşıt elektrodunu içeren bu sistem ilk olarak Fujishima ve Honda tarafından önerilmiştir [20]. Yarı iletkende elektron-boşluk çiftlerinin

oluşumu sisteme ışığın girmesiyle meydana gelir. N-tipi (p-tipi) yarı iletkenler için; yarı iletken/sıvı ara yüzüne enerjetik boşluklar (elektronlar) oksijen (hidrojen) oluştururarak difüze olurken, enerjetik elektronlar (boşluklar) da karşı elektroda hareket ederek oksijen (hidrojen) oluşturu yarı reaksiyonu sağlar (Şekil 2.1a). Özellikle oksijen oluşumunun incelenmesinde, H_2 oluşturmeyen n-tipi yarı iletken malzemeler ile hazırlanan fotoelektrokimyasal hücre tasarımı çokça tercih edilmektedir. Fotokatalitik parçacığın yüzeyinde, her iki yarı reaksiyonun gerçekleşebildiği hücre tasarımı ise diğer bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (Şekil 2.1b). Burada yarı iletken ile reaksiyonun gerçekleşeceği çevre arasındaki ara yüzeye, her iki yük taşıyıcının (elektron-boşluk çifti) difüze olması ile gerçekleşmektedir. Ancak her iki yarı reaksiyonu da verimli şekilde gerçekleştirebilecek bir tasarım oluşturmak oldukça zordur [24].



Şekil 2.1. (a) Suyun iyonlarına ayrıştırılması için önerilen bir fotokimyasal hücre tasarımı, (b) Parçacık temelli bir suyun iyonlarına ayrışmasını sağlayan fotokatalizör ve (c) Bir seri yarı iletken için VB-CB'ye karşı enerji karşılaştırması [1]

Uzun yıllardır güneş enerjisinin doğrudan kimyasal enerjiye dönüşümü bilinmesine karşın bu teknolojinin ticari uygulamalarda kullanımı sınırlı kalmıştır. Bu sınırlamayı ortadan kaldırmak için önerilen fotokatalizörlerden beklenenler sırası ile şunlardır;

- 1- Solar spektrumun UV-vis bölgesindeki fotonları adsorbe ederek bunları elektron-boşluk çiftlerine dönüştürmek,
- 2- Elektron-boşluk çiftlerinin birbirinden ayrılmasını sağlayarak bunları kimyasal dönüşümlerin gerçekleştiği yarı iletken-sıvı ara yüzeyine yönlendirmek,
- 3- Yüzey elektronik yapısını, kimyasal reaksiyonların termodinamik olarak gerçekleşmesine olanak sağlayacak hale getirmek,
- 4- Bu reaksiyonların düşük aktivasyon bariyeri ile verimli bir biçimde katalizini sağlayan yüzey bölümleri içermesidir [1].

Örneğin; n-tipi yarı iletken olan TiO_2 üzerinde en çok çalışılan bir fotokatalizördür. Çok sayıda dezavantaja sahip olan TiO_2 , yüksek bir bant aralığına sahip ($\sim 3,2$ eV) olduğundan dolayı sadece solar spektrumun UV bölgesine karşılık gelen fotonları absorbe edebilir. Güneş ışığı varlığında gerçekleşecek olan kimyasal reaksiyonların verimsiz şekilde gerçekleşmesi solar spektrumun %5'ine karşılık gelen kısmının UV bölgesi olmasıdır. Diğer bir umut vaat edici fotokatalizör TiO_2 ' den daha dar bir bant aralığına sahip hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 'dir. Bu fotokatalizör oksijen oluşturuucu reaksiyonlarda yoğunlukla kullanılmasına karşın, yük taşıyıcıların çok düşük mobilite ve düşük katalitik aktiviteye sahip olmasından dolayı problemler yaşanmaktadır [24]. Zayıf katalitik aktivitelerden dolayı Si, GaN nanoteller gibi yüksek yük taşıyıcı mobiliteye sahip yarı iletkenler çokça tercih edilmektedir [25,26].

Bir ko-katalizör ile kombine edilen yarı iletken malzemelerin bahsedilen problemlerin bazılarına çözüm olması beklenmektedir. Ko-katalizör olarak Ir, Ag, Au, Pt ya da değişik metal oksitler doğrudan yarı iletken malzemeler üzerine biriktirilerek kullanılmaktadır [27-30]. Böyle sistemlerde çok daha düşük reaksiyon bariyeri sağlayarak katalitik aktif bölgeler oluşturan ko-katalizörler, yarı iletkenler üzerinde gerçekleşecek kimyasal dönüşümlerde rol oynar. Ayrıca ko-katalizör meydana gelecek yük taşıyıcıların yarı ömrünü uzatır ve yarı iletken ara yüzeyinde elektron-boşluk ayrımını güçlendirirler. Bu tür sistemler yarı iletken fotokatalizörler ile karşılaştırıldıklarında daha yüksek performans sergilemelerine rağmen; sadece yüksek enerjili fotonların adsorpsiyonuna izin vermeleri,

solar akışın tam olarak difuze edilememesi, foton penetrasyon derinliklerinde büyük farklılıklar olması ve enerjetik yük taşıyıcıların yük taşıma mesafeleri düşük olduğundan yüzeylerden çok uzakta oluşup fotokatalitik reaksiyona katılmak yerine tekrardan bir araya gelmeyi tercih ederler [1]. Fotouyarılabilen plazmonik metalik nanoyapıların yarı iletken matrislere gömülmesi esasına dayalı alternatif formülasyonlar son yıllarda problemlerin çözümüne yönelik ilgi çekmektedir. Plazmonik-metal/yarı iletken yapılar sadece yarı iletken fotokatalizör içeren yapılarla kıyaslandığında fotokatalitik reaksiyonların çok daha hızlı gerçekleştiği çalışmalarla belirlenmiştir [31-34]. Örneğin; saf Ag ve n-dope edilmiş TiO_2 , suyun iyonlarına ayrışma referans alınarak yapılan çalışmada meydana gelen oksijen oluşumunun plazmonik Ag ile kombine sistemde önemli bir oranda arttığı gözlenmiştir [35]. Diğer bir çalışma olan Au/ TiO_2 sistemi için de aynı sonuçlar gözlenmiş [36] ve her iki reaksiyon da >400 nm ışınması altında incelenmiştir.

SPR'nin uyarılması sonucunda ışığın plazmonik nanoyapılar ile etkileşime girmesinin plazmonik yapılardaki fotokatalitik aktivitede iyileşmeye neden olduğu düşünülmektedir. Bu düşünce farklı dalga boylarında ışık kullanılarak fotokatalitik reaksiyonun hızının takibi ile SPR sayesinde kanıtlanmıştır [31-36]. Plazmonik metalin SPR'si ile çalışmalarda kullanılan dalga boyu örtüşür ise maksimum dönüşümün gerçekleşeceği belirtilmiştir. SPR'nin yarı iletkenlerdeki yük taşıyıcıların derişimini arttırarak fotokataliz reaksiyonunu hızlandırdığı belirlenmiştir [1]. Bu verilerden yararlanılarak, birbirinden bağımsız yürüyen üç farklı enerji-transfer SPR temelli mekanizmanın gerçekleştiği düşünülmektedir. İlk mekanizmada; doğrudan uyarılmış plazmonik metal yapılardan yarı iletkenlere yük taşıyıcılar yerleştirilir [1,37]. Bu mekanizma, enerjetik yük taşıyıcıların yarı iletkenlere transfer olması şeklinde yarı iletken üzerine yerleştirilen boya moleküllerinin ışığı adsorbe etmesi gibi yürümektedir. Boya duyarlaştırıcı (dye sensitizer) gibi görev yapan metalik plazmonik nanoparçacıklar, rezonansa giren fotonların adsorpsiyonu ile SPR uyarılması sonucunda oluşan enerjetik yük taşıyıcıların yarı iletkene transferi sağlanır. Sahip oldukları mükemmel yük taşıyıcı mobiliteleri ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip (10^5 kat daha fazla) plazmonik metalik nanoyapıların, boya hassaslaştırıcılardan çok daha iyi hassaslaştırıcı olduğu düşünülmektedir [38]. Solar spekturumun tamamında plazmonik metal duyarlaştırıcıların kullanılabilmesi, plazmonik nanoyapıların büyüklük ve şekline bağlı olarak değiştirilebilen rezonans dalga boylarının kontrol edilebilmesi için açıklanmaktadır.

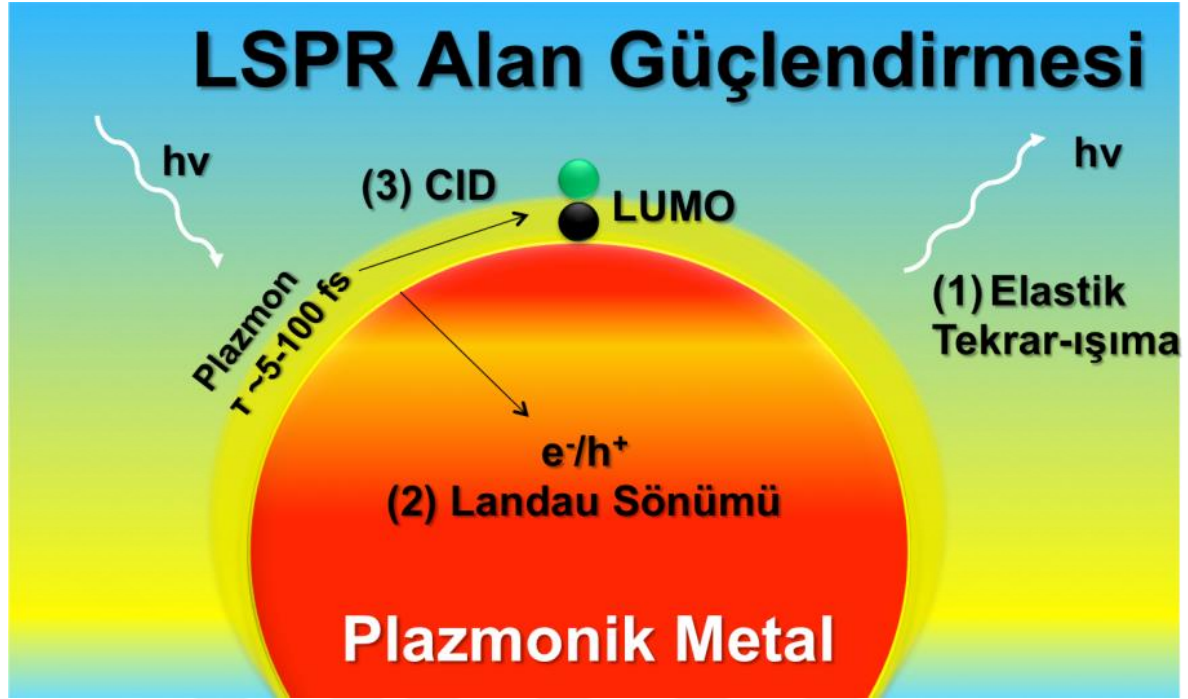
Normal hidrojen elektrot (NHE) skalasında fotokatalitik uygulamalarda kullanılan yarı iletkenlerin iletkenlik bantları -1,0 ile 0 V arasında iken, aynı skalada iletkenlik bantları 2,0 ile 3,5 V arasında değişmektedir [1]. Metal fermi seviyeleri göz önüne alındığında soy metal nanoparçacıklar için SPR enerjisi 1,0 ile 4,0 eV arasındadır. SPR uyarılması sonucunda oluşan enerjetik elektronlar bu aralık içinde yer alır. Fermi seviyesi NHE düşünüldüğünde soy metaller için bu değer yaklaşık 0 V'dur. Genelde plazmonik metal/yarı iletken sistemleri, elektronik durumlar arasındaki bu düzenlemenin sonucu olarak sadece enerjetik elektronların metalden yarı iletkene transferine izin vermektedir. Yük enjeksiyon mekanizması, yarı iletkenler üzerinde gerçekleşecek olan kimyasal dönüşüm reaksiyonları için gerekli olan yüksek enerjili elektronların oluşması gerektiği sistemlerde büyük öneme sahiptir.

İnce ve iletken olmayan bir tabakanın, yarı iletkenler ile plazmonik yapılar arasında doğrudan bir etkileşime izin vermediği sistemler bir diğer mekanizma olarak gözlenmektedir. Bu sistemlerde yakın alan elektromanyetik mekanizması ve rezonant foton saçılma mekanizması metalin SPR'sinden yarı iletkene enerji transferi ile gerçekleşir. Metalik nanoyapıların yakınlarında kuvvetli SPR nedeniyle elektrik alanın lokalize olması ile yakın alan elektromanyetik mekanizma meydana gelir [39,40]. Kuvvetli elektriksel alanları ile foto-uyarılmış plazmonik yapılar karakterize edilirler. Nanoyapının yüzeyinde en yüksek düzeyine ulaşan uzaysal olarak homojen olmayan bu alan; nanoyapı yüzeyden uzaklaştıkça önce ~20-30 nm'ye kadar üstel (ekspotansiyel), daha sonra ise lineer olarak azalır. Belirli bir mesafeden sonra bir yarı iletken foto-uyarılmış nanoyapıya yaklaştırılırsa bu yoğun alandan etkilenir. Bunun sonucunda yarı iletkendeki elektron-boşluk oluşum hızı artar ve buna bağlı olarak lokal elektrik alan da artar. Son yıllarda yapılan elektromanyetik simülasyonlar ve deneysel çalışmalar ile bu mekanizma desteklenmektedir [1].

Lokal elektriksel alanın rol aldığı yarı iletkene yakın mesafelerde oluşan homojen olmayan elektron-boşluk oluşumlarının yanında, büyük plazmonik nanoyapılarda (>50 nm) ve metalik SPR yanında rezonant fotonların etkili saçılımı meydana gelir [6]. Plazmonik nanoyapılar tarafından bu saçılan fotonlar, plazmonik nanoyapılardaki fotonların aldığı mesafeyi arttırarak yarı iletkendeki elektron-boşluk oluşumunun artmasına neden olur. Burada sanki bir nano ayna gibi plazmonik nanoyapılar görev alırlar [10]. Son yıllarda yapılan fotolüminesans çalışmalarıyla da bu iki yayılımsal enerji transfer mekanizması

kanıtlanmıştır. Doğrudan plazmonik metal ile yarı iletken yapının optik özellikleri ve geometrik şekli, SPR'nin neden olduğu kimyasal dönüş hızlarındaki artışa bağlıdır.

Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar, plazmon güçlendirilmiş fotokataliz alanında yoğun çalışmaların devam etmesi ile plazmonik özelliğe sahip nanoyapıların doğrudan fotokataliz uygulamalarında kullanıldığını göstermektedir. Plazmonik malzemeler ışığı adsorbe edici ve katalitik aktif bölge olarak görev almaktadırlar. Sahip oldukları yüzey katalitik özellikleri ve kuvvetli ışık-madde etkileşmelerinden dolayı plazmonik nanoyapıların etkili bir fotokatalizör olarak kullanılması sürpriz bir yaklaşım değildir [3]. Kuvvetli ve kontrol edilebilen, görünür ışık ve uyarılmış plazmonik nanoparçacıklar arasındaki etkileşimler dikkate alınmaksızın, plazmonların sebep olduğu yük taşıyıcıların kısa ömürlü ve metal yüzeyler üzerinde elektroniksel olarak uyarılan adsorbentlerin çok hızlı sönümlenmelerinden kaynaklı plazmonik fotokataliz olayı imkânsız olarak düşünülmekteydi [43]. Ancak bu düşünceye karşı olarak, fotokatalitik reaksiyonlar için gerekli uzun ömürlü yük taşıyıcılar ve uyarılmış hallerin farklı mekanizmaları oluşarak fotokatalitik aktivitenin gerçekleştiği ortaya konulmuştur. Sahip oldukları üstün LSPR özelliklerinden dolayı plazmonik nanoyapılar fotokatalitik uygulamalarda çokça kullanılmaktadır. Plazmon uyarılmasından kaynaklanan koherent elektron osilasyonunun ömrü temel olarak $\sim 5-10$ fs olup, pertürbasyon yolu ile gerçekleşen koherens üç temel mekanizma ile incelenmektedir. İlk olarak fotonların elastik ışımalı tekrar emisyonu, ikinci olarak ışımasız Landau sönümü ve son olarak uyarılmış yüzey plazmonları ile adsorbe olan molekülün boşaltılmış alıcı seviyelerinin etkileşimlerinin neden olduğunu yani “kimyasal arayüzey sönümü (CID)” olarak da adlandırılan doğrudan adsorbe olan molekülün boşaltılmış alıcı seviyelerine elektron enjeksiyonu Şekil 2.2’de gösterilmiştir. [1,44-48]. Nanoyapıların geometrisi, bileşimi ve lokal çevreleri ile doğrudan bağlantılı olarak meydana gelen; rezonans dalga boyu, alan güçlendirmesinin büyüklüğü ve plazmonların uyarılma bozulmalarının kesri bu mekanizmalar yolu ile gerçekleşmektedir [46].



Şekil 2.2. Yüzey plazmon temelli 3 sönüm mekanizmasının şematik gösterimi [3]

Tamamında plazmon bozunması işlemi adsorbe olan moleküle enerji transferi sağlayabilen bu üç mekanizma aslında birbirinden farklıdır. İlk olarak ışımalı plazmon bozunma mekanizmasında (1), plazmonik nanoyapılardan saçılan yoğun foton akışının bir sonucu olarak absorbe edilen fotonlar sayesinde adsorbe olan molekül enerji kazanır. Ancak adsorbe olan molekülde molekül içi izin verilen elektronik geçişlerin enerjileri tekrar saçılan fotonların enerjilerinin büyüklüğü ile benzer ise bu mekanizmadaki enerji kazanımı gözlemlenir. Böyle durumlarda titreşim enerjisi değişimlerinin neden olduğu foton adsorpsiyonu nedeni ile adsorbe olan molekül tarafından Franck-Condon prensibinde olduğu gibi sağlanır [49]. Burada molekülün iç moleküler elektronik geçişlerin enerjilerinin değişiminde plazmonik nanoyapılar görev alırlar. Plazmonik olmayan metal yüzeylerde UV fotonları yardımı ile bu tür fotokimyasal işlemler küçük molekül aktivasyonunda gözlenmiştir [49]. SERS 'deki elektromanyetik güçlendirme mekanizması ile bu mekanizmanın oldukça benzerlikleri vardır [50].

İkinci mekanizma olan (Landau Sönümlenmesi) plazmon bozunması, metal nanoparçacık yüzeyi ve adsorbe olan molekülün yerleşik orbitallerinin arasındaki enerjetik elektronlardan ve enerjetik yük taşıyıcılardan kaynaklanan süresiz plazmon transferi ile adsorbe olan moleküle enerji transferi sağlanır. Bu mekanizma, Landau Sönümlenmesi ile plazmon bozunmasını; plazmonların uyarılması sırasındaki ilk ~ 10 fs'de foton enerjisinin

tek bir elektron/boşluk çifti uyarılmasına dönüşümü şeklinde ifade eder [48]. Metalin Fermi enerji düzeyinin (E_f) altında bu tek elektronik uyarılma gerçekleşmektedir. Başlangıç plazmon uyarılmalarının bulunduğu sabit bir olasılık dağılımı, düşük enerji düzeyinde E_f ile $E_f + h\nu$ arasındaki enerjilerde oluşur. Landau sönümlenmesi ile sabit bir yoğunluğa sahip sabit karakterli haller arasındaki bant içi geçişlerden dolayı olasılık dağılımı oldukça karardır. Elastik olmayan Coulombic saçılmalar sonucunda diğer elektronlar ile etkileşime geçen başlangıçta uyarılan elektronlar bu sayede kendi enerjileri basamaklı olarak çok sayıda elektrona yayılacaktır. Termal Fermi-Dirac dağılımını ilk birkaç yüz fs'de elektron dağılımı takip etmediğinden atermal olmaktadır [51,52]. Düşük enerjili elektronlar fonon mod ile eşleşerek 1 ps içinde metal örgünün ısınmasına neden olur ve bu basamaklı elektron enerji dağılımı işlemine paralel olarak gerçekleşir [52]. Sonuçta oluşan ısı ~ 10 -100 ps'dir ve bu ısı çevreye verilerek harcanacaktır [53]. Plazmon temelli bu nanoyapı ısınması, adsorbe olan moleküle enerji transferi ile sonuçlanabilir. Arrhenius bağıntısına göre bu enerji transferi yüzey sıcaklığına bağlı olarak kimyasal dönüşüm reaksiyonu gerçekleşebilir. Fotokatalitik reaksiyon mekanizmasına düşük şiddette ışımanın katkısı olmadığı düşünülmektedir. Bu düşünce 10 mW/cm^2 'lik bir ışınlamada sıcaklığın sadece 10^{-2} K kadar değişmesinin belirlenmesiyle desteklenmiştir [53].

Bahsedilen ilk iki plazmon sönümlenme mekanizması çevresel şartlardan bağımsız gerçekleşmesine karşın, plazmonik nanoyapıların yüzeylerine adsorbe olacak molekül varlığında bir defaz mekanizması ($\sim 5 \text{ fs}$) CID yolu ile yeni ve çok hızlı şekilde başlatılır [54,55]. Mekanizmanın daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla bu konu ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Enerjetik elektron oluşumu LSPR temelli elektronik enerji transferi olan mekanizmalar (2) ve (3) arasındaki en temel farktır [3]. Mekanizma (2)'de Landau sönümlenmesi ve sonrasında adsorbe olan molekül içinde saçılma nedeni ile enerjetik elektronlar oluşurken, mekanizma (3)'de enerjetik elektronlar ani bir plazmon defazda doğrudan adsorbe olan moleküle enjekte edilir.

Konu kapsamındaki plazmon güçlendirilmiş fotokataliz mekanizmaları ve doğrudan plazmonik fotokataliz mekanizmaları konularında literatürde hala tam bir uzlaş sağlanamamıştır. Fotokataliz olgusunun daha iyi anlaşılmasına yeni bulunan bilimsel bulgular ile yeni mekanizmalar yol açmaktadır. Doğrudan plazmonik fotokataliz alanına

hem bilimsel hem de teknolojik anlamda tez kapsamında elde edilen sonuçların katkıları sağlayabileceği hedeflenmiştir.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

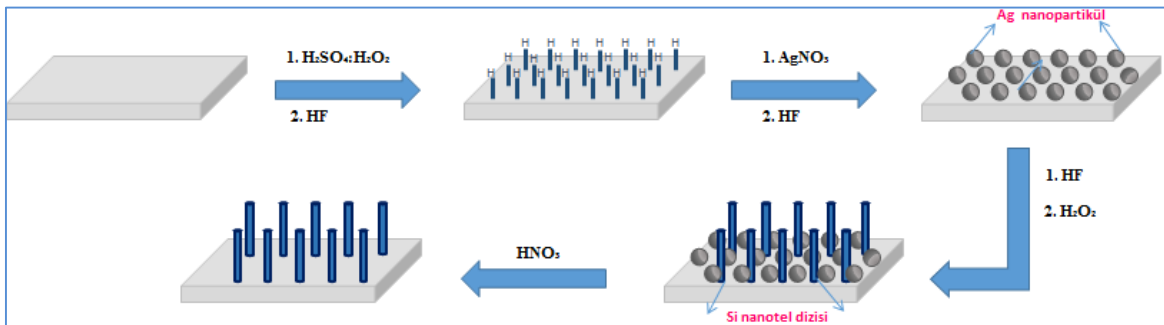
3.1. Gereç ve Yöntem

3.1.1. Yönelimsel 3-boyutlu altın ve gümüş nanoarrayler üretimi

Tez kapsamında altın ve gümüş kullanılarak 3-boyutlu farklı kalınlık, yüzey yoğunluğu ve eğim açısına sahip nanoçubuk yapılar buhar fazı eğik açısı biriktirme tekniği ile üretilmiştir [56]. Elde edilen yapıların üretiminde kullanılan sistem temel olarak bir fiziksel buhar biriktirme (PVD) sistemidir. Laboratuvarımızda tasarlanan düzenek sayesinde 3-boyutlu yönelimsel nanoyapılar kolaylıkla ve kontrollü bir biçimde üretilmiştir. Aynı proses kullanılarak elde edilen altın ve gümüş yapılar için sadece kalınlık kontrolünde kullanılan ve PVD sistemine adapte olan quartz kristal sensörün (QCM) parametreleri değiştirilmiştir. İlk olarak PVD sisteminin tungsten potaları içine termal buharlaştırılacak olan yüksek saflıktaki (%99,9) metalik çıkış maddesi (altın ya da gümüş) yerleştirilmiştir. Büyütülme yapılacak altın silisyum wafer ya da cam slaytlar (2,5 cm x 2,5 cm) işlem öncesi üzerlerinde bulunabilecek organik kirliliklerin uzaklaştırılması amacı ile sırasıyla ıslak aşındırma ve kuru aşındırma yöntemleri uygulanarak ön temizleme yapılmıştır. Pirana çözeltisi ile (3:1 (v/v) $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$) ıslak aşındırma, UV-ozon ile kuru aşındırma yapılarak temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Termal buharlaşmanın gerçekleşeceği tungsten potaya göre tasarımı gerçekleştirilen aparat yardımı ile temizlenen yüzeyler aralarındaki mesafe 5-7 cm olacak şekilde farklı açılarda (α) yerleştirilmiştir. Sistem ilk olarak 10^{-3} torr basınca kadar Edwards E2M2 mekanik pompa ile daha sonra 10^{-6} torr'a kadar ise Turbovac 50 turbo pompa ile vakuma maruz bırakılmıştır. Sistem istenilen vakuma ($8 \pm 1 \times 10^{-6}$ torr) ulaştıktan sonra potada bulunan altın veya gümüş kontrollü şekilde ısıtılarak buharlaşması sağlanmıştır. Hedeflenen yapıların üretilmesinde buharlaşma hızı 0,1-0,5 Å/saniye olarak sabit tutulmuştur. Altın ve gümüş nanoçubuk arrayler, nanoyapıların kalınlıkları biriktirme süresine ve hızına bağlı olarak farklı kalınlıklarda üretilmiştir. Altın üzerinde büyüyen altın ve gümüş nanoçubuk arraylerin yüzeylere olan eğim açıları (β) ve yüzeylerdeki yoğunlukları biriktirme açısının (α) değiştirilerek kontrolü sağlanmıştır. Üretilen nanoyapıların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-ışınları kırınımı (XRD) kullanılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, spektroskopik elipsometre ile de optik ve plazmonik özellikleri analiz edilmiştir.

3.1.2. 3-Boyutlu silisyum nanotellerin soy-metal destekli elektrokimyasal aşındırma yöntemi ile üretimi

Tez kapsamında soy-metal destekli elektrokimyasal aşındırma temelli olarak silisyum nanoteller üretilmiştir (Şekil 3.1.)[57]. Çıkış maddesi olarak p-tipi (001) kristalografik yönetime sahip 1-10 Ω .cm dirençli silisyum waferlar kullanılmıştır. İlk olarak Si(001) yüzeyler ultrasonik banyoda sırayla etanol ve aseton ile 5 dakika boyunca temizlenmiştir. Temizlenen yüzeyler azot gazı ile kurutululmuş, daha sonra hazırlanan pirana çözeltisinde ($H_2SO_4:H_2O_2$ (3:1 v/v)) 70°C’da 1 saat boyunca muamele edilerek yüzeylerin temizlik aşaması bitirilmiştir. Temizlenen Si yüzeyler daha sonra 1 dakika süre ile hidroflorik asit (HF, hacimce %48’lik) içine daldırılmış, sonrasında hemen taze hazırlanmış olan 0,002 M $AgNO_3$ ve 4,6 M HF içeren (1:1, v/v) çözeltisine transfer edilerek 1 dakika beklenmiştir. Bu aşamadan sonra yüzeyler saf su ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur. Kurutulan gümüş kaplı yüzeyler son aşamada aşınmanın gerçekleşeceği HF: H_2O_2 (10:1, v/v) çözeltisine daldırılarak farklı zamanlarda (10-120 dakika) aşındırma yapıp, farklı uzunluklarda yüzeylerde dik olarak hizalanmış silisyum nanoteller üretilmiştir. Üretilen nanotellerde bulunan gümüş parçacıklar derişik HNO_3 çözeltisi ile 1 saat muamele edilerek temizlenmiş ve saf su ile yıkanıp, azot gazı ile kurutulmuştur. Üretilen nanoyapıların SEM kullanılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

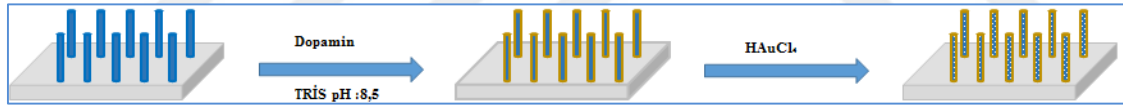


Şekil 3.1. Metal destekli elektrokimyasal aşındırma temelli silisyum nanotel üretim prosesi

3.1.3. Silisyum nanotellerin plazmonik altın ve gümüş nanoparçacıklar ile dekorasyonu

Daha önce soy-metal destekli elektrokimyasal aşındırma temelli olarak 30 dakika aşındırma süresinde üretilen silisyum nanoteller bu kapsamda kullanılmıştır. Biyo-esinlenilmiş bir yöntem olan dopamin kaplama gümüş nanoparçacıkların dekorasyonunda kullanılmıştır (Şekil 3.2.) [57]. Üretilen silisyum nanoteller 10 mM Tris-HCl (pH: 8,5)

çözeltisi içinde 2,0 mg/mL dopamin'in çözünmesi ile hazırlanan çözelti içine 3 saat daldırılmış ve polidopaminin konformal olarak silisyum nanoteller üzerinde biriktirilmesi sağlanmıştır. Daldırma süresi bittiğinde yüzeyler çözelti ortamından alınarak önce Tris - HCl tamponu ile muamele edilmiş sonra saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Kurutulan yüzeyler 50 mM derişime sahip AgNO_3 çözeltisine daldırılarak farklı sürelerde (3-48 saat) bekletilmiştir. Polidopamin tabakasının indirgeme özelliği sayesinde yüzeylerde Ag nanoparçacıklar oluşmaktadır. Üretilen yüzeylerin karakterizasyonu SEM, TEM, X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve UV-vis temelli difüz yansıma ölçümleri ile yapılmıştır. Benzer yaklaşım altın nanoparçacıkların dekorasyonunda da izlenmiştir. Bu amaçla ilk olarak silisyum nanoteller (SiNW) üretilmiş, daha sonra polidopamin ile kaplanmış ve 50 mM HAuCl_4 çözeltisi içersine daldırılarak farklı sürelerde (3-48 saat) bekletilmiştir. Bu üretilen yüzeylerin de karakterizasyonu SEM, TEM, XPS ve UV-Vis ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bunlara ek olarak, üretilen silisyum nanoteller ilk olarak PVD yardımı ile yaklaşık 30 nm kalınlığında altın ile konformal olarak kaplanmış. Daha sonra kaplanan bu yüzeyler 600 °C'de Argon atmosferinde 1 saat tutulup nanoparçacık oluşumu sağlanarak Au@SiNW için alternatif başka bir yöntem geliştirilmiştir.



Şekil 3.2. 3-boyutlu silikon nanotellerin biyo-esinlenmiş polidopamin (PDOP) ile kaplanması ve yüzey üzerine altın nanopartikül biriktirilmesi

3.1.4. Sürekli akış varlığında plazmonik fotokataliz

Üretilen ve farklı özelliklere sahip (kalınlık, yoğunluk, eğim açısı gibi) yüzeylerin (3-boyutlu yönelimsel Au ve Ag, teflon akış hücresine (500 μm genişlik x 200 μm yükseklik x 3 cm uzunluk) üzerine nanoyapılar alt kısımda kalacak şekilde farklı yönlerde (nanoyapıların yönelimine göre paralel ve anti-paralel) olacak şekilde yerleştirilerek plazmonik fotokataliz çalışmaları kapsamında sürekli akış varlığında incelenmek için hazırlanmıştır. Plazmonik uyarım sağlanması amacıyla yüzeyler üzerine alttaş ile uyumlu (BK7 veya SF10) bir prizma konularak sistem oluşturulmuştur. Bu sistem temel olarak bir Kretschmann düzeneğidir. Plazmonik uyarım için farklı dalga boylarına sahip (532 nm, 655 nm ve 808 nm) üç farklı lazer ile farklı ışık şiddetlerinde (50 mW-2 W) uyarım sağlanmıştır. Aromatik nitro bileşiklerinden (orto-nitro anilin, meta-nitro anilin ve para-

nitro anilin) 2 mL (10^{-4} M), her seferinde taze olmak koşulu ile 2 mL NaBH_4 (0,1 M) ve 2 mL saf su ile fotokatalizi incelenecek olan aromatik nitro bileşikler içeren çözelti hazırlanmıştır. Yönelimsel nanoyapılar içeren akış hücresine hazırlanan çözeltiler bir şırınga pompası yardımı ile gönderilmiştir. Akış hücresinin çıkış bölümünden farklı zamanlarda toplanan örneklerin optik absorpsiyon spektrumlarının UV-vis yardımı ile elde edilmesi ile katalitik dönüşüm analiz edilmiştir.

3.1.5. Durağan (akızsız) ortamda plazmonik fotokataliz

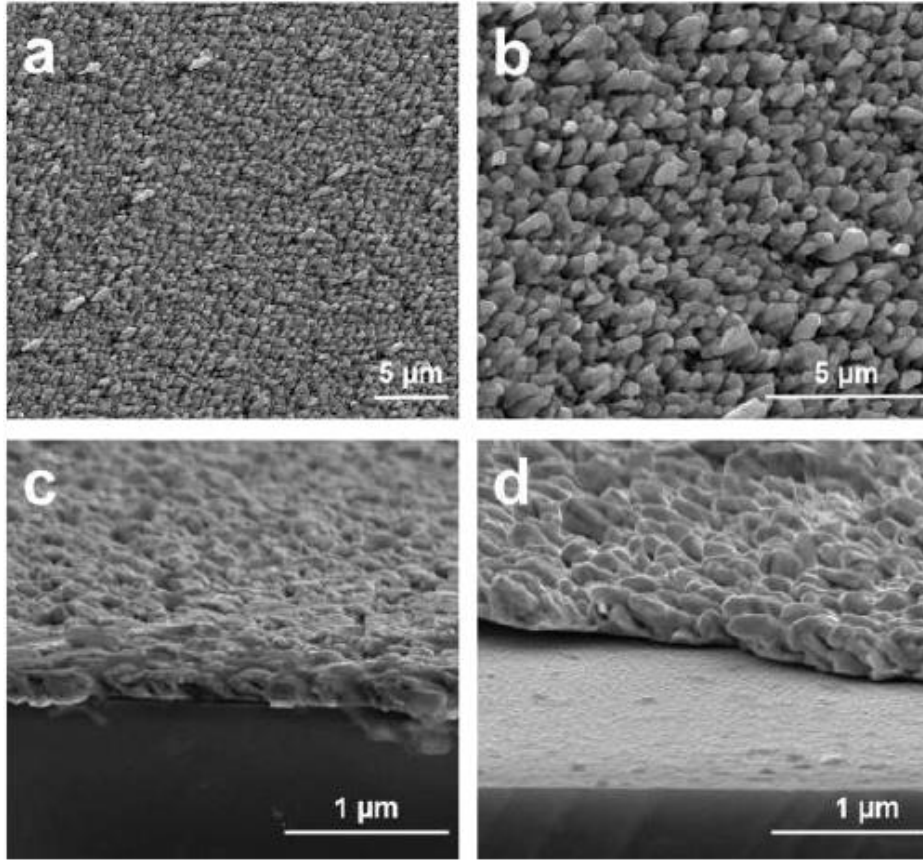
Durağan (akızsız) ortamda nitro aromatik bileşiklerin (o-, m-, p- nitroanilin) indirgenme reaksiyonları incelenerek üretilen yapıların katalitik aktiviteleri analiz edilmiştir. Bu amaç için $0,5 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$ boyutlarında kesilerek hazırlanan örnekler deneylerde doğrudan kullanılmıştır. Kataliz çalışmalarında kullanılacak çözeltiler her bir nitro bileşiğinden (o-, m-, p- nitroanilin) 1×10^{-4} M ve NaBH_4 sulu çözeltisinden 0,033 M olacak şekilde taze olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 1 mL nitro aromatik bileşiği çözeltisi, 1 mL NaBH_4 çözeltisi ve 1 mL saf su alınarak boyutu $2 \times 2 \times 1 \text{ cm}$ Quartz UV küvetine konulmuştur. Hazırlanan bu karışımın içerisine $0,5 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$ boyutundaki örnekler daldırılarak katalitik dönüşüm farklı zamanlarda UV-Vis spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Yukarıdaki gibi gerçekleştirilen ancak bu sefer farklı zamanlarda farklı dalga boylarına sahip lazer uyarımı (NKT photonics-SuperK Compact ve Coherent Viber lazer sistemleri ile) altında plazmonik fotokataliz çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. 3-Boyutlu Altın ve Gümüş Nanoarraylerin Üretimi

Tez kapsamında ilk olarak silisyum wafer ve cam yüzeyler üzerinde 3-boyutlu yönelimsel altın ve gümüş nanoyapılar eğik açı biriktirme tekniği kullanılarak üretilmiştir. Bu teknik geleneksel bir fiziksel buhar biriktirme tekniğidir [56]. Altın ve gümüş yapılar vakum altında gaz fazına geçirilerek yüzeyler üzerine belli bir eğim açısıyla gönderilip yüzeylerde tek yönde yönelmeye sahip nanoyapılar oluşturulabilir. Büyütme mekanizmasında büyük önem taşıyan iki ana unsur vardır [58]. Bunlardan biri gaz fazındaki yapıların yüzeylere difüzyonu diğeri büyüyen yapıların kendilerini gölgelemesidir. Büyümenin ilk aşamasında yüzey difüzyonu gerçekleşir. Burada yüzeyler üzerine gaz fazındaki yapılar difüze olarak çok ince bir tabaka oluştururlar. Alt taş ve molekülün kristal yapılarındaki farklılık sonucunda yüzeyde adacıklar oluşur ve bu oluşumlar büyüme merkezi olarak görev alır. Bu büyüme merkezi oluşumu ile gaz fazındaki yapılar bu bölgelere gelerek büyümeye devam eder ve alt kısımlar da gölgelenerek tek doğrultuda oluşum yönünde ilerlemeye devam eder. Bunun sonucunda tek yönde yönelime sahip nanoyapılar elde edilir.

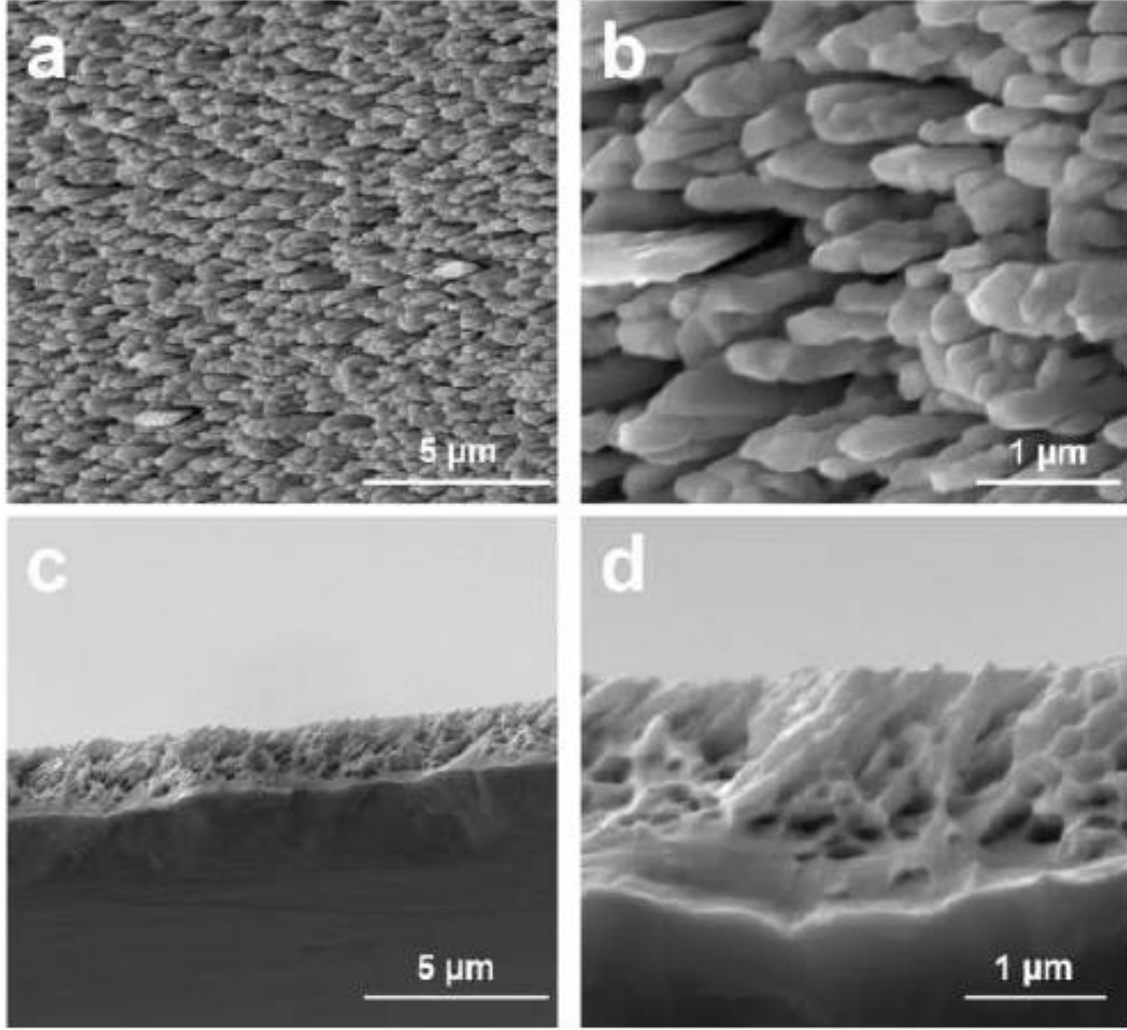
Bu kapsamda ilk olarak 3-boyutlu yönelimsel altın nanoyapılar, üç farklı geliş açısında (eğim açısı, α : 5°, 10° ve 20°) ve üç farklı kalınlıkta üretilmiştir. Her bir geliş açısında alttaş ile termal buharlaştırma bölümü arasında mesafe ~5 cm olarak sabit tutularak üretim yapılmıştır. Şekil 4.1'deki SEM görüntüleri 5° eğim açısında 10 nm altın biriktirme sonucunda elde edilen yapılardır. Burada biriktirilen altın filmlerin kalınlığı bir QCM sensör yardımı ile kontrol edilmiştir. Biriktirmenin gerçekleştiği bölgeden yaklaşık 20 cm uzak mesafede QCM sensör bulunmaktadır. Eğer QCM sensör aynı uzaklıkta yani 5 cm mesafede olursa hem zarar görmektedir hem de gerçek zamanlı güvenilir bilgi elde edilememektedir. Bundan dolayı QCM de okunan kalınlık değeri ile yüzeyde oluşan altın nanoyapıların kalınlıkları birbirinden farklı olmalıdır. Ancak tez kapsamında yapılan çalışmada kalınlık kontrolü aynı koşullarda gerçekleştirilerek üretilen yapıların karşılaştırılması amacıyla kullanılmıştır.



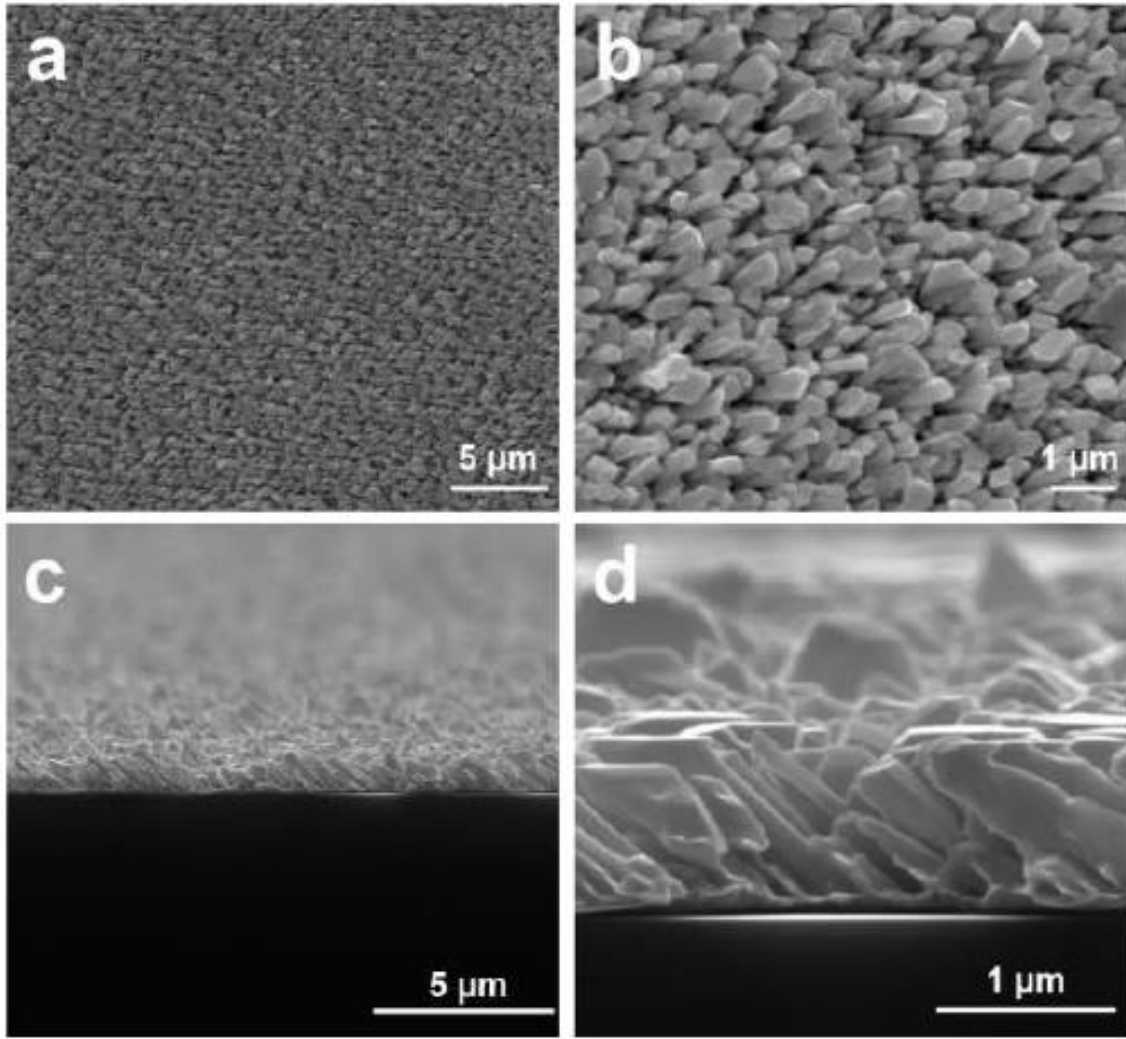
Şekil 4.1. 5° Biriktirme açısında 10 nm kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel altın nanoyapıların üstten (a-b) ve kesit (c-d) SEM görüntüleri

3-boyutlu yönelimsel altın nanoyapılar yüzeyler üzerinde biriktirme açısının 5°'de sabit tutulduğu koşullarda başarılı şekilde üretilmiştir. Nanoyapıların yüzey yoğunlukları ve yüzeye olan eğim açıları image J programı yardımı ile SEM görüntüleri yardımıyla hesaplanmış ve sırasıyla $\sim 4,24 \times 10^8$ nanoçubuk/cm² ve eğim açısı (β) $\sim 40^\circ$ olarak belirlenmiştir. Yüzeyler üzerindeki nanoyapıların uzunluğu ~ 550 nm'dir. Yüzeyde biriktirilen altın miktarı arttırılarak 3-boyutlu nanoyapıların biriktirme açısı 5°'de sabit tutularak benzer şekilde üretilbildiği Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' de gösterilmiştir. Ancak yüzeyde oluşan nanoyapıların yoğunluğu QCM'de okunan kalınlık değeri 25 nm'ye çıkartıldığında $3,92 \times 10^8$ nanoçubuk/cm²'ye azaldığı belirlenmiştir. Azalmanın nedeni yönelimsel nanoyapıların üretim mekanizmalarından kaynaklanmaktadır [58]. Kendini gölgeleme mekanizması oluşan yapıların yoğunluğunu üretimde bir miktar azaltmıştır. Nanoçubuklardan 25 nm altın büyütme ile üretilen yapıların eğim açılarının 10 nm kalınlık ile benzer olan $\sim 38^\circ$ olduğu gözlenmiştir. Yüzeylerde oluşan nanoyapıların uzunluğu ölçüldüğünde $\sim 1,1$ μ m değeri saptanmıştır. Daha sonra kalınlık 50 nm olduğunda yüzey yoğunluğu $3,83 \times 10^8$ nanoçubuk/cm² ve image J programı ile ölçülen eğim açısı $\sim 41^\circ$

olduğu gözlenmiştir. Bu sefer yüzeylerde oluşan nanoyapıların uzunluğu 25 nm durumu ile benzerlik göstererek $\sim 1,16 \mu\text{m}$ olarak ölçülmesine karşın gözle görülür şekilde üretilen yapıların çapları artmıştır. Nanoyapıların çapları 25 nm olduğu durumda çap $\sim 80\text{-}210 \text{ nm}$ iken 50 nm olduğu durumda $\sim 110\text{-}360 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür.



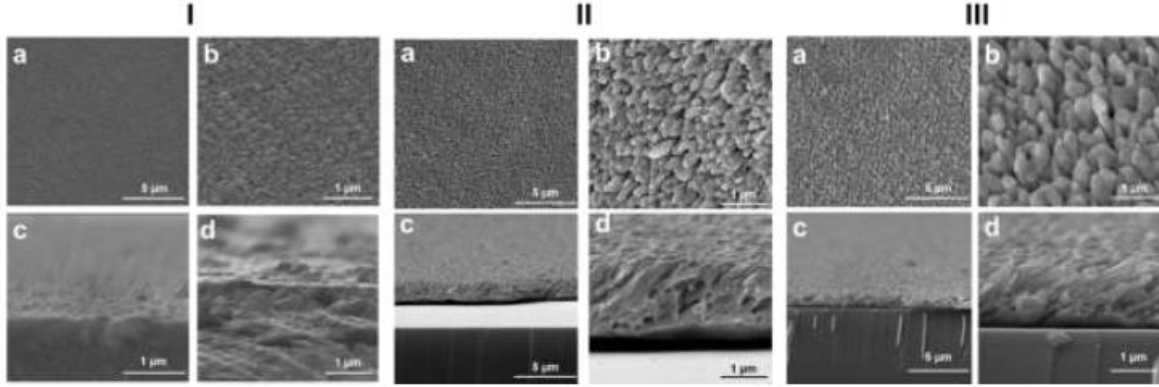
Şekil 4.2. 5° Biriktirme açısında 25 nm kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel altın nanoyapıların üstten (a-b) ve kesit (c-d) SEM görüntüleri



Şekil 4.3. 5° Biriktirme açısında 50 nm kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel altın nanoyapıların üstten (a-b) ve kesit (c-d) SEM görüntüleri

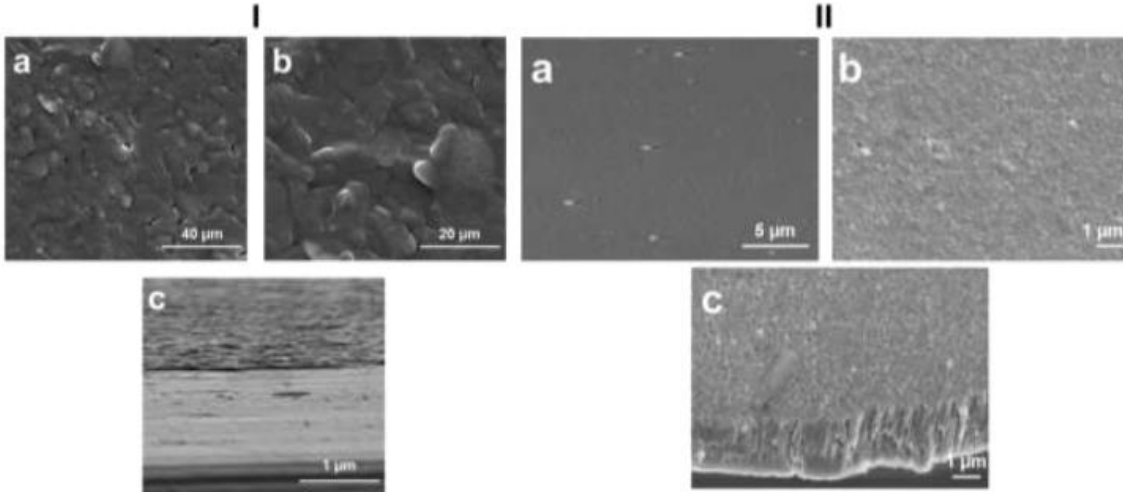
5° biriktirme açısında 3 farklı (10, 25 ve 50 nm) kalınlıktaki altın filmler yüzeyler üzerinde büyütülürken aynı işlem 10° birikme açısında da uygulanmıştır. 10° büyütme açısında üretilen 10 nm kalınlığa sahip altın filmlerin üstten ve kesit SEM görüntüleri Şekil 4.4-I ' de verilmiştir. 10° büyütme açısında 10 nm kalınlıkta üretilen filmlerden üstten alınan SEM görüntülerinde altın nanoyapı oluşumu gözlenmesine karşın kesit görüntülerinde herhangi bir 3-boyutlu yapının olmadığı gözlenmiştir. Bu durum biriktirme açısının artışı ile gaz fazında olan altın yapıların yüzeyler üzerinde oldukça kalın bir ön oluşum tabakası oluşturduğu ve büyümenin ilerlemesinde görev alacak olan odacıkların temel olarak oluştuğu gözlenmiştir. Kalınlık 25 nm'ye geldiğinde ise birbirinden ayrılmış altın nanoyapıların yüzeyler üzerinde oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.4-II). 25 nm kalınlık durumunda yüzeyler üzerinde oluşan nanoyapı yoğunluğu $4,7 \times 10^8$ nanoçubuk/cm², oluşan nanoyapıların eğim açısı $\sim 48^\circ$ ve oluşan nanoyapı uzunluğu ise yaklaşık 1,2 μm olarak

hesaplanmıştır. Sabit tutulan 10° biriktirme açısında kalınlık 50 nm'ye arttırıldığı zaman oldukça düzgün yönelimsel altın nanoyapıların yüzeylerde üretilebildiği Şekil 4.4-III 'de gözlenmiştir. 50 nm kalınlık durumunda yüzeyler üzerinde oluşan nanoyapı yoğunluğu $4,4 \times 10^8$ nanoçubuk/cm² ve oluşan nanoyapıların eğim açısı $\sim 43^\circ$ olarak belirlenmiştir.



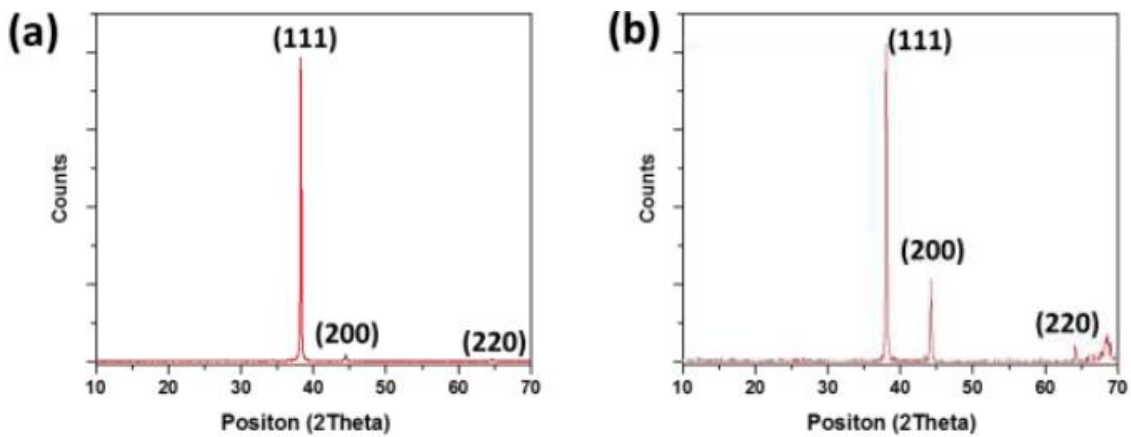
Şekil 4.4. 10° Biriktirme açısında 10 nm (I), 25 nm(II) ve 50 nm (III) kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel altın nanoyapıların üstten (a-b) ve kesit (c-d) SEM görüntüleri

5° ve 10° büyütme açılarındaki altın nanoyapılar üretildikten sonra aynı işlemler 20° büyütme açısında altın nanoyapılar üretmek amacıyla yapılmıştır. Şekil 4.5'te de görüldüğü gibi 10° 'den 20° 'ye çıkartılan büyütme açısından üretilen altın filmlerin morfolojilerinde önemli değişimlerin olduğu gözlenmiştir. 20° büyütme açısında 10 nm film kalınlığında üretilen filmlerin yüzeylerinde altın nanoyapılar yerine pürüzlü bir altın filmin oluştuğu üstten ve kesit SEM görüntülerinde gözlemlenmiştir (Şekil 4.5-I). Film kalınlığı 50 nm'ye arttırıldığında ise yine yüzeylerde düzenli altın nanoyapıların gözlenmesi yerine gözenekli bir altın film tabakasının oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.5-II). Artan büyütme açısına bağlı olarak kendi kendini gölgeleme mekanizması ortadan kalktığından dolayı önemli ölçüde değişim meydana gelmektedir [58].



Şekil 4.5. 20° Biriktirme açısında 10 nm (I) ve 50 nm (II) kalınlıkta üretilen altın nanoyapıların üstten (a-b) ve kesit (c) SEM görüntüleri

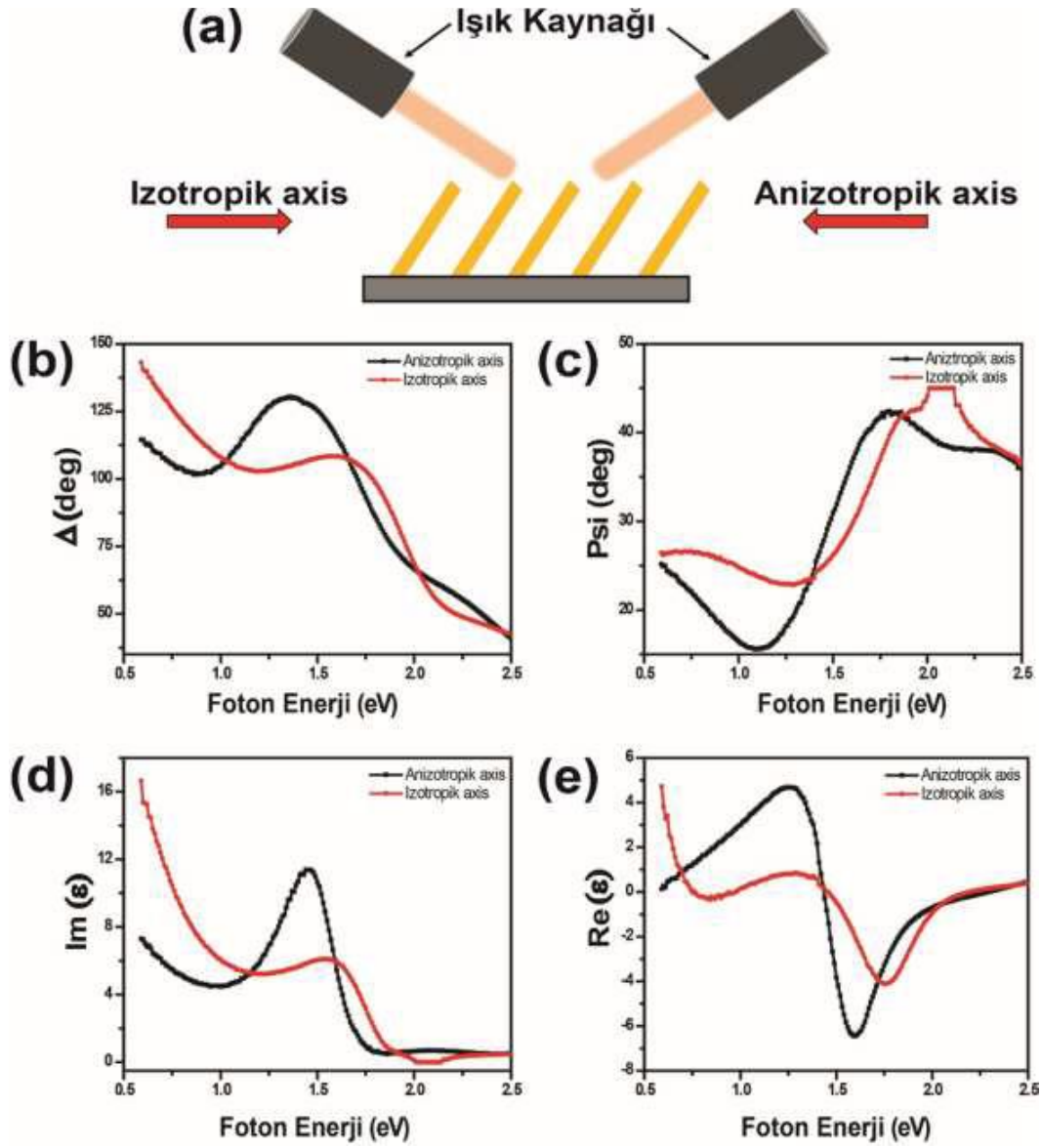
Başarılı bir şekilde üretilen 5° ve 10° büyütme açılarında 3-boyutlu yönelimsel altın nanoyapılardan sonra elde edilen filmlerin kristal yapısı XRD ile analiz edilmiştir. Farklı büyütme açılarında üretilen filmlerin XRD desenleri Şekil 4.6’da verilmiştir. Bu yüzeyler için 2 θ açısının 38,2°, 44,4° ve 64,6° değerlerine karşılık gelen 111, 200 ve 220 kristal yapıları XRD desenlerinden saptanmıştır. Kristal yapılarına karşılık gelen kart okumalarında altın için olan JCPDS 4-784 kartıyla uyumlu olduğu ve kristal yapıların yığın altın için YMK (yüzey merkezli kübik) yapıda olduğu bulunmuştur. Yönelimsel altın nanoçubuk arreylerin üretildiğinin kanıtı (111) düzenlenmesinin baskın olmasıdır [4].



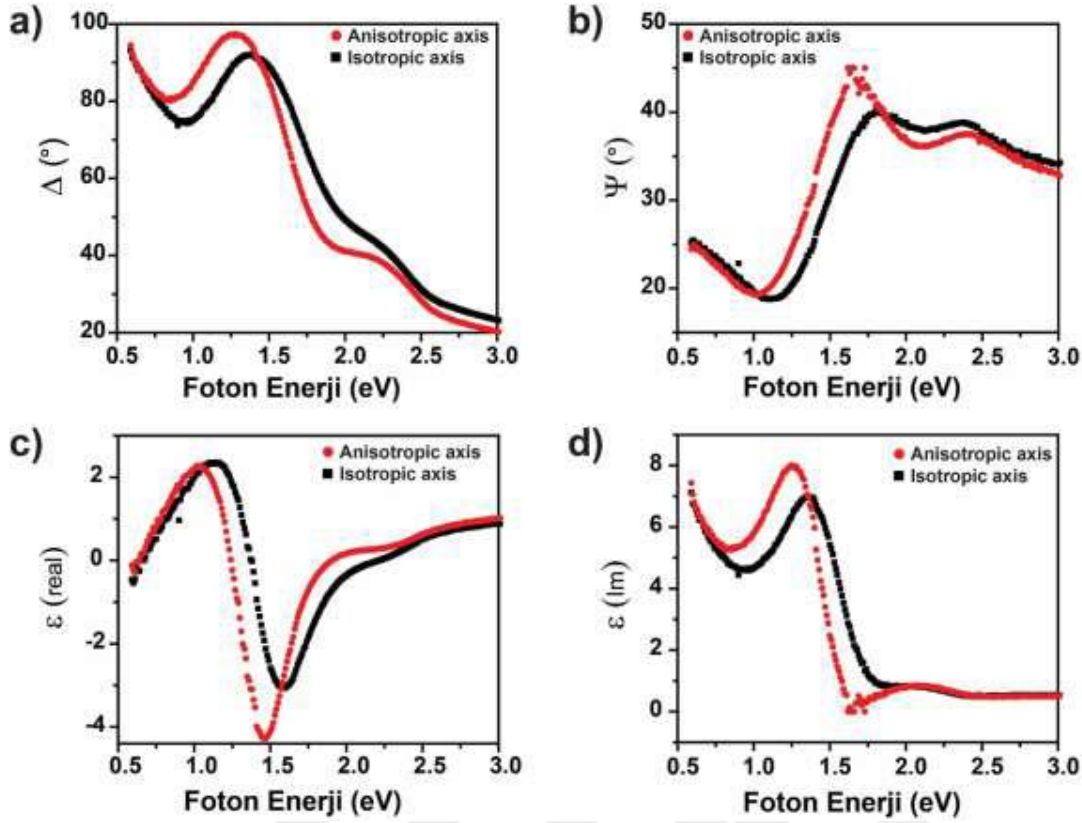
Şekil 4.6. 5° (a) ve 10° (b) biriktirme açılarında üretilen 3-boyutlu yönelimsel altın nanoyapıların XRD desenleri

Üretilen 3-boyutlu yönelimsel altın nanoçubuk arraylerin spektroskopik elipsometre kullanılarak plazmonik özellikleri analiz edilmiştir. Elipsometrik değişkenlerin ve pseudo-

dielektrik sabitlerinin ışığın geliş yönüne bağlı olarak gelişimleri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’ de gösterilmiştir. Üretilen yapıların optik anizotropiye sahip olduğu açık bir şekilde gözlemlenmiştir. Anizotropik doğrultuda her iki büyütme açısı için psi spektrumu $\sim 1,1$ eV’de bir keskin dip ve $\sim 2,1$ eV’de zayıf dip vermiştir. Üretilen altın nanoyapıların, enlemsel ve boylamsal SPR’den dolayı bu pikler oluşmaktadır [4,59]. Benzer şekilde bu dalga boylarında delta spektrumları maksimum sergilenmiştir. Bu SPR dalga boyları izotropik doğrultuda daha yüksek enerji bölgesine kayarak spektrumun genişlemesine neden olur. Bu olay farklı mekanizmalarla açıklanabilmektedir. Fotonik ışık saçılmasına eğik nanoçubuklar arasındaki boşluklar ve gözenekli yapılar neden olmaktadır. Bundan dolayı lokal foton şiddeti artar ve fotonik ışığı yakalayarak yüzey plazmonların daha çok uyarılmasını sağlar. Gelen ışık anizotropik ekseninde olduğu zaman bu durum daha çok gerçekleşmektedir. Işığın yakalanması için uygun durumu bu konfigürasyon oluşturmaktadır. Ayrıca ışığın polarizasyonu ve plazmonik davranış üzerine olan etkisi ile ilgilidir. P-polarizasyon anizotropik ekseninde nanoçubuk düzlemine dik elektrik alan vektörü oluşturularak yüzey plazmonlarının uyarılmasını sağlar. Bundan dolayı s-polarizasyon ihmal edilebilir. Eğer ışık izotropik eksen boyunca gelirse p-polarizasyon nanoçubuk yüzeyine paralel olur ve yeterli yüzey plazmon uyarılması gerçekleştirilemez [59]. Bundan dolayı sadece s-polarizasyon ile uyarım olmakta ve bu değer anizotropik duruma göre oldukça düşük çıkmaktadır. Belirtilen bu durumların yalnızca belirli bir dereceye kadar yüzey plazmonlarının uyarılmamasına etkisinin olduğu düşünülmektedir. Dielektrik sabitleri için de benzer yaklaşımlar söz konusudur. Yüksek polarizasyon yeteneğine sahip serbest yük taşıyıcılar anizotropik durumda dielektrik sabitinin gerçek kısmında keskin bir artışa neden olurken, bu sırada artan foton enerjisi ve dielektrik sabitinin imaginary kısmı elektron sıkışmaları sonucunda zayıflamaktadır. Burada kuvvetli bir elektron yapısı $1,1$ eV’da gözlemlenmiştir. İzotropik durumda yönelimsel filmin sanki düz altın film gibi davranması, büyük olasılıkla izotropik yönlenmedeki genişlemenin altının iletkenlik elektronlarının durulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [60].

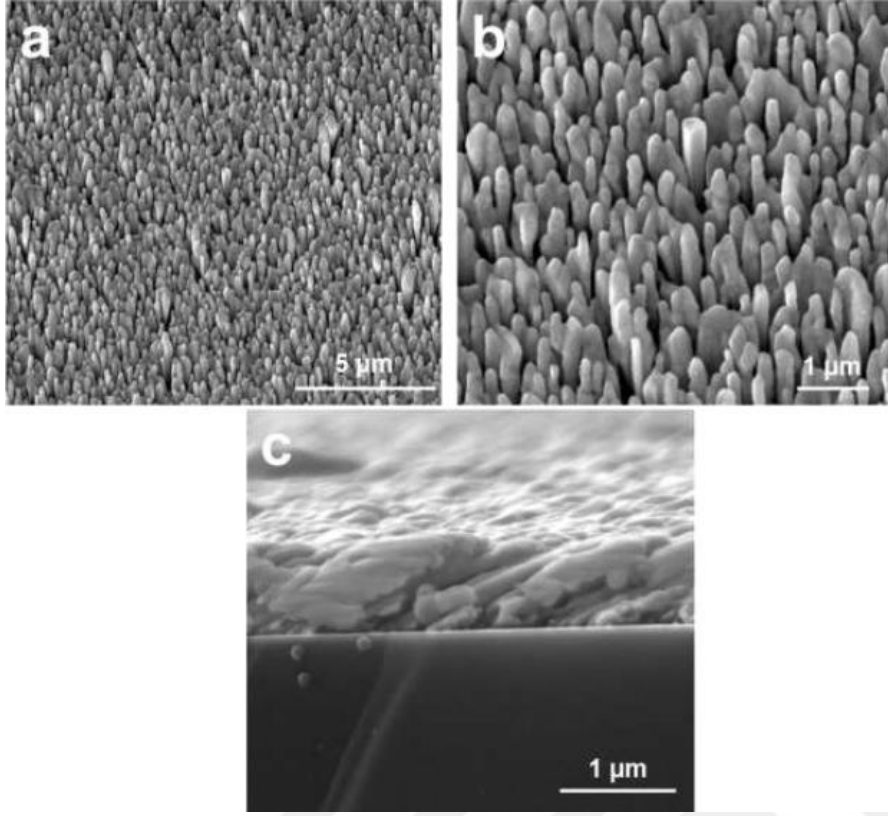


Şekil 4.7. 5° Biriktirme açısında üretilen 3-boyutlu altın nanoyapıların spektroskopik elipsometre karakterizasyonları



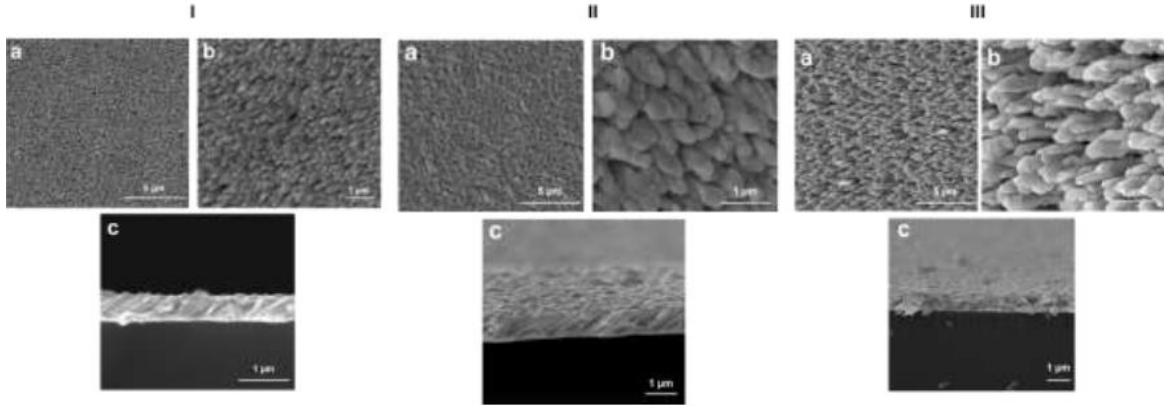
Şekil 4.8. 10° Biriktirme açısında üretilen 3-boyutlu altın nanoyapıların spektroskopik elipsometre karakterizasyonları

Tez kapsamında altın kullanılarak üretilen 3-boyutlu yönelimsel nanoyapılardan sonra gümüş kullanılarak 3-boyutlu yönelimsel yapılar 3 farklı geliş açısında ve 3 farklı kalınlıkta üretilmiştir. Altın nanoyapıların üretiminde olduğu gibi biriktirme açısı 5° , 10° ve 20° olarak ayarlanarak gümüş nanoyapılar üretilmiştir. Alttaş ile termal buharlaştırma bölümü arası mesafe ~ 5 cm olarak ayarlanarak her bir geliş açısında sabit tutulmuştur. Ancak gümüş nanoyapıların üretiminde, farklı kalınlık çalışması sadece 10° biriktirme açısı ve diğer biriktirme açılarında optimal kalınlık 25 nm olan altın nanoyapıların üretiminde elde edilen bilgiler kullanılmıştır. 5° eğim açısında 25 nm gümüş biriktirme sonucunda elde edilen yapıların SEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. 3-boyutlu yönelimsel gümüş nanoyapılar yüzeyler üzerinde biriktirme açısı 5° sabit tutulduğu koşulda başarılı şekilde üretilmiştir. SEM görüntülerinden image J programı yardımı ile üretilen nanoyapıların yüzey yoğunlukları $\sim 2,62 \times 10^9$ nanoçubuk/cm², eğim açısı $\sim 29^\circ$ ve yüzeler üzerinde oluşan nanoyapıların uzunluğu ~ 800 nm olarak hesaplanmıştır.



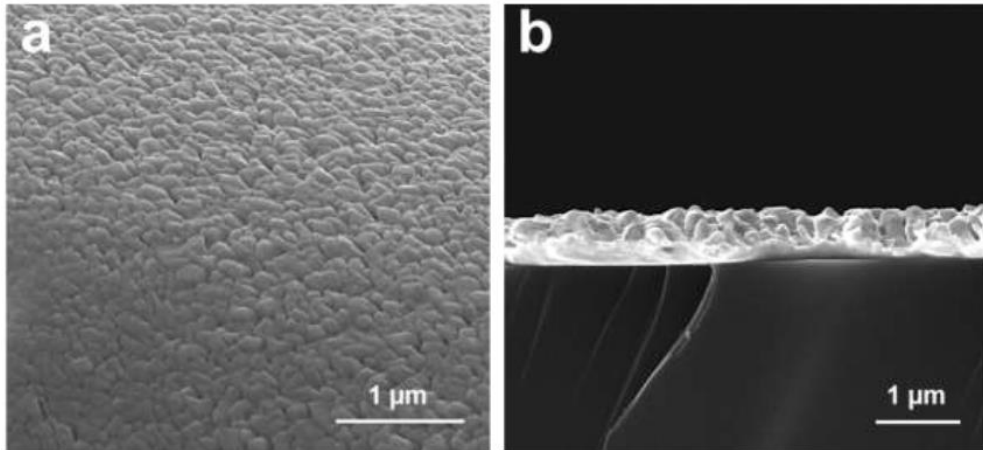
Şekil 4.9. 5° Biriktirme açısında 25 nm kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel gümüş nanoyapıların üstten (a-b) ve kesit (c) SEM görüntüleri

Gümüş nanoyapılar ile 5° biriktirme açısında üretim yapıldıktan sonra aynı işlem biriktirme açısı 10°'ye ayarlanarak 10, 25 ve 50 nm kalınlıklarında gümüş filmler yüzeyler üzerinde büyütülmüştür. 10° büyütme açısında ve 10 nm kalınlığında üretilen gümüş filmlerin üstten ve kesit SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.10-I). 3-boyutlu gümüş nanoyapıların başarılı bir şekilde üretildiği SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Üretilen 10° biriktirme açısında ve 10 nm kalınlıktaki nanoyapıların yoğunluğu $4,1 \times 10^9$ nanoçubuk/cm² ve eğim açıları $\sim 41^\circ$ hesaplanmıştır. Birbirinden ayrılmış nanoyapıların yüzeyler üzerinde olduğu Şekil 4.10-I'de gösterilmiş ve 25 nm üzerinde kalınlık olduğu belirtilmiştir. 25 nm kalınlık olduğu durumda yüzeyler üzerinde oluşan nanoyapı yoğunluğu $3,26 \times 10^9$ nanoçubuk/cm², eğim açısı $\sim 50^\circ$ ve uzunluğu ise yaklaşık 1,0 μm olarak hesaplanmıştır. Ancak biriktirme açısı 10°'de sabiti tutulup kalınlık 50 nm'ye arttırıldığında birbirinden ayrı olan nanoçubukların birbirleri ile yoğunlaşarak yüzeyin yönelimselliğini kaybettiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.10-III). Böyle durumda yüzeyler üzerinde oluşan nanoyapı yoğunluğu $3,2 \times 10^9$ nanoçubuk/cm², eğim açısı $\sim 41^\circ$ ve uzunluğu ise yaklaşık olarak 1,2 μm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.10. 10° Biriktirme açısında 10 nm (I), 25 nm(II) ve 50 nm (III) kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel gümüş nanoyapıların üstten (a-b) ve kesit (c) SEM görüntüleri

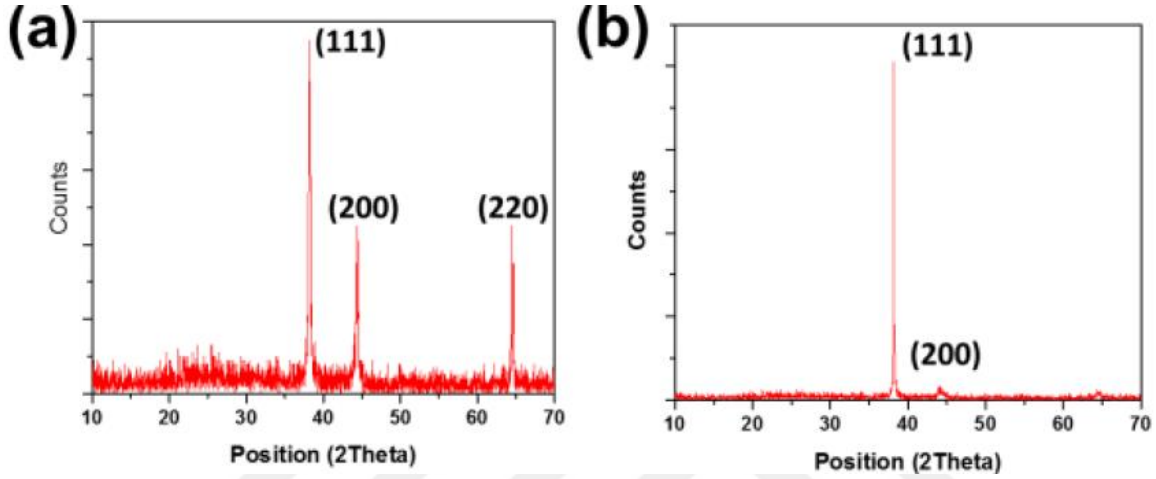
Son olarak gümüş nanoyapılar 5° ve 10° büyütme açılarında üretildikten sonra 20° büyütme açısında gümüş yapılar üretilmiştir. Altın nanoyapıların kullandığında olan durum gibi üretilen gümüş filmlerin morfolojilerinde de 10° büyütme açısından 20°'ye çıkarıldığında önemli ölçüde değişim olayı gözlemlenmiştir (Şekil 4.11). Üretilen filmlerin üstten ve kesit SEM görüntüleri 20° büyütme açısında ve 25 nm film kalınlığında incelendiğinde yüzeylerde yönelimsel olmayan gümüş yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu oluşan nanoyapıların yaklaşık kalınlıkları 800 nm ve çapları 80-300 nm aralığında değişen boyutlardadır.



Şekil 4.11. 20° Biriktirme açısında 25 nm kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel gümüş nanoyapıların üstten (a) ve kesit (b) SEM görüntüleri

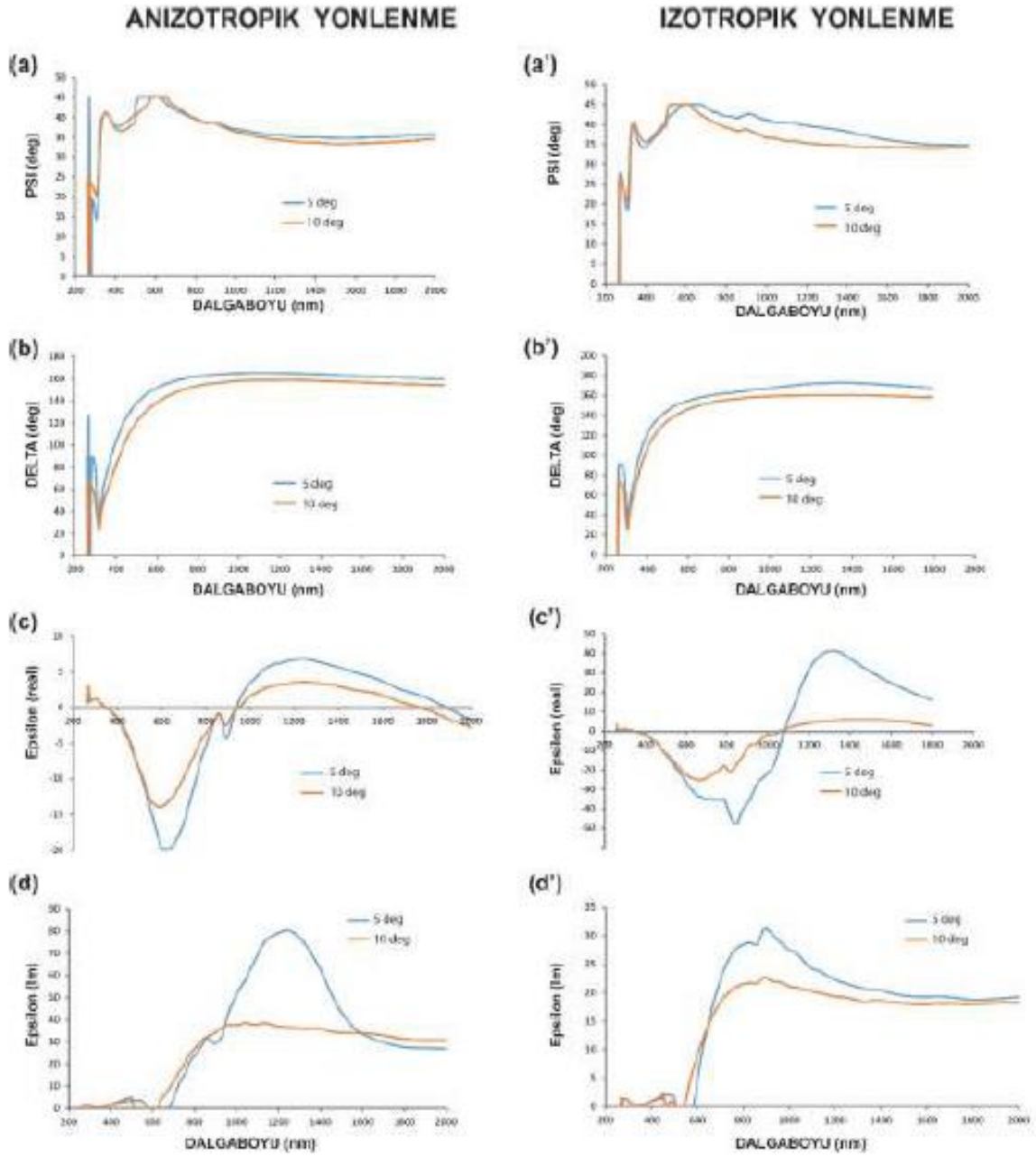
3-boyutlu yönelimsel 5° ve 10° büyütme açılarındaki gümüş nanoyapılar başarılı bir şekilde üretilerek, filmlerin kristal yapıları XRD ile analiz edilerek, farklı büyütme

açılarında üretilen XRD desenleri verilmiştir (Şekil 4.12). Bu yüzeyler için 2θ açısının $38,1^\circ$, $44,2^\circ$ ve $64,7^\circ$ değerlerine karşılık gelen 111, 200 ve 220 kristal yapıları XRD desenlerinde hesaplanmıştır. Kristal yapılara karşılık gelen okumalar gümüş için referans XRD sonuçları (Ref No: 01-087-0719) ile uyumludur. Tıpkı altında olduğu gibi (111) düzenlenmesinin baskın olması yönelimsel gümüş nanoarraylerin üretildiğinin bir kanıtıdır.



Şekil 4.12. 5° (a) ve 10° (b) biriktirme açılarında üretilen 3-boyutlu yönelimsel gümüş nanoyapıların XRD desenleri

Tıpkı altın nanoyapıların karakterizasyonunda olduğu gibi üretilen 3-boyutlu yönelimsel gümüş nanoçubuk arraylerin plazmonik özellikleri spektroskopik elipsometre kullanılarak analiz edilmiştir. Elipsometrik değişkenlerin ve pseudo-dielektrik sabitlerinin ışığın yönüne bağlı olduğu Şekil 4.13’de gösterilmiştir. Üretilen yapılar altın nanoyapılarda olduğu gibi optik anizotropik özellik göstermektedirler. Anizotropik doğrultuda 5° ve 10° ’lik büyütme açısında psi spektrumu ~ 400 nm’de keskin bir dip ve ~ 980 nm’de zayıf bir dip vermiştir. Üretilen gümüş nanoyapıların enlemsel ve boylamsal SPR’leri bu dipler sonucunda oluşmaktadır. Bu dalga boylarında delta spektrumları benzer şekilde maksimum değere ulaşmıştır. Eğer SPR dalga boyları izotropik doğrultuda ise az da olsa daha iyi yüksek enerji bölgesine kayma göstermiştir. Benzer sonuçlar dielektrik sabitleri için de söylenebilmektedir. Kuvvetli bir serbest elektron yapısı ~ 400 nm’de ve ~ 950 nm’de gözlemlenmiştir. Altın nanoyapılarda olduğu gibi izotropik yönlenmedeki genişleme muhtemelen gümüşün iletkenlik elektronlarının reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı izotropik uyarımda yönelimsel film sanki düz gümüş film gibi davranmaktadır [4,60].

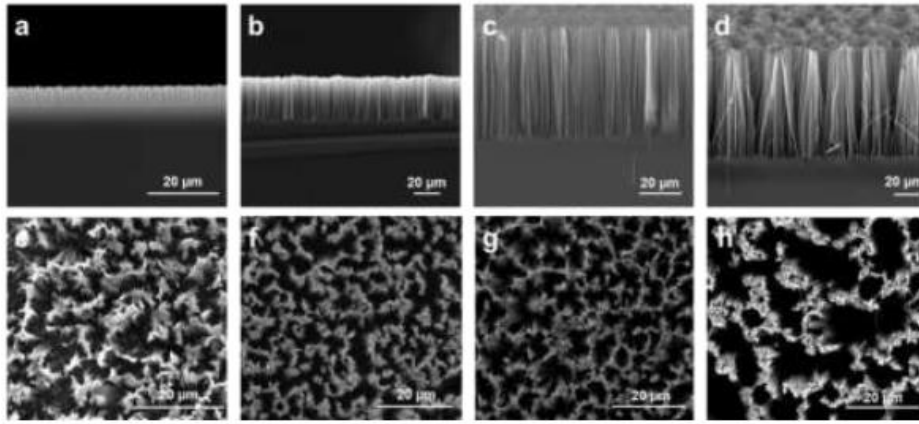


Şekil 4.13. 5° ve 10° Biriktirme açısında üretilen 3-boyutlu gümüş nanoyapıların spektroskopik elipsometre karakterizasyonları

4.2. Silisyum Nanotellerin Soy-Metal Destekli Elektrokimyasal Aşındırma ile Üretimi

Tez kapsamında önceki yapılan çalışmalara ilaveten yüzeye dik olarak hizalanmış silisyum nanotellerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Literatürde çok iyi bilinen metal destekli kimyasal aşındırma metodu yardımı ile silisyum nanotel arrayler üretilmiştir [57]. Tüm deneyler 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve aşınma zamanları 10 dakika, 30 dakika, 60 dakika ve 120 dakika olarak ayarlanmıştır. Üretilen silisyum nanotel arrayler için Şekil 4.14’de kesit

ve üstten alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler doğrultusunda silisyum wafer yüzeyine göre diklemesine olarak farklı uzunluklarda silisyum nanotellerin büyüdüğü gözlemlenmiştir. Image J programı yardımı ile üretilen silisyum nanotel yapıların çapları ve uzunlukları analiz edilmiştir. Silisyum waferın 10 dakika aşındırma zamanı sonunda yüzeyinde uzunluğu $\sim 8,2 \mu\text{m}$ olan diklemesine büyümüş nanoteller olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.14-a ve Şekil 4.14-e). Ancak bu aşındırma süresinde üretilen nanotel arrayler üniform yapıda değildir. Aşınma zamanının artışıyla birlikte silikon nanoteller doğrusal olarak büyümüş ve çok sayıda keskin uç oluşmuştur. Aşındırma zamanına bağlı olarak oluşan silisyum nanotellerin uzunlukları 30 dakika için $\sim 24,3 \mu\text{m}$, 60 dakika için $\sim 37,5 \mu\text{m}$ ve 120 dakika için $\sim 62,5 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir (Şekil 4.14 b-h). Üstten alınan SEM görüntülerinde özellikle uzun aşınma süresinde (60 dakika ve 120 dakika) üretilen silisyum nanotellerin iç içe girdikleri gözlemlenmiştir. Etkin yüzey gerilimi kuvvetlerinin sonucunda silisyum nanoteller farklı büyüklüklerde desteler oluşturmuşlardır [57]. Ayrıca üretilen nanotellerin uzunluklarının farklı olmasına karşın, çapları 50-300 nm aralığında ve birbirine benzerdir.

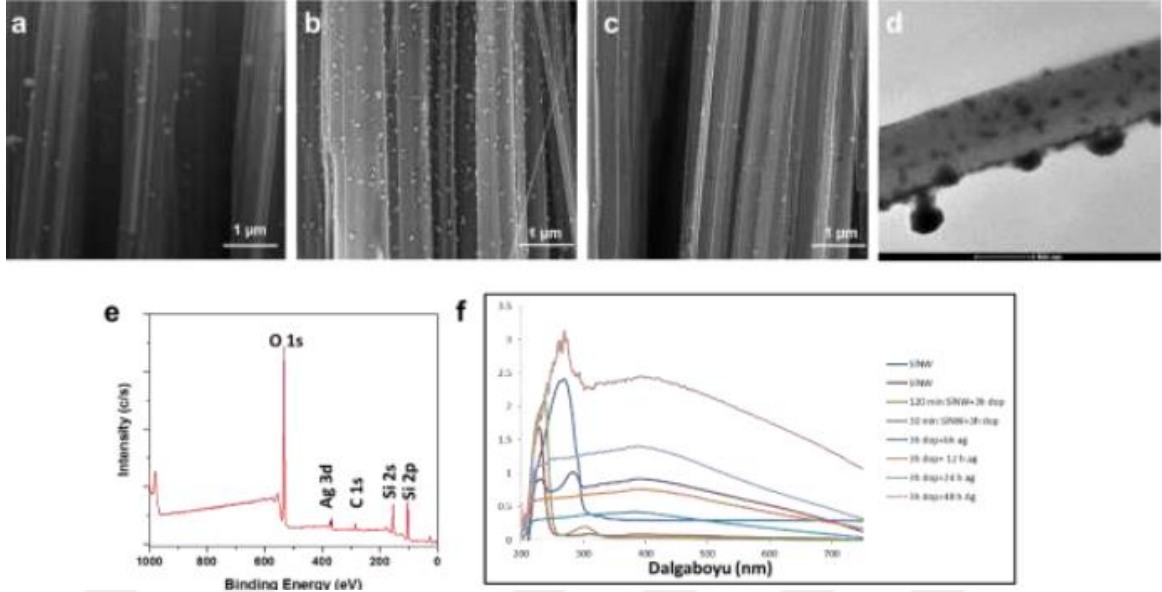


Şekil 4.14. Farklı aşındırma sürelerinde üretilen silisyum nanotel yapıların üstten ve kesit görüntüleri; (a-e) 10 dak, (b-f) 30 dak, (c-g) 60 dak ve (d-h) 120 dak

4.3. Silisyum Nanotellerin Plazmonik Altın ve Gümüş Nanoparçacıklar ile Dekorasyonu

Tez kapsamında silisyum nanotellerin başarılı şekilde üretilmesinden sonra üretilen yüzeyler üzerinde plazmonik nanoparçacık oluşturulması işlemine geçilmiştir. Üretilen silisyum nanoteller plazmonik aşındırma süresi 30 dakikada en homojen olarak nanoparçacıkların dekorasyon aşamasında kullanılmıştır. İlk aşamada gümüş parçacıkların silisyum nanoparçacıklar üzerinde oluşumu sağlanmıştır. Öncelikle 10 mM Tris-HCl

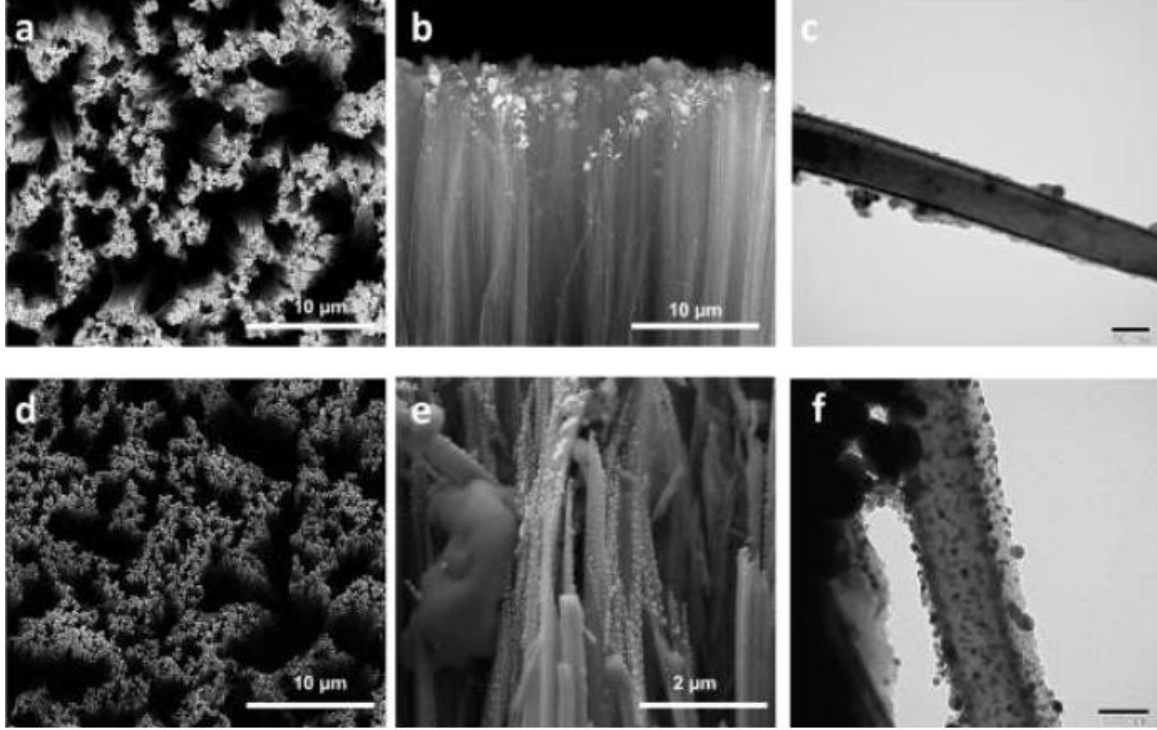
(pH:8,5) çözeltisi içinde 20 mg/mL dopamin eklenerek dopamin çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti içine silisyum nanoteller 3 saat süre ile daldırılmış ve silikon nanotellerin üzerine ~10 nm kalınlığında polidopaminin konformal olarak biriktirilmesi sağlanmıştır. Polidopamin kaplanmış silisyum nanotel içeren yüzeyler 50 mM derişime sahip AgNO_3 çözeltisine daldırılarak farklı sürelerde (3 saat-48 saat) bekletilmiştir. Ag nanoparçacıklar, polidopamin tabakasının indirgeme özelliği sayesinde yüzeylerde oluşturulmuştur. Farklı gümüş biriktirme zamanlarında elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 4.15 a-c'de verilmiştir. Polidopamin kaplı silisyum nanotellerin üzerinde 3 saat gümüş biriktirme sonucunda düşük yoğunluklu nanoparçacık oluşumu belirlenmiştir. Elde edilen nanoparçacıkların boyut dağılımı 12-70 nm arasında ve ortalama boyutları ~30 nm'dir (Şekil 4.15-a). Gümüş biriktirme süresi 3 saatten 12 saate çıkarıldığında oluşan nanoparçacıkların yoğunluğunun arttığı ve ortalama boyutlarının ~60 nm olduğu gözlemlenmiştir. 24 saat ve 48 saat gümüş biriktirme süresinde ise ayrık nanoparçacıklar yerine plazmonik poröz bir film oluştuğu gözlemlenmiştir. Oluşan bu yüzeylerin TEM görüntüleri silisyum nanoteller üzerine gümüş parçacıkların başarılı şekilde dekore edildiğinin kanıtıdır (Şekil 4.15-d). Ayrıca XPS ile silisyum nanoteller üzerinde oluşturulan gümüş nanoyapılar analiz edilmiştir (Şekil 4.15-e). Gümüş nanoyapılarının oluşumunun kanıtı olarak silisyum nanotellerin karakteristik Si 2s, Si 2p ve O 1s piklerinin yanında gümüşün 3d piki oluşmasıdır. Son olarak UV-Vis temelli difüze yansıma ölçümleri ile üretilen yapılar karakterize edilmiştir (Şekil 4.15-f). UV-Vis spektrumunda 350 – 450 nm aralığında gözlenen geniş band gümüş nanoparçacıkların oluşumunu göstermektedir. Oluşan nanoparçacıkların büyüklük dağılımının çok geniş olması UV-vis spektrumunda bandın genişlemesine neden olmuştur.



Şekil 4. 15. (a-c) 30 dakika aşındırma süresinde üretilen silisyum nanoteller üzerinde biriktirilen gümüş nanoparçacıkların SEM görüntüleri (a= 3 saat, b= 12 saat, c= 24 saat), (d) 48 saat gümüş biriktirilen silikon nanotel yapıların TEM görüntüsü, (e) 48 saat gümüş biriktirilen silisyum nanotellerin XPS spektrumları ve (f) gümüş biriktirme zamanına bağlı UV-vis spektrumları

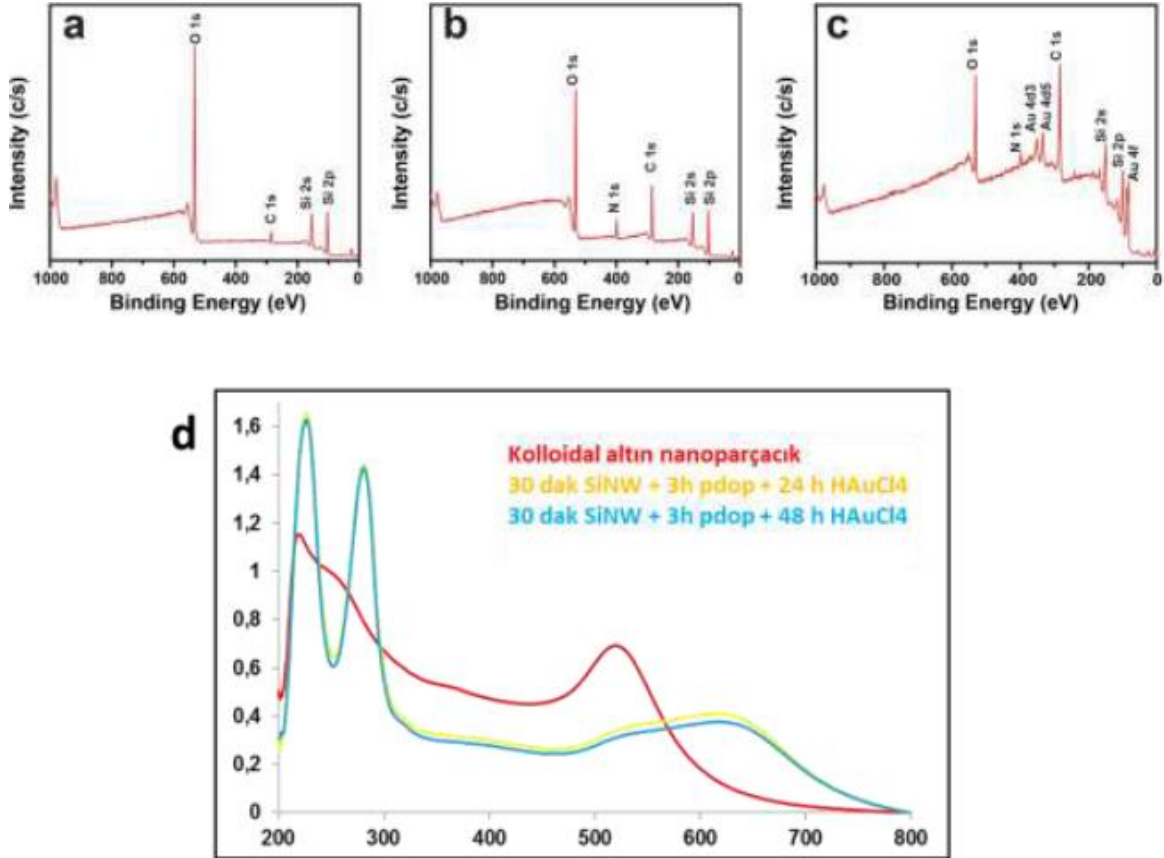
Silisyum nanoteller üzerinde gümüş nanoparçacıkların başarılı şekilde dekore edilmesi sonucunda aynı uygulama altın nanoparçacıklar için yapılmıştır. Gümüş nanoparçacıkların dekorasyonunda kullanılan polidopamin kaplama temelli yaklaşım kullanılmıştır. Öncelikle 10 nm polidopamin kalınlığına sahip olacak şekilde (3 saat biriktirme süresi 2mg/mL, pH 8,5 Tris-HCl) silisyum nanoteller kaplanmıştır. Polidopamin kaplı yüzeyler farklı sürelerde 50 mM HAuCl_4 çözelti içerisinde daldırılarak altın nanoparçacıkların biriktirilmesi sağlanmıştır. HAuCl_4 çözeltisi içerisinde 48 saat daldırılarak bekletilen yüzeylerin SEM görüntüleri (Şekil 4.16 a-b)'de verilmiştir. Silisyum nanotelleri üzerinde altın nanoparçacık oluşumunun sağladığı SEM görüntülerinde görülmektedir. Ancak oluşan nanoparçacıklarının çoğunlukla çeperlere değil silisyum nanotellerin üzerinde biriktiği kesit SEM görüntüsünde gözlemlenmiştir. Yüzeylerin TEM görüntüleri alındığında ise silisyum nanotel yüzeylerinde altın nanoparçacık oluşumu daha düşük seviyededir. Bundan dolayı fiziksel buhar biriktirme temelli olarak başka bir yaklaşım denenmiştir. Bu yaklaşımda ilk olarak üretilen silisyum nanoteller konformal olarak ~30 nm altın ile kaplanmış daha sonra 600°C'de argon atmosferinde 1 saat kurutularak nanoparçacık oluşumu sağlanmıştır. Üretilen yüzeylerin SEM görüntüleri (Şekil 4.16 d-e)'de verilmiştir. Altın nanoparçacıkların oldukça yoğun bir şekilde üniform olarak

silisyum nanoteller üzerinde biriktirildiğini SEM görüntüleri göstermektedir. Homojen altın nanoparçacıkların oluşumunu TEM görüntüleride açıkça göstermektedir.



Şekil 4.16. (a-b) 30 dakika aşındırma süresinde üretilen silisyum nanoteller üzerinde polidopamin temelli biriktirilen altın nanoparçacıkların SEM görüntüleri (48 saat bekleme süresi), (c) üretilen nanotellerin TEM görüntüsü. (d-e) PVD temelli üretilen altın nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotellerin SEM ve TEM görüntüsü (f)

Polidopamin temelli üretilen altın nanoparçacık ile dekore edilmiş silisyum nanoteller XPS ve UV-vis ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.17). Silisyum nanoteller için karakteristik olan Si 2s ve Si 2p pikleri gözlenirken, bu yüzeyler polidopamin ile kaplandığında piklere ek olarak C 1s ve N 1s piklerinin oluşumu yüzeylerin başarılı şekilde kaplandığını göstermektedir. Altın nanoparçacıkların yüzeyler üzerinde biriktirildiğinin kanıtı ise altının karakteristik Au 4d3, Au 4d5 ve Au 4f piklerinin ortaya çıkmasıdır. Altın nanoparçacık varlığının diğer bir kanıtı da altın nanoparçacık ile dekore edilen UV-Vis spektrumunda 500-800 nm dalga boyundaki gözlenen yayvan piktir. Oluşan yayvan pik ise altın nanoparçacıklarının üniform biçimde oluşmadığını göstermiştir [61].

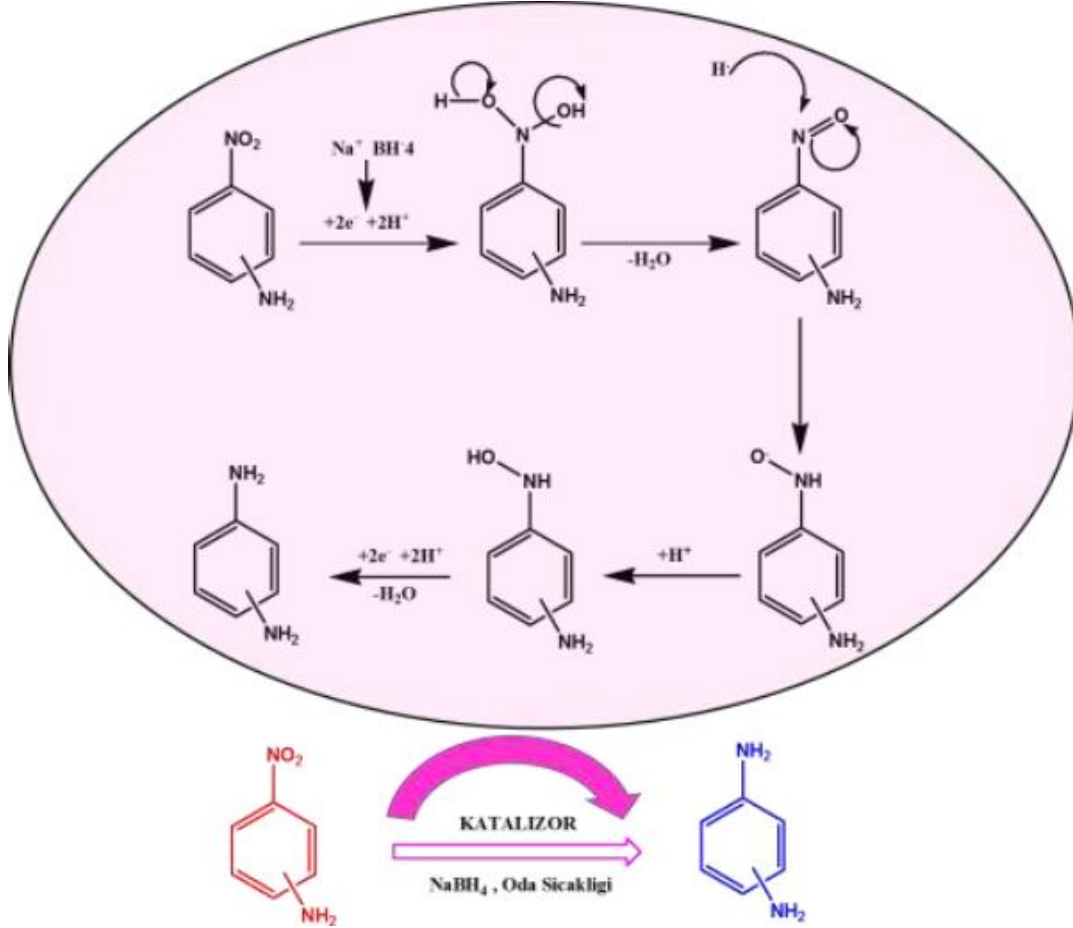


Şekil 4.17. Silisyum nanotellerin (a), polidopamin kaplı örneklerin (b) ve altın biriktirilmiş nanotellerin (c) XPS spektrumları ve UV-vis spektrumu (d)

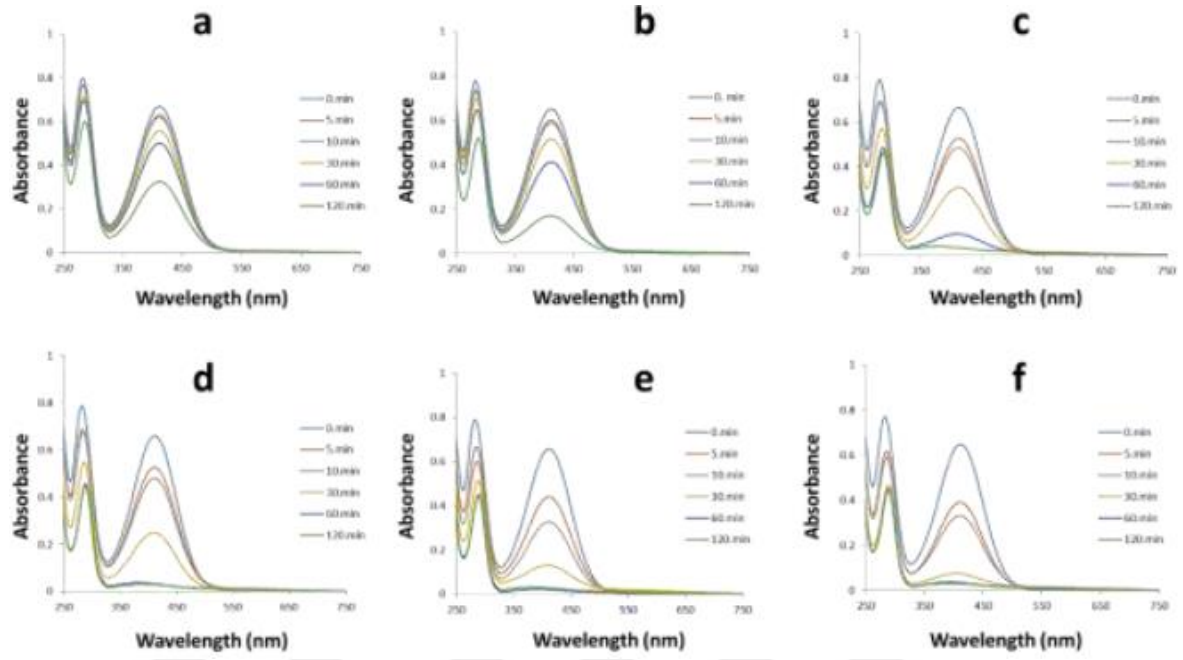
4.4. Altın ve Gümüş Nanoparçacık İçeren Silisyum Nanotellerin Kataliz Çalışmaları

Tezin asıl amacı üretilen yüzeylerin katalitik uygulamalarda kullanılması ve plazmonik kataliz uygulamalarında kullanılmalarının araştırılmasıdır. Bu amaçla ilk olarak nanoparçacık ile dekore edilmiş silisyum nanotellerin katalitik uygulamalarda kullanımı incelenmiştir. Nitro aromatik bileşiklerin (o-, m-, p-nitroanilin) indirgenme reaksiyonları üretilen yapılar ile incelenerek analiz edilmiştir. Termodinamik olarak nitro aromatik bileşiklerin indirgenmesi NaBH_4 varlığında uygun reaksiyon olmasına karşın, donör BH_4^- ve akseptör nitro bileşikler arasındaki kinetik bariyer bu reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmesine engel olmaktadır [61,62]. Reaksiyonun gerçekleşmesi metal nanoparçacık varlığında donörden akseptör moleküllere elektron transferi hızlandırılarak sağlanabilir (Şekil 4.18). Gümüş nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanoteller ile o-, m-, p-nitroanilin NaBH_4 varlığında gerçekleşen indirgenme reaksiyonuna ait bilgiler Şekil 4.18 – 4.21’te verilmiştir. Renkli olan aromatik nitro bileşikler indirgenme sonucunda renksiz yapıya sahiptir. Bu nedenle aromatik nitro bileşiklerinin indirgenme reaksiyonunun

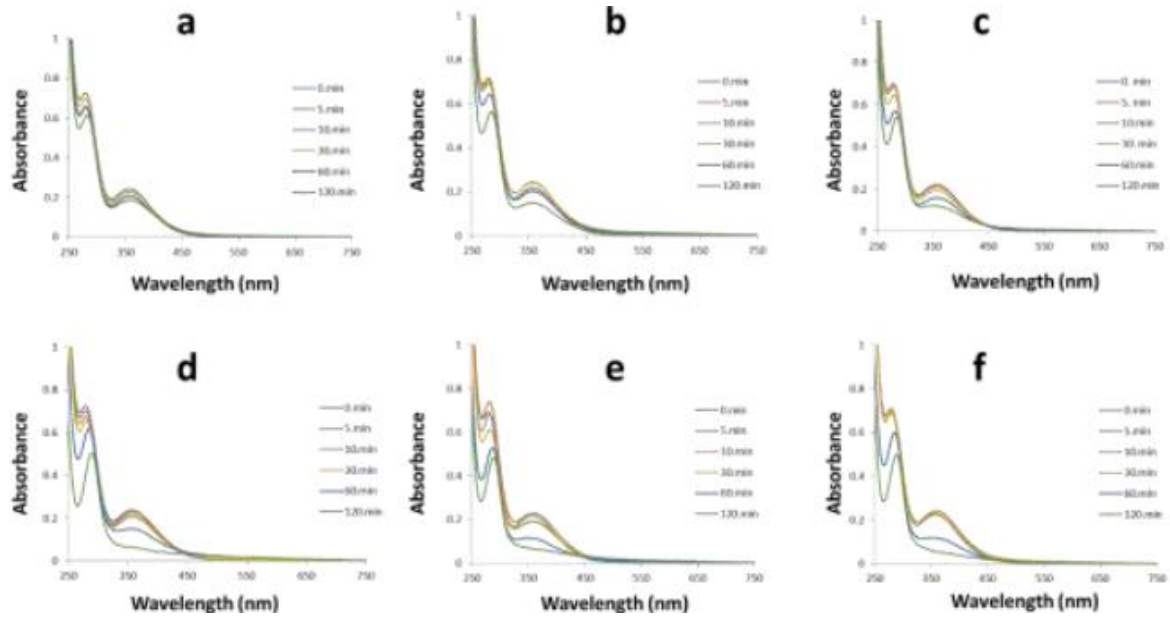
gerçekleşip gerçekleşmediği çıplak gözle bile anlaşılabilir. Katalitik dönüşüm UV-vis spektrofotometre cihazı yardımı ile yapılmıştır.



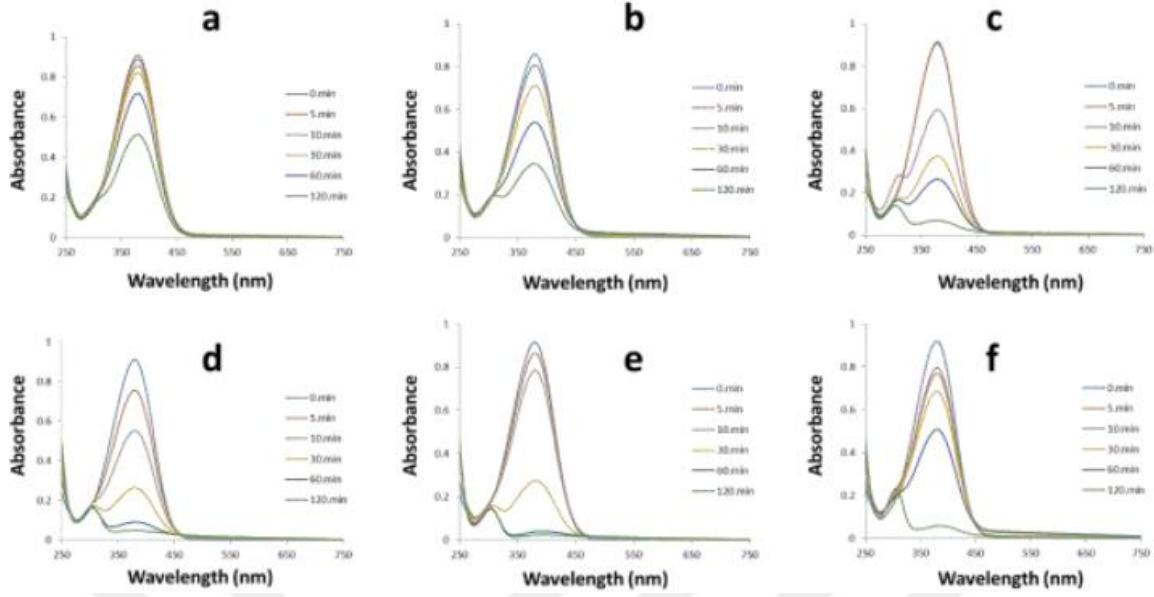
Şekil 4.18. Nitroanilin türevlerinin katalizör ve NaBH_4 varlığında indirgenme mekanizmaları



Şekil 4.19. Farklı biriktirme zamanları ile gümüş nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotel platformların o-nitroanilin'in katalitik indirgenme reaksiyonunda kullanımları: (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 6 saat, (d) 12 saat, (e) 24 saat ve (f) 48 saat



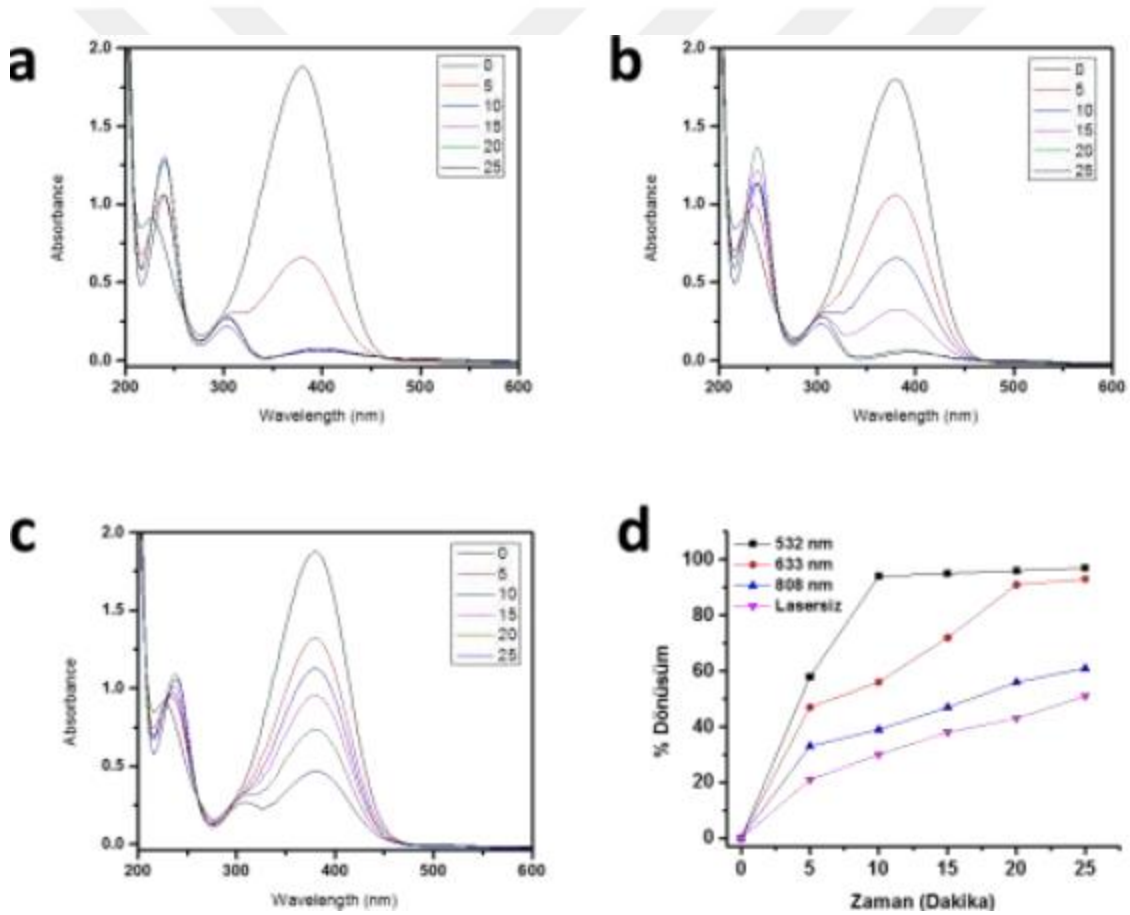
Şekil 4.20. Farklı biriktirme zamanları ile gümüş nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotel platformların m-nitroanilin'in katalitik indirgenme reaksiyonunda kullanımları: (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 6 saat, (d) 12 saat, (e) 24 saat ve (f) 48 saat



Şekil 4.21. Farklı biriktirme zamanları ile gümüş nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotel platformların p-nitroanilin'in katalitik indirgenme reaksiyonunda kullanımları: (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 6 saat, (d) 12 saat, (e) 24 saat ve (f) 48 saat

Her üç aromatik nitrobileşiğinin indirgenmesinde gümüş nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanoteller verimli bir şekilde kullanılabilir. Gümüş biriktirme süresi 1 saatten 24 saate kadar arttırıldığında o-, m-, p- nitroanilin durumlarına paralel olarak katalitik dönüşüm süreçlerinin çok daha hızlı gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Ancak her üç durum için 24 saat bekleme süresi 48 saate çıkarıldığında katalitik dönüşüm hızının ilginç şekilde bir miktarda olsa azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca UV-vis spekturumundaki azalma, o- ve m-nitroanalinin kullanıldığında yüzeylere absorpsiyonundan mı yoksa katalitik dönüşümünden mi kaynaklandığı tam olarak anlaşılamamıştır. p-nitroanilin kullanılan reaksiyonun ilerleyen aşamalarında çıkan ~304 nm piki katalitik dönüşüm sonucunda 4-aminofenol bileşiğinin varlığının kanıtıdır. P-nitroanilin sonuçları incelendiğinde moleküllerin ilk 5 dakika içinde yüzeye diffüze oldukları daha sonrasında ise yüzeydeki nanoparçacıklar yardımı ile katalitik indirgenmenin gerçekleştiği söylenebilir. 24 saat gümüş biriktirilmiş silisyum nanoteller kullanılarak farklı dalga boylarında ve enerjilerde lazerler kullanılarak kataliz çalışması yapılmıştır. Katalitik reaksiyon sırasında lazer ile nanoparçacık içeren platformun uyarılması katalitik dönüşümün hızlanmasını sağlamıştır (Şekil 4.22). Ancak kullanılan lazerin dalga boyuna bu olguda dikkat edilmesi gerekmektedir. UV-vis spektrumlarında 400-700 nm aralığındaki geniş bant gümüş nanoparçacık içeren silisyum nanotellerin varlığını

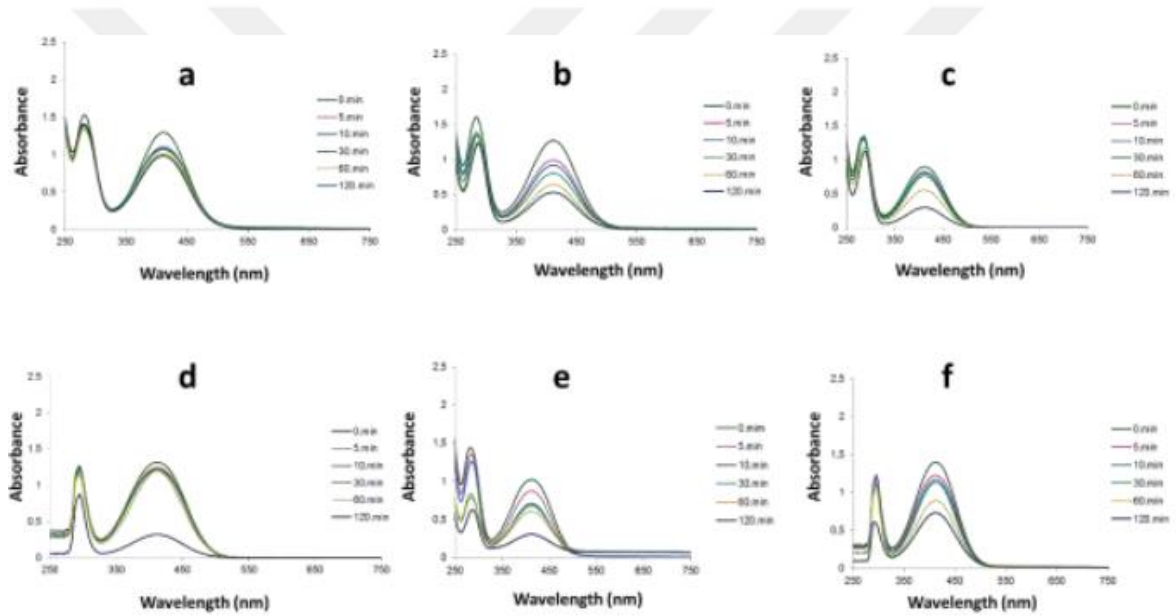
göstermektedir. Bu bant gümüş nanoparçacıkların plazmon bandı olup, bu parçacıklar uygun dalga boylu bir ışık ile uyarıldığında SPR temelli katalitik reaksiyonların dönüşümünü hızlandırabilirler. Dalga boyu 532 nm lazer kullanıldığında katalitik dönüşümün 10 dakika içinde hemen hemen tamamlandığı elde edilen verilerden belirlenmiştir. Lazer kullanılmadan ise bu süre 120 dakika olarak belirlenmiştir. Aynı koşullarda 633 nm dalga boyunda lazer kullanıldığında dönüşümün 20 dakika içinde tamamlandığı gözlemlenmiştir. Ancak 808 nm dalga boylu lazer kullanıldığında elde edilen veriler lazer kullanılmayan durumda olduğu gibi ilerlediği gözlemlenmiştir. Dönüşümdeki artma sayısı az olsa bile gümüş nanoparçacıkların 808 nm’lik lazer ile rezonansa girerek UV-vis bandının geniş olması ile uyumludur.



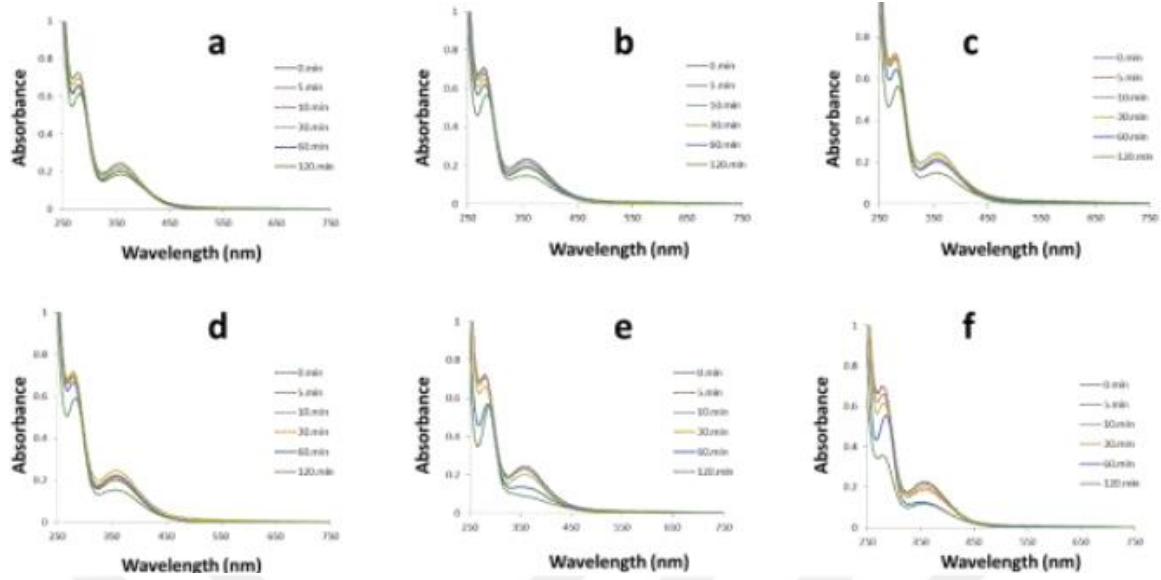
Şekil 4.22. Farklı lazer dalga boylarında p-nitroanilin katalitik dönüşüm grafikleri: (a) 532 nm, (b) 633 nm, (c) 808 nm ve (d) zamana karşı yüzde dönüşüm grafiği

Kataliz çalışmalarında kullanılan gümüş nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanoteller yerine benzer araştırmalar altın nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanoteller ile yapılmıştır. Her üç aromatik nitro bileşiğinin indirgenmesinde kullanımları ile ilgili veriler Şekil 4.23–4.25’de verilmiştir. Farklı biriktirme zamanlarında gümüş nanoparçacık içeren

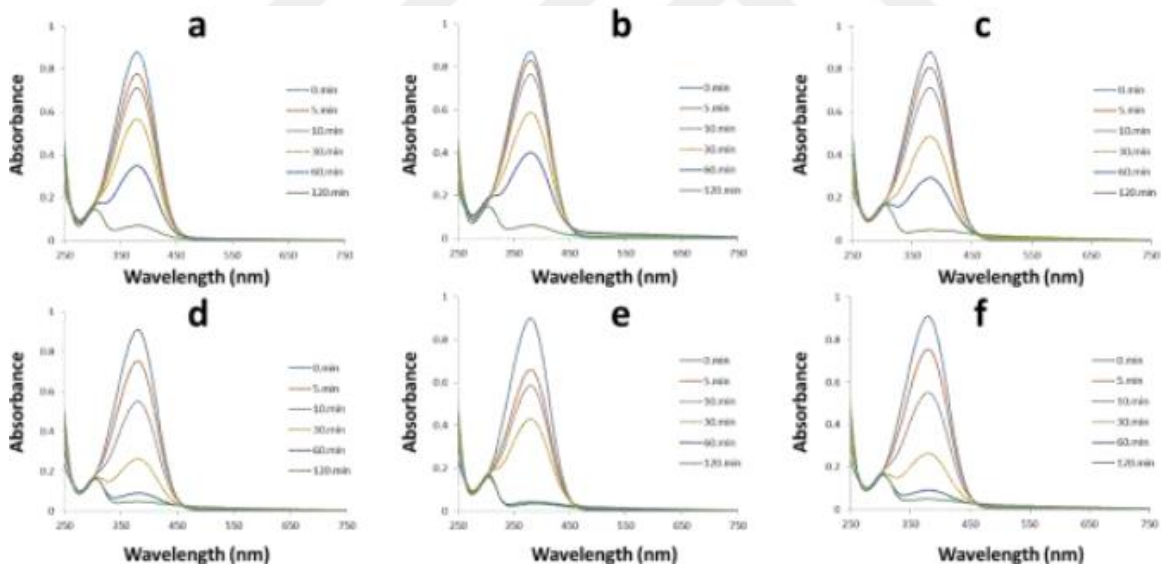
platformlara uygulanan o-, m- ve p-nitroanilin ile katalitik reaksiyonları altın nanoparçacık içeren platformlara uygulandığında 1 saatden 24 saate kadar biriktirme zamanı artışında katalitik dönüşüm süreçlerinin çok daha hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir. Ancak 24 saat bekleme süresi 48 saate çıkarıldığında her üç durumda katalitik dönüşüm hızının bir miktar azaldığı gözlemlenmiştir. Altın dekore edilmiş yüzeylerin gümüş dekore edilmiş yüzeylere göre katalitik veriminin düşük olduğu gözlemlenmiştir ve bu durum nanoparçacık yoğunluğu ile SEM görüntülerinden açıklanabilmektedir. SEM görüntüleri ile altın dekore edilmiş silisyum nanotellerdeki nanoparçacık yoğunluğunun gümüş dekore edilmiş silisyum nanotellerdeki nanoparçacık yoğunluğundan daha az olduğu gözlemlenmiştir. Katalitik dönüşüm hızlarında gözlenen sonuca bu fark neden olmuş olabilir.



Şekil 4.23. Farklı biriktirme zamanları ile altın nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotel platformların o-nitroanilin'in katalitik indirgenme reaksiyonunda kullanımları: (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 6 saat, (d) 12 saat, (e) 24 saat ve (f) 48 saat



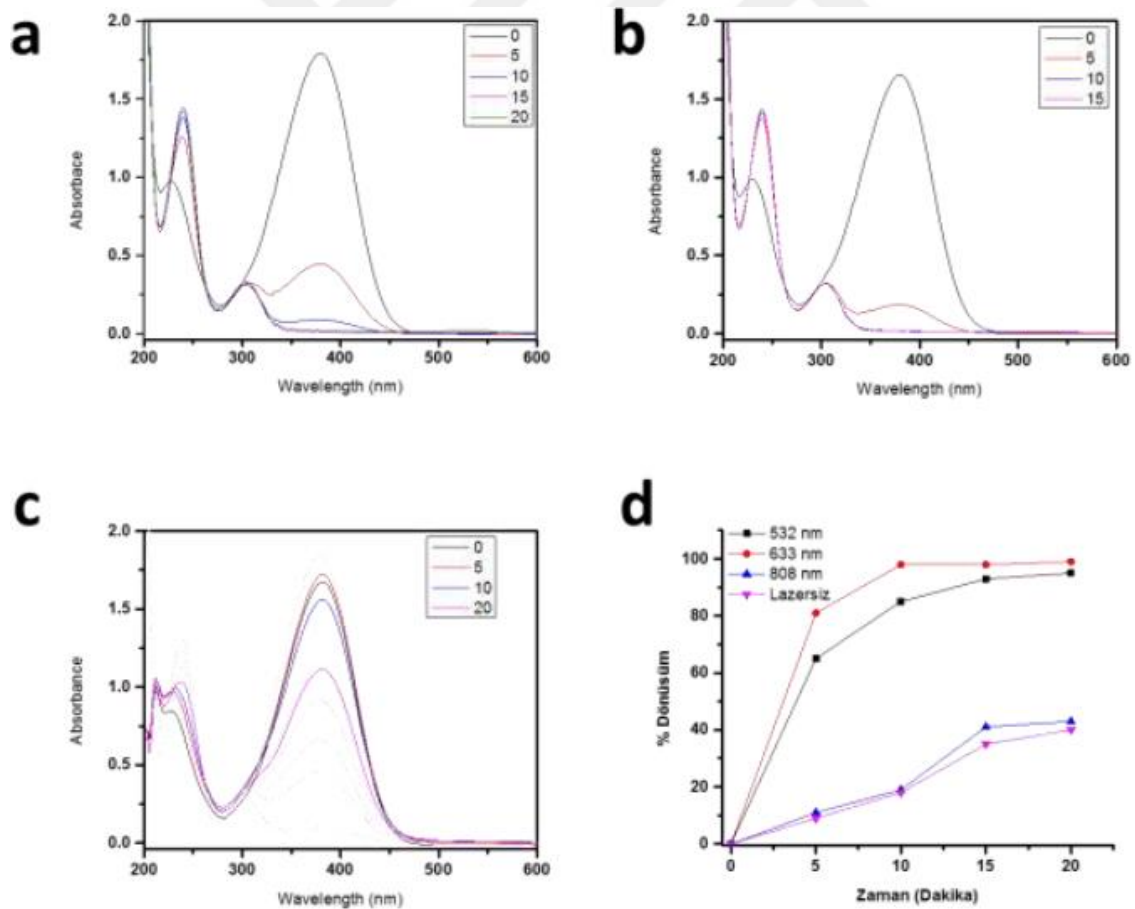
Şekil 4.24. Farklı biriktirme zamanları ile altın nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotel platformların o-nitroanilin'in katalitik indirgenme reaksiyonunda kullanımları: (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 6 saat, (d) 12 saat, (e) 24 saat ve (f) 48 saat



Şekil 4.25. Farklı biriktirme zamanları ile altın nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotel platformların p-nitroanilin'in katalitik indirgenme reaksiyonunda kullanımları: (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 6 saat, (d) 12 saat, (e) 24 saat ve (f) 48 saat

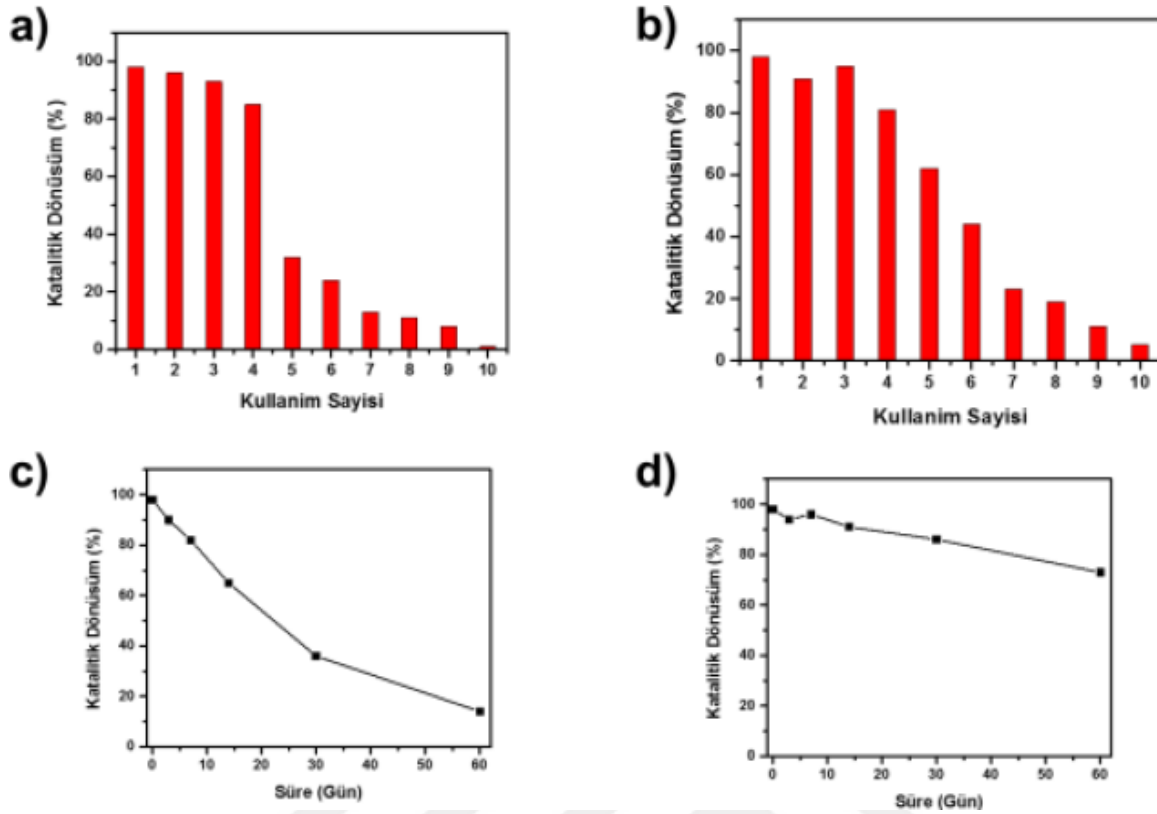
Kataliz çalışmaları aynı zamanda farklı dalga boylarında lazer kullanılarak 24 saat altın biriktirilmiş silisyum nanoteller kullanılarak araştırılmıştır. Gümüş dekore edilen silisyum nanotellerde olduğu gibi üç farklı dalga boyunda (532 nm, 633 nm ve 808 nm) çalışılmış ve elde edilen veriler Şekil 4.26'da verilmiştir. Altın nanoparçacık içeren platformun

katalitik reaksiyon sırasında lazer ile uyarılması katalitik dönüşümün oldukça hızlı şekilde gerçekleşmesini sağlamıştır. UV-vis spektrumlarında altın nanoparçacık içeren silisyum nanoteller 500-800 nm aralığında bir bant göstermektedir. Altın nanoparçacık içeren silisyum nanotellerin UV-vis spektrumlarında 500 - 800 nm aralığında gözlenen bant altın parçacıkların plazmon bandı olup bu parçacıklar uygun dalga boylu bir ışık ile uyarıldığında SPR temelli katalitik reaksiyonların dönüşümünü hızlandırmaktadır [61]. Dalga boyu 633 nm dalga boylu lazer kullanıldığında elde edilen verilerden katalitik dönüşümün 120 dakika içinde çoğunluğunun tamamlandığı belirlenmiştir. Aynı durum 532 nm dalga boyunda lazer kullanıldığında gözlemlenmiş ve tamamlanmıştır. Katalitik dönüşüm 808 nm dalga boylu lazer kullanıldığında beklenildiği gibi lazer olmadığı durumda yürüdüğü şekilde ilerlemiştir. Elde edilen veriler sonucunda altın nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotellerin gümüş nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotellere göre daha yüksek verim ile plazmonik kataliz gerçekleştirdiği gözlenmiştir.



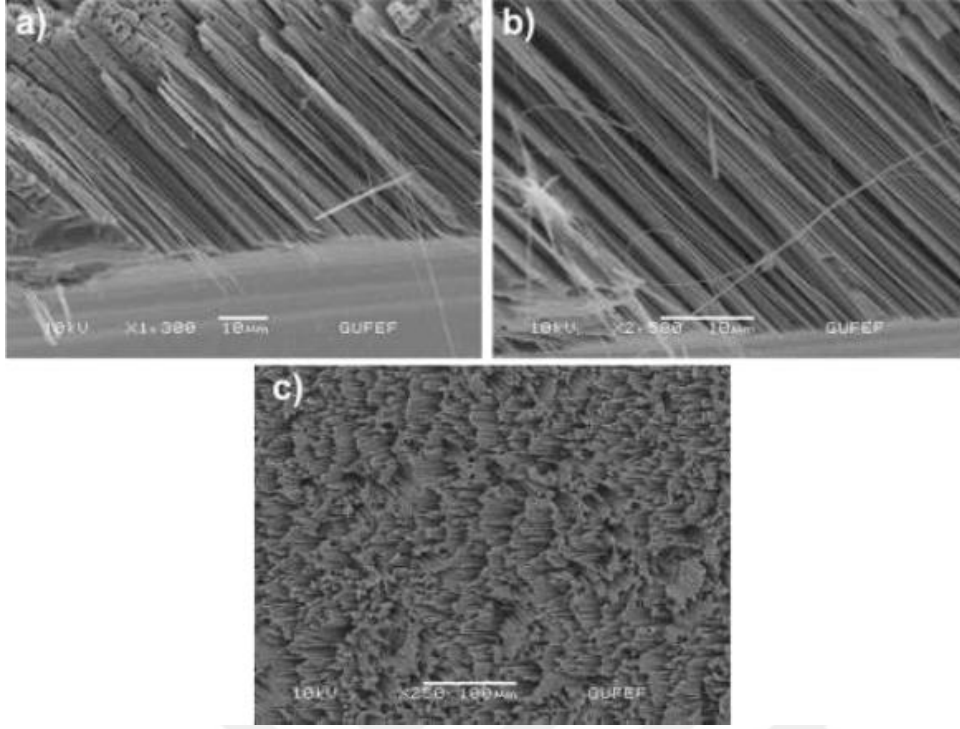
Şekil 4.26. Farklı lazer dalga boylarında p-nitroanilin katalitik dönüşüm grafikleri: (a) 532 nm, (b) 633 nm, (c) 808 nm ve (d) zamana karşı yüzde dönüşüm grafiği

Tez kapsamında üretilen altın ve gümüş dekore edilmiş silisyum nanotel yapıların katalitik kullanımlarda son olarak tekrar kullanılabilirlikleri ve kararlılıkları analiz edilmiştir. Katalitik platform olarak 24 saat altın ve gümüş biriktirilmiş silisyum nanoteller ile p-nitroanilin bileşiğinin katalitik indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Tekrar kullanım deneylerinde $\sim 0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$ üretilen örnekler ilk olarak taze hazırlanmış kataliz çözeltisine daldırılmış sonra UV-vis yardımı ile katalitik dönüşüm verimleri analiz edilmiştir. Örnekler 120 dakika sonunda ortamdan alınıp saf su ile yıkandıktan sonra katalizör verimlerini incelemek için tekrar yeni hazırlanmış kataliz çözeltisine daldırılmıştır. Gümüş nanoparçacık biriktirilmiş silisyum nanotellerin katalitik dönüştürme verimleri ilk kullanımda %98, ikinci kullanımda $\sim$ %96 olup çok fazla değişmezken beşinci kullanımda %98'den %52 seviyesine kadar önemli bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Üretilen yüzeylerin onuncu kullanımdan sonra herhangi bir katalitik aktivite sergilemedikleri Şekil 4.27'da gösterilmiştir. Altın nanoparçacık kaplı silisyum nanoteller için de benzer çalışmalar yapılmıştır. Üretilen örneklerin katalitik dönüştürme verimleri ilk kullanımda $\sim$ %97, dördüncü kullanımda %83'e gerilerken yedinci kullanımda %27 seviyesine gerilemiştir. Onuncu kullanım sonrası gümüş dekore edilmiş örneklerde olduğu gibi herhangi bir katalitik dönüşüm gözlenmemiştir (Şekil 4.27-b). Ayrıca üretilen altın ve gümüş dekore edilmiş silisyum örneklerin kararlılıkları incelenmiştir. Hazırlanan örnekler ilk olarak vakum altında saklanmıştır. 60 gün sonunda gümüş dekore edilmiş örnekler %20 katalitik aktivite sergilerken altın dekore edilmiş örnekler ise %80'e yakın düzeyde katalitik aktivite sergilemişlerdir (Şekil 4.27 c-d). Bu durumun sebebi ise gümüşün altına göre daha çok yüksek okside olma özelliğinden yani gümüşün yükseltgenme potansiyelinin altından daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.27. Gümüş (a) ve altın (b) nanoparçacık dekore edilmiş silisyum nanotellerin tekrar kullanım grafikleri ve gümüş (c) ve altın (d) dekore edilmiş platformların süreye bağlı kararlılıklarının katalitik dönüşüme karşı grafikleri

Tez kapsamında önemli olmamasına rağmen silisyum nanotellerin yönelimsel büyütme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Farklı yaklaşımlar ile yönelimsel nanoyapılara sahip silisyum nanoteller üretilebilmektedir. Çalışmamızda üretilen diklemesine büyütülmüş silisyum nanotel platformlar ile karşılaştırma yapmak amacıyla yine metal destekli kimyasal aşındırma yöntemi üretimde kullanılmıştır. Ancak başlangıç maddesi olarak bu defa Si(001) silisyum waferlar değil Si(111) alttaşlar kristal yapıların birbirinden farklı olmasından dolayı kullanılmıştır. Üretilen yapıların SEM görüntüleri Şekil 4.28’de verilmiştir. Tek yönde yönelime ait nanotellerin üretimi Şekil 4.28-a ve Şekil 4.28-b’de gösterilmiştir. Ancak bu yapıların alttaşın tamamında olmaması nedeni ile homojenite gösterememektedir. Ancak yapıda büyütülen nanoteller farklı yönelimlere sahip olduğundan dolayı karşılaştırma deneylerinde kullanılması üstten alınmış SEM görüntüsünde olduğu gibi oldukça zordur. Bundan dolayı karşılaştırma yapılmamıştır.

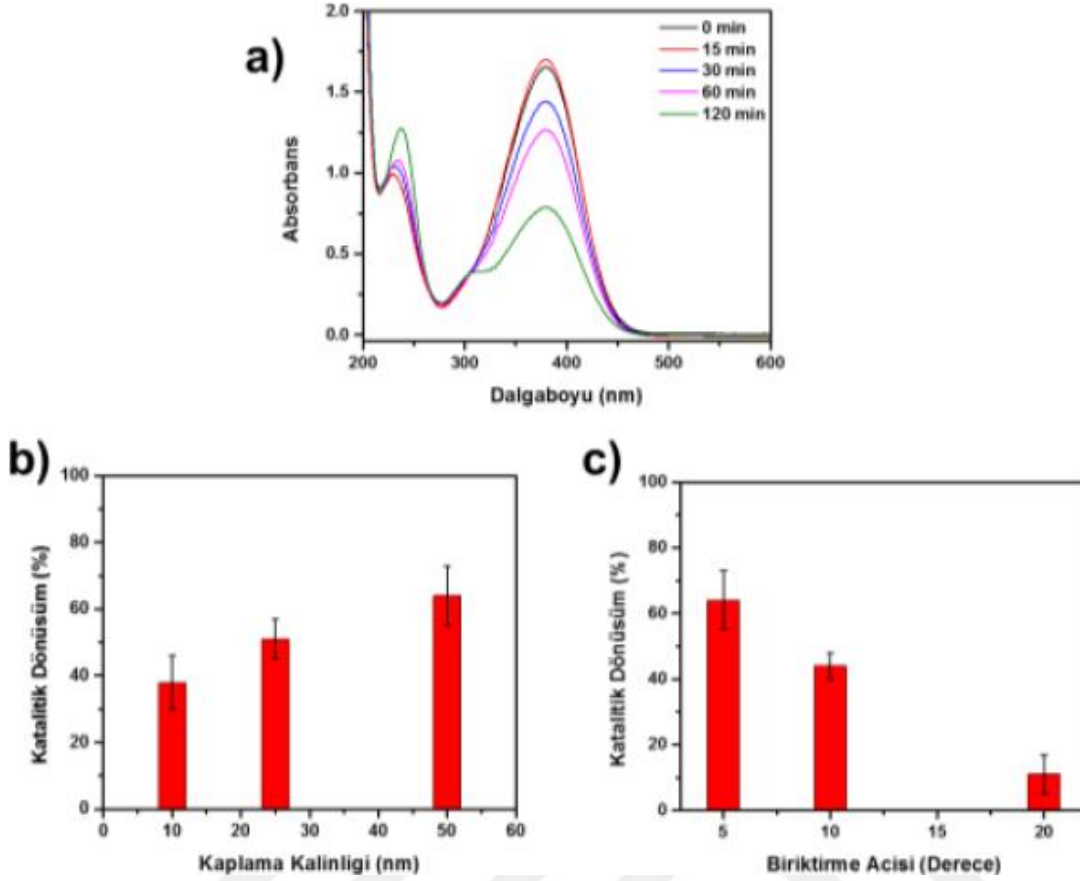


Şekil 4.28. Si(111) alttaşlar kullanılarak üretilen yönelimsel silisyum nanotellere sahip yapıların SEM görüntüleri

4.5. 3-Boyutlu Altın ve Gümüş Nanoarraylerin Kataliz Çalışmalarında Kullanımı

Gerçekleştirilen tez kapsamında üretilen altın ve gümüş ile dekore edilen silisyum nanotellerin kataliz ve plazmon güçlendirilmiş kataliz çalışmalarının incelenmesinden sonra tezin ana unsuru olan 3-boyutlu yönelimsel altın ve gümüş nanoarrayler kullanılarak kataliz çalışmaları yapılmıştır. Silisyum nanoteller ile yapılan çalışmalar, en güvenilir kataliz inceleme sonuçları vermesinden dolayı p-nitroanilin mokekülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir (kataliz deneylerinde kullanılan çözeltiler ve süreçler ile silisyum nanoteller için kullanılanlar aynıdır). Farklı biriktirme açılarında ve farklı kalınlıklarda üretilen 3-boyutlu yönelimsel altın nanoyapıların ilk olarak durağan ortamda (akış olmaksızın) lasersiz ve lazer varlığında katalitik indirgenme yetenekleri incelenmiştir. Hazırlanan 0,5 cm x 0,5 cm büyüklüğündeki örnekler UV küvet içine yerleştirilmiş ve kataliz çözeltisi ilave edildikten sonra UV-vis ile farklı zamanlarda p-nitroanilin'in katalitik dönüşümü analiz edilmiştir. 5° biriktirme açısında ve 50 nm kalınlıkta üretilen altın nanoarraylerin zamana bağlı UV-vis sonuçları Şekil 4.29-a'da verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında ilk 15 dakikalık sürede herhangi bir katalitik dönüşüm gözlenmezken (muhtemelen yüzeye difüzyon sonucu azalma gözlenmiştir), 30 dakika ile katalitik dönüşüm başlamış ve 120 dakika sonunda p-nitroanilin'e altın nanoarrayler %60

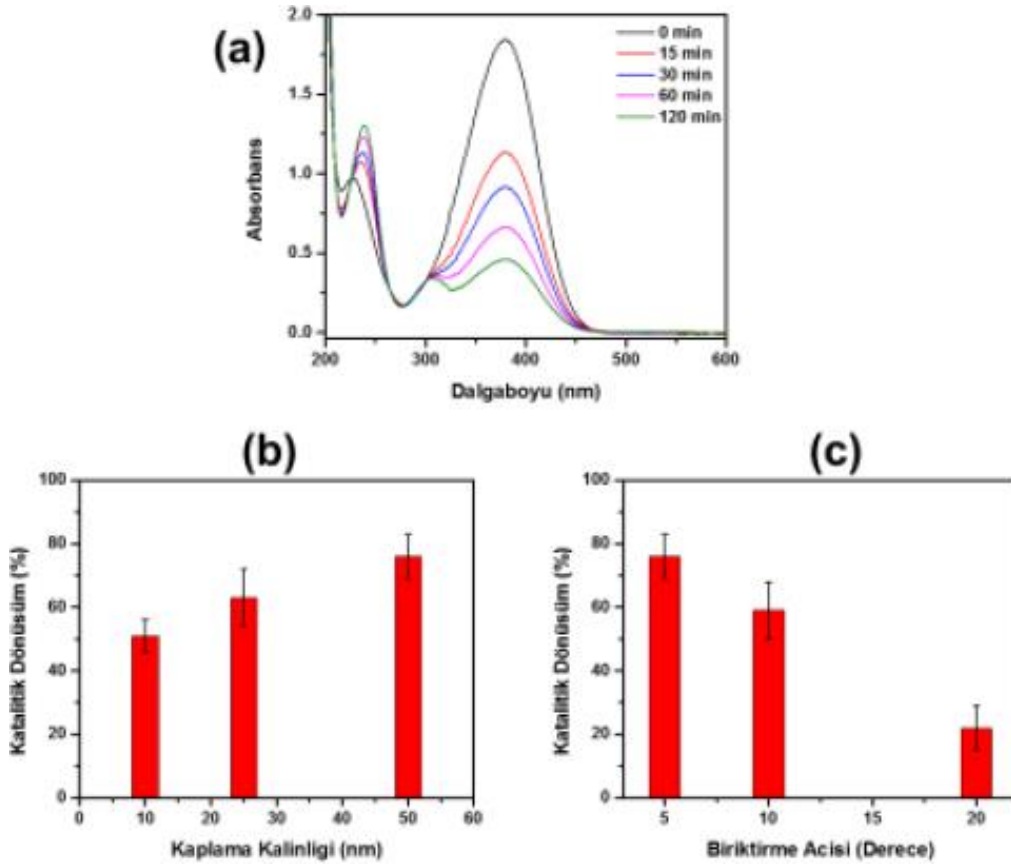
indirgenme kabiliyeti göstermiştir. Katalitik dönüşüm üzerine altın nanoarray kalınlıklarının etkisi ayrıca analiz edilmiştir. Biriktirme açısı 5° sabit tutularak sadece oluşan nanoyapıların kalınlıklarının değişimi sağlanmıştır. Üretilen örneklerin 120 dakika içerisindeki katalitik dönüşüm grafikleri incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.29-b’de verilmiştir. Katalitik dönüşüm üzerinde altın nanoarraylerin kalınlığının önemli bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. P-nitroanilin katalitik dönüşümü 10 nm kalınlık değerine sahip filmlerde 120 dakika içinde %40 iken 25 nm kalınlık için ~%50 ve 50 nm kalınlıkta ise ~%50’ye ulaşmıştır. Bu farklılık oluşan nanoyapıların yoğunluğu ve plazmon altın nanoçubuklar arası mesafedeki değişim şeklinde yorumlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda son olarak altın nanoarraylerin biriktirme açısının katalitik dönüşüm üzerine etkisi durağan ortamda incelenmiştir. Bu çalışmalarda kalınlık (50 nm) sabit tutulmuş yalnızca biriktirme açısı değiştirilmiştir. Şekil 4.29-c’de elde edilen veriler görülmektedir. Biriktirme açısı 5° ’den 10° ’ye yükseltildiğinde 120 dakika sonunda katalitik dönüşüm ~%65’den ~%45’e kadar düşmüştür. Biriktirme açısı 20° ’ye yükseltildiğinde ise katalitik dönüşüm ~%10 seviyelerine kadar düşmüştür. Daha önceki çalışmalarda belirtildiği gibi birikme açısının artması ile nanoyapıların oluşum yoğunluğunu azaltmıştır ve 20° ’lik biriktirme açısında film benzeri yapılar oluştuğu için katalitik dönüştürme verimlerinin azaldığı söylenebilir.



Şekil 4.29. 5 derece biriktirme açısında 50 nm kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel altın nanoarraylerin p-nitroanilinin katalitik dönüşüm grafiği (a), farklı kalınlıklarda 5 derece biriktirme açısında büyütülen altın nanoarraylerin yüzde katalitik dönüşüm grafiği (b) ve 50 nm kalınlıkta farklı biriktirme açılarında büyütülen altın nanoarraylerin yüzde katalitik dönüşüm grafiği (c)

Farklı biriktirme açılarında ve farklı kalınlıklarda üretilen 3-boyutlu yönelimsel nanoyapıların durağan ortamda katalitik dönüştürme verimleri incelendikten sonra aynı koşullarda üretilen 3-boyutlu gümüş nanoarraylerin aynı ortamda dönüştürme verimleri incelenmiştir. Altın nanoarraylerde olduğu gibi ~0,5 cm x 0,5 cm büyüklüğünde hazırlanan örnekler UV küvet içine yerleştirilerek kataliz çözeltisi ilave edilmiştir ve UV-vis ile p-nitroanilinin katalitik dönüşümü farklı zamanlarda analiz edilmiştir. 5° biriktirme açısında ve 50 nm kalınlıkta üretilen gümüş nanoarraylerin zamana bağlı UV-vis sonuçları Şekil 4.30-a'da verilmiştir. Altın nanoarraylerden farklı olarak katalitik dönüşümün çok daha hızlı olduğu elde edilen sonuçlara göre belirlenmiştir. Gümüş arrayer 120 dakika sonunda p-nitroanilinin ~%80 katalitik dönüşümünü sağlamıştır. Katalitik dönüşümün gümüş nanoarray kalınlıkları üzerine etkisi ayrıca analiz edilmiştir. Üretilen örneklerin 120 dakikada meydana getirdiği katalitik dönüşüm verimleri incelenerek Şekil 4.30-b'de verilmiştir. Sonuçlara göre p-nitroanilinin katalitik dönüşüm verimleri 120 dakika içinde

10 nm kalınlık değerine sahip filmlerde ~%52, 25 nm kalınlıkta %64 ve 50 nm kalınlıkta ise %80'e ulaşmıştır. Altın nanoarraylerde olduğu gibi gümüş nanoarraylerin biriktirme açısının katalitik dönüşüme etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.30-c'de görüldüğü gibi 5°'den 10°'ye biriktirme açısı arttırıldığında katalitik dönüşüm 120 dakika sonunda ~%76'dan ~%58 seviyesine kadar düşmüştür. Biriktirme açısı 20° olduğunda ise bu değer ~%23 seviyelerine kadar gerilemiştir.



Şekil 4.30. 5 derece biriktirme açısında 50 nm kalınlıkta üretilen 3-boyutlu yönelimsel gümüş nanoarraylerin p-nitroanilin katalitik dönüşüm grafiği (a), farklı kalınlıklarda 5 derece biriktirme açısında büyütülen gümüş nanoarraylerin yüzde katalitik dönüşüm grafiği (b) ve 50 nm kalınlıkta farklı biriktirme açılarındaki büyütülen gümüş nanoarraylerin yüzde katalitik dönüşüm grafiği (c)

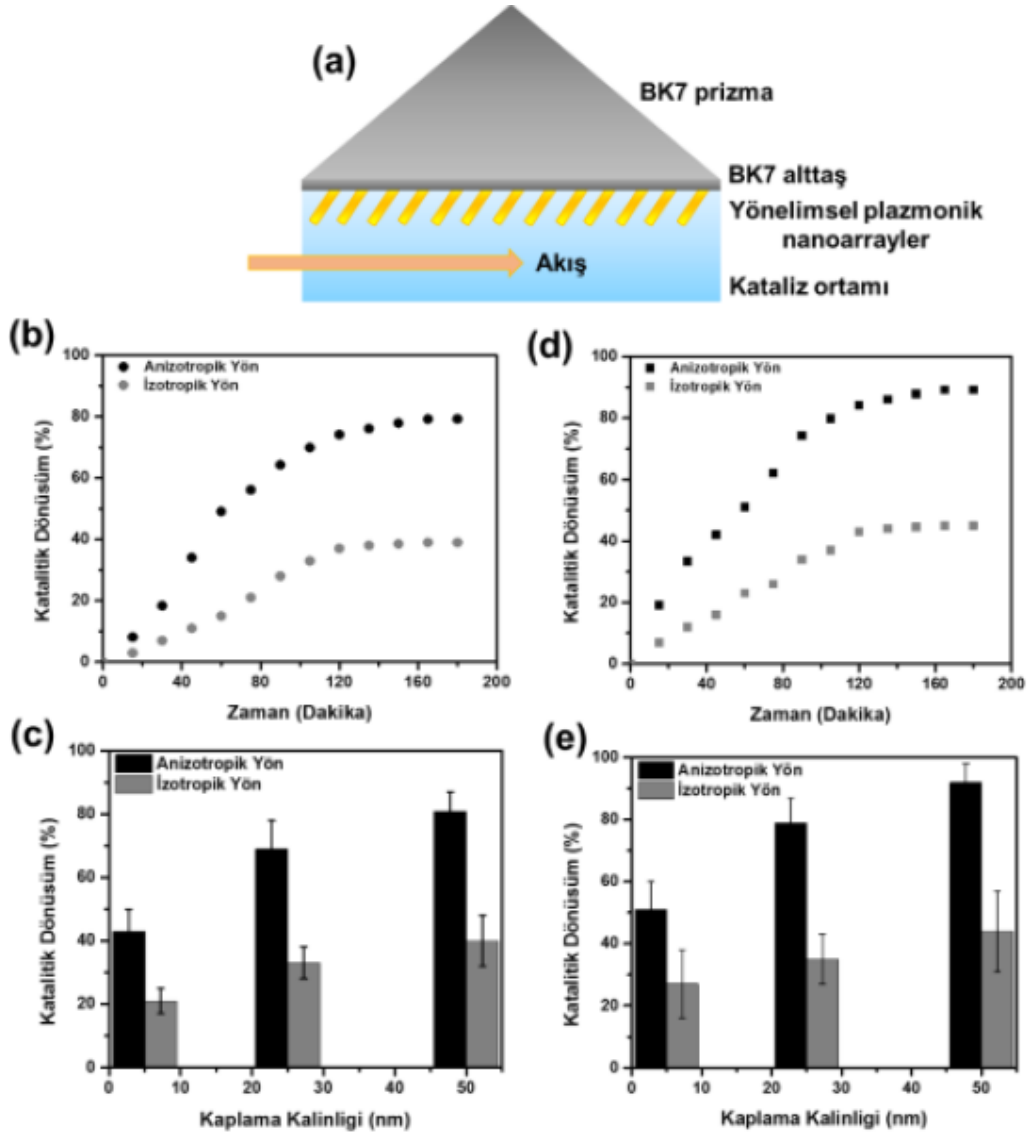
Hem altın hem gümüş nanoarrayler ile durağan ortamda gerçekleştirilen kataliz çalışmaları üretilen aynı yapılar ile bu sefer akış varlığında ve yine lazer kullanılmadan yapılmıştır. Şematik olarak Şekil 4.31-a'da gösterilen düzenek bu amaçla kurulmuştur. Temel olarak bir Kretschmann düzeneği kullanılmıştır. Bu düzeneğe üstte BK7 ATR kristali ve bu düzeneğe bir index matching sıvı yardımı ile bağlanarak aynı malzemeden (BK7) yapılmış 2,5 cm x 2,5 cm boylarında ve plazmonik nanoarrayler içeren bir alttaş tutturulmuştur. Bu

düzenekte gerçekleştirilen kataliz çalışmaları, plazmonik malzemenin sıvının akış yönüne göre paralel (izotropik) ve antiparalel (anizotropik) yönelmelerde yapılmıştır. Çalışmalarda prestaltik pompa ile sıvı akışı 5 $\mu\text{L/s}$ olacak şekilde sabit tutulmuştur. Kataliz çalışmalarında ilk olarak 5° biriktirme açısında 50 nm kalınlıkta büyütülen yönelimsel altın nanoarrayler akış varlığında analiz edilmiştir. Akış varlığında plazmonik yapıların yönelimine göre 5° biriktirme açısında ve 50 nm kalınlıkta üretilen yapıların katalitik dönüşüm yüzdeleri verilmiştir. Buna göre altın nanoyapıların akış yönüne göre yönelmeleri katalitik dönüşüm ile doğrudan ilgilidir. İzotropik yönlenmiş yapılar, anizotropik yönlenmiş yapılara göre daha az katalitik dönüşüm göstermektedir. Akış yönüne göre antiparalel yönelmiş yüzeyler ilk 60 dakikalık sürede ~%52 katalitik dönüşüm sergilerken, paralel yönlenmiş altın nanoyapılar aynı sürede sadece ~%18 katalitik dönüşüm gerçekleştirebilmiştir. Her iki yönelme için 120 dakika ve sonrasında dönüşüm sabit kalmıştır. Doğrudan katalitik dönüşümü gerçekleştirecek moleküller ile plazmonik malzemelerin etkileşim seviyelerinin artması yönelme etkisi ile açıklanabilmektedir. Akış yönüne göre anizotropik yönelmiş yüzeyler kataliz çözeltisi ile çok daha fazla etkileşime (iğneleme etkisi temelli olarak) girerek katalitik dönüşüm verimi arttırmaktadır. Oysa izotropik yönelmiş yüzeyler sıvı ortam ile çok daha az etkileşime girerek katalitik dönüşüm verimini düşürmektedir. Doğrudan anizotropik malzemelerin yönelimsel ıslanma davranışı ile bu olgu paralellik göstermektedir [4,58].

Akış varlığında altın nanoarrayler için yapılan kataliz çalışmaları aynı zamanda değişen altın kalınlığına bağlı olarak analiz edilmiştir. Yüzeylerin biriktirme açısı 5° sabit tutulmak koşulu ile üretilen nanoarraylerin kalınlık değişimi sağlanmıştır. Altın nanoarraylerin yoğunluğu bu sayede manipüle edilmiştir. Anizotropik ve izotropik yönlenmelerine göre akış varlığında (5 $\mu\text{L/s}$ hızında) farklı kalınlıkta üretilen yüzeylerin katalitik dönüşüm yüzdeleri Şekil 4.31-c’de verilmiştir. Katalitik dönüşüm, üretilen yapıların hem kalınlığı hem de sıvının akış yönüne göre yönelmeleri ile doğrudan bağlantıdır. Anizotropik yönelme için %40 düzeyinde katalitik dönüşüm sağlayan 5 nm film kalınlığı 50 nm’ye arttırıldığında %80’e yakın katalitik dönüşüm sağlanmaktadır. Kalınlık, anizotropik yönde gözle görülür seviyede artarken izotropik yönde bu artış önemli düzeyde olmamıştır.

Altın nanoarrayler ile gerçekleştirilen çalışmalar bu kez gümüş nanoarrayler kullanılarak yapılmıştır. Kataliz çalışmalarında akış varlığında 5° biriktirme açısında 50 nm kalınlıkta büyütülen yönelimsel gümüş nanoarrayler kullanılmıştır. 5° biriktirme açısında ve 50 nm kalınlıkta üretilen altın nanoarraylerin plazmonik yapıların yönelimine göre akış varlığında katalitik dönüşüm yüzdeleri Şekil 4.31-d’de verilmiştir. Altın nanoarraylerde olduğu gibi gümüş nanoyapıların akış yönüne göre yönelmelerinin katalitik verim üzerinde etkisi olduğu belirlenmiştir. Katalitik dönüşüm, anizotropik yönlenmiş gümüş nanoarraylerde izotropik yönlenmiş yapılara göre daha etkinlik göstermiştir. İlk 30 dakikalık sürede akış yönüne göre anizotropik yönlenmiş yüzeyler $\sim\%35$ seviyesinde katalitik dönüşüm sergilerken izotropik yönlenmiş gümüş nanoyapılar yalnızca $\sim\%16$ seviyesinde katalitik dönüşüm sergilemiştir. Altın nanoarraylerde belirlendiği gibi gümüş nanoarraylerde de her iki yönelme içinde 120 dakika sonrası dönüşüm hemen hemen sabit kalmıştır.

Altın nanoarraylerde olduğu gibi değişen gümüş kalınlığına bağlı olarak üretilen gümüş nanoarrayler için akış varlığında kataliz çalışmaları incelenmiştir. Sadece üretilen nanoarraylerin kalınlığının değişimi sağlanarak 5° biriktirme açısında yüzeyler üretilmiştir. Şekil 4.31-d’de akış yönüne göre anizotropik ve izotropik yönlenmelerinde akış varlığında farklı kalınlıkta üretilen gümüş nanoarraylerin katalitik dönüşüm yüzdeleri verilmiştir. Doğrudan katalitik dönüşüm üzerine altın nanoarraylerde görüldüğü gibi üretilen yapıların hem kalınlığı hem de sıvının akış yönüne göre yönelmeleri gözlemlenmiştir. Anizotropik yönelme için yaklaşık $\%52$ düzeyinde katalitik dönüşüm sergileyen 5 nm kalınlığındaki gümüş film, 50 nm kalınlığında iken $\%90$ düzeyinde katalitik dönüşüm sergilemektedir.



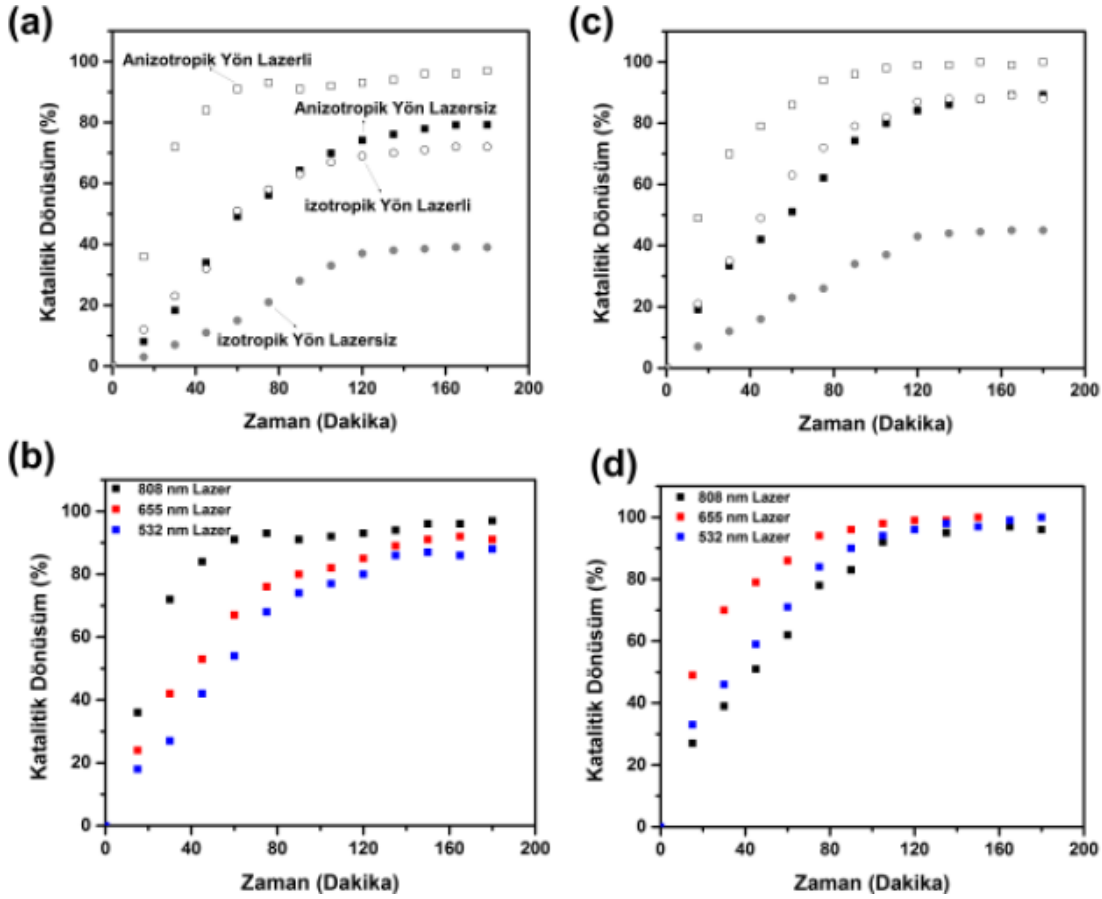
Şekil 4.31. (a) Akış varlığında yönelimsel nanoyapılar ile gerçekleştirilen kataliz sisteminin şematik gösterimi, (b) yönelimsel altın nanoyapıların anizotropik ve izotropik yönelimlerine bağlı zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (c) farklı kalınlıklarda yönelimsel altın nanoyapıların kalınlıklarına karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (d) yönelimsel gümüş nanoyapıların anizotropik ve izotropik yönelimlerine bağlı zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (e) farklı kalınlıklarda yönelimsel gümüş nanoyapıların kalınlıklarına karşı yüzde katalitik dönüşüm grafikleri

Akış varlığında lazersiz kataliz çalışmalarından sonra hem akış hem de farklı dalga boylarında ve güçlerde lazer varlığında plazmonik yönelimsel nanoyapıların kataliz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kullandığımız düzenek yardımı ile ATR kristaline gönderilen lazer yardımıyla yüzey plazmonlarının oluşumu ve bunun sonucunda da plazmonik kataliz gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Bütün dalga boyları için lazer gücü 0,1 W'da sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Bu kapsamda amacımız, plazmonik

malzemelerin ışık yardımı ile yüzey plazmonlarını uyarmak ve bunun sonucunda katalitik dönüşüm verimini arttırmaktadır. Yapılan çalışmalarda bütün dalga boylarında kullanılan lazerler ile 5° biriktirme açısında 50 nm kalınlıkta büyütülen altın nanoarraylerin ışıksız (lazersiz) durumdaki katalitik dönüşümü bütün dalga boylarında kullanılan lazer ile iyileşme sağladığı belirlenmiştir. Lazer dalga boyları arasında büyük farklar mevcuttur. 808 nm dalga boylu lazer kullanıldığında anizotropik yön için katalitik dönüşüm oranı ilk 30 dakika içinde ~%70 iken 60 dakikada ~%90 düzeyindedir (Şekil 4.32-a). Lazer uyarımı varlığında izotropik yönde %70 katalitik dönüşüm oranı lazersiz ortamda olduğu gibi daha düşük çıkmaktadır. Diğer farklı anizotropik yön için lazer durumunda katalitik dönüşüm miktarı (hepsi anizotropik yön için) farklı lazer durumundaki katalitik dönüşüm miktarları 60 dakikada 655 nm lazer için ~%70, 532 nm lazer için ~%50 düzeyinde belirlenmiştir (Şekil 4.32-b). Elde edilen sonuçlara göre plazmonik yüzeylerin lazer yardımı ile uyarıldığını ve bu uyarım sonucuna bağlı olarak katalitik dönüşüm arttığı belirlenmiştir. Yönelimsel altın nanoyapılar izotropik yönde ise yüksek enerjiye kayan ve genişleyen plazmon bandına sahipken anizotropik yönde ise kuvvetli bir yüzey plazmon rezonans oluşumuna sahiptir. Bunda dolayı, anizotropik yön boyunca kuvvetli plazmon rezonans altın nanoyapılardaki enerji elektronların kataliz ortamına geçmesini sağlamaktadır. Tüm elde edilen sonuçlar ışığında aşağıda önerilen mekanizma gerçekleşmiş olabilir [4]. Öncelikle altın yüzey ile aromatik nitro bileşikler yapılarındaki nitro grupları etkileşmelerine bağlı olarak altın nanoyapılar üzerine özellikle uç kısımlara absorbe olmuşlardır. Bu olay gerçekleşirken aynı anda ortamda bulunan BH_4^- iyonlarda ayrıca altın nanoyapılar ile etkileşmektedir. Katalitik dönüşüm sırasında, BH_4^- hidrojen kaynağı olarak altın nanoyapılar ise hem elektron sağlayıcı hem de negatif yüklü BH_4^- 'den nitro aromatik bileşiğe elektron aktarımında görevlendirilmiştir. Sonuçta katalitik dönüşüm reaksiyonu gerçekleşmektedir. Altın nanoyapıların lazer ile uyarımı sonucunda ortama elektron transferi hızlanacağından dolayı katalitik dönüşüm verimi ve hızı artar.

Gerçekleştirilen çalışmalar 5° biriktirme açısında ve 50 nm kalınlıkta üretilen yönelimsel gümüş nanoarrayler kullanılarak yapılmıştır. Lazer varlığındaki katalitik dönüşüm verimliliği altın durumunda olduğu gibi gümüş nanoarraylerde gözle görülür şekilde artmıştır. Sadece altından farklı olarak lazer dalga boyları arasında büyük farklar vardır. Anizotropik yön için 655 nm dalga boylu lazer kullanıldığında katalitik dönüşüm oranı ilk 30 dakika içinde ~%73'lere ve 120. dakikada ise %100 düzeyine ulaşmıştır (Şekil 4.32-c). İzotropik yönde ise lazer uyarımı varlığındaki katalitik dönüşüm oranı lazersiz durumda

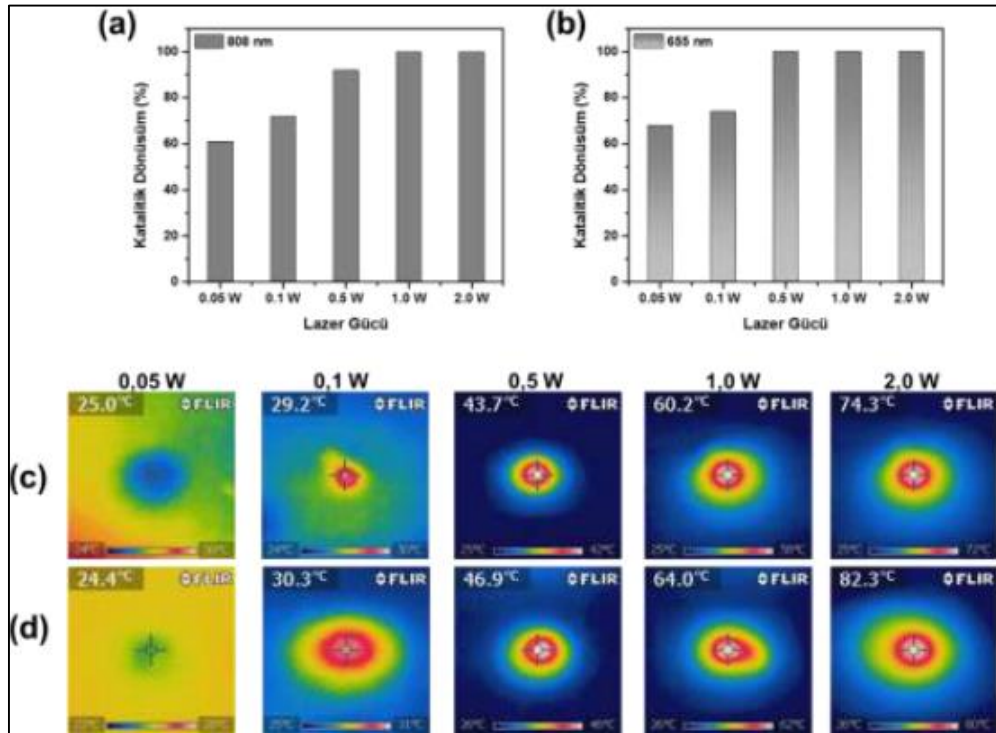
olduğu gibi düşük ve ~ 80 seviyesindedir. Anizotropik yön için farklı lazer durumundaki katalitik dönüşüm miktarı 60. dakikada 808 nm lazer için ~ 65 , 532 nm lazer için ise ~ 58 düzeyinde olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.32-d).



Şekil 4.32. (a) Lazerli ve lazersiz akış varlığında yönelimsel altın nanoyapıların zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (b) yönelimsel altın nanoyapıların farklı lazer dalga boylarında zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (c) lazerli ve lazersiz akış varlığında yönelimsel gümüş nanoyapıların zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (d) yönelimsel gümüş nanoyapıların farklı lazer dalga boylarında zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği

Altın ve gümüş nanoarraylerle gerçekleştirilen çalışmalara ek olarak kullanılan lazer gücünün katalitik dönüşüme etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 808 nm dalga boylu lazer altın nanoarrayler için, 655 nm dalga boylu lazer ise gümüş nanoarrayler için kullanılmıştır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda lazer gücü 0,05 – 2,0 W arasında değiştirilerek katalitik dönüşüm yüzdeleri incelenmiştir. Lazer gücünün artması ile katalitik dönüşümün arttığı hem altın hem de gümüş nanoarrayler ile yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir (Şekil 4.33 a-b). Lazer gücünün artması ile ortamdaki sıcaklığı göz önünde bulundurarak bu etkinin plazmonik katalizden ayrılması büyük önem taşımaktadır. Farklı lazer güçleri kullanılarak

yüzeylerin ısınma davranışları bu amaçla termal kamera ile analiz edilmiştir (Şekil 4.33.c-d). Elde edilen sonuçlara göre altın ve gümüş nanoarrayler 0,5 W'dan daha büyük lazer güçlerinde uyarıldıklarında plazmonik yapıların fototermal ısınma davranışlarından dolayı $\sim 45^{\circ}\text{C}$ - $\sim 80^{\circ}\text{C}$ sıcaklık düzeyine çıkmıştır. Plazmonik yapıların sıcaklık artışından dolayı katalitik dönüşümü hızlandırdığı belirlenmiştir. Ortamın sıcaklığı 0,05 W ve 0,1 W lazer güçlerinde hemen hemen sabit kalması katalitik dönüşümündeki artışın doğrudan plazmonik katalizden kaynaklandığı belirtilmiştir.



Şekil 4.33. (a) Yönelimsel altın nanoyapıların farklı lazer güçlerinde 808 nm dalga boyunda zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (b) yönelimsel gümüş nanoyapıların farklı lazer güçlerinde 655 nm dalga boyunda zamana karşı yüzde katalitik dönüşüm grafiği, (c) yönelimsel altın yüzeylerin farklı güçlerde 808 nm dalga boylu lazer ile uyarılmaları sonrası termal görüntüleri, (d) yönelimsel gümüş yüzeylerin farklı güçlerde 655 nm dalga boylu lazer ile uyarılmaları sonrası termal görüntüleri

Sonuçları yukarıda tartışılan 114Z296 nolu TÜBİTAK 1001 projesi ile desteklenmiş ‘‘3-Boyutlu Anizotropik Nanoyapılar Yardımı ile Plazmonik Fotokataliz’’ isimli konu hakkında tez kapsamındaki çalışmalar sonucunda plazmonik fotokataliz ve yönelimsel plazmonik malzemeler hususunda birçok bilgi birikimi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiş ve ileriki dönem çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.

1. Altın ve gümüş 3-boyutlu yönelimsel nanoyapılar değişik kalınlık, yüzey yoğunluğu ve eğim açılarına sahip olacak şekilde eğik açı buhar fazı biriktirme temelli olarak üretilmiştir. Üretilen yapıların morfolojileri ve optik özellikleri farklı karakterizasyon yöntemleri ile analiz edilmiştir.
2. Tez kapsamında 3-boyutlu diklemesine büyüyen silisyum nanoteller bir çözelti fazı yaklaşım kullanılarak üretilmiştir ve bu yapılar üzerine değişen yoğunluklara sahip olacak şekilde plazmonik altın ve gümüş nanoparçacıklar büyütülmüştür.
3. Silisyum nanoteller plazmonik nanoparçacıklar ile dekore edildikten sonra hem lazer varlığında hem de lazersiz ortamda nitro bileşiklerin katalitik indirgeme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır.
4. Lazer varlığında (durağan ortam) silisyum nanoteller içeren platformlar için katalitik dönüşümün çok hızlı bir biçimde gerçekleştiği ancak uygulanan lazerin dalga boyunun bu proses de çok önemli olduğu gözlemlenmiştir.
5. 3-Boyutlu yönelimsel altın ve gümüş nanoyapılar kataliz çalışmalarında hem durağan ortamda hem de akış varlığında kullanılmıştır. Durağan ortamda lazersiz gerçekleştirilen kataliz çalışmalarında gümüş yapıların daha etkili katalitik dönüş sergiledikleri belirlenmiştir. Ayrıca plazmonik film kalınlıklarının ve biriktirme açılarının katalitik dönüşümde çok önemli bir etken olduğu belirlenmiştir.
6. Yönelimsel nanoyapıların anizotropik yönelimde (akış yönüne ters yönelme) izotropik yönelmeye göre akış varlığında gerçekleştirilen kataliz çalışmalarında daha etkili ve hızlı katalitik aktivite sergiledikleri belirlenmiştir.
7. Lazerin dalga boyu ve lazerin gücünün lazer ışıma varlığında gerçekleştirilen çalışmalarda büyük değişimlere neden olduğu belirlenmiştir.
8. Gerçekleştirilen tez kapsamında plazmonik fotokataliz alanında yönelimsel nanoyapıların katalitik reaksiyonları yönelmelerine bağlı olarak kontrol edilebilecekleri ve bunun ile beraber katalitik dönüşümü iyileştirebilecekleri ortaya konulmuştur. Ancak yönelimsel nanoyapıların eğim açıları, kalınlıkları ve yüzey yoğunluklarının bu olguda büyük önem taşıdığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Linic, S., Christopher, P. and Ingram, D. B. (2011). Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature Materials*, 10(12), 911-921.
2. Linic, S., Christopher, P., Andiappan, M. and Xin, H. (2013). Catalytic and photocatalytic transformations on metal nanoparticles with targeted geometric and plasmonic properties. *Accounts of Chemical Research*, 46(8), 1890-1899.
3. Kale, M. J., Avanesian, T. and Christopher, P. (2014). Direct photocatalysis by plasmonic nanostructures. *American Chemical Society Catalysis*, 4(1), 116-128.
4. Kubus, L., Erdogan, H., Cetin, S.S., Piskin, E. and Demirel, G. (2013). Plasmon enhanced photocatalysis on anisotropic gold nanorod arrays. *ChemCatChem*, 5(10), 2973-2977.
5. El-Sayed, M.A. (2001). Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Accounts of Chemical Research*, 34(4), 257-264.
6. Burda, C., Chen, X., Narayanan, R. and El-Sayed, M.A. (2005). Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews*, 105(4), 1025-1102.
7. Brus, L. (2008). Noble metal nanocrystals: Plasmon electron transfer photochemistry and singlemolecule Raman spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*, 41(12), 1742-1749.
8. Rycenga, M., Cogley, C.M., Zeng, J., Li, W., Moran, C.H., Zhang, Q. and Xia, Y. (2011). Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chemical Reviews*, 111(6), 3669-3712.
9. Jiang, J., Bosnick, K., Maillard, M. and Brus, L. (2003). Single molecule Raman spectroscopy at the junctions of large Ag nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(37), 9964-9972.
10. Evanoff, D.D. and Chumanov, G. (2005). Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. *Chemical Physics Chemistry*, 6(7), 1221-1231.
11. Tian, Y. and Tatsuma, T. (2005). Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films loaded with gold nanoparticles. *Journal of American Chemical Society*, 127(20), 7632-7637.
12. Jain, P.K., Huang, X., El-Sayed, I.H. and El-Sayed, M.A. (2008). Noble metals on the nanoscale: Optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine. *Accounts of Chemical Research*, 41(12), 1578-1586.
13. Schuller, J.A., Barnard, E.S., Cai, W., Jun, Y.C., White, J.S. and Brongersma, M. L. (2010). Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature Materials*, 9(3), 193-204.

14. Nie, S. and Emory, S.R. (1997). Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*, 275(5303), 1102-1106.
15. Atwater, H.A. and Polman, A. (2010). Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, 9(3), 205-213.
16. Larsson, E.M., Langhammer, C., Zoric, I. and Kasemo, B. (2009). Nanoplasmonic probes of catalytic reactions. *Science*, 326(5956), 1091-1094.
17. Andiappan, M., Zhang, J. and Linic, S. (2013). Tuning selectivity in propylene epoxidation by plasmon-mediated photo-switching of Cu oxidation state. *Science*, 339(6127), 1590-1593.
18. Takata, T., Tanaka, A., Hara, M., Kondo, J.N. and Domen, K. (1998). Recent progress of photocatalysts for overall water splitting. *Catalysis Today*, 44(1-4), 17-26.
19. Kudo, A. and Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 253-278.
20. Fujishima, A. and Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38.
21. Bard, A.J. and Fox, M.A. (1995). Artificial photosynthesis: Solar splitting of water to hydrogen and oxygen. *Accounts of Chemical Research*, 28(3), 141-145.
22. Gratzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861), 338-344.
23. Walter, M.G., Warren, E.L., McKone, J.R., Boettcher, S.W., Mi, Q., Santori, E.A. and Lewis, N.S. (2010). Solar water splitting cells. *Chemical Reviews*, 110(11), 6446-6473.
24. Cesar, I., Sivula, K., Kay, A., Zboril, R. and Gratzel, M. (2009). Influence of feature size, film thickness, and silicon doping on the performance of nanostructured hematite photoanodes for solar water splitting. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(2), 772-782.
25. Hou, Y., Abrams, B.L., Vesborg, P.C., Björketun, M.E., Herbst, K., Bech, L., Setti, A.M., Damsgaard, C.D., Pedersen, T., Hansen, O., Rossmeisl, J., Dahl, S., Nørskov, J.K. and Chorkendorff, I. (2011). Bioinspired molecular co-catalysts bonded to a silicon photocathode for solar hydrogen evolution. *Nature Materials*, 10(6), 434.
26. Goldberger, J., He, R., Zhang, Y., Lee, S., Yan, H., Choi, H.J. and Yang, P. (2003). Single-crystal gallium nitride nanotubes. *Nature*, 422(6932), 599-602.
27. Subramanian, V., Wolf, E.E. and Kamat, P.V. (2001). Semiconductor-metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO₂ films? *Journal of Physical Chemistry B*, 105(46), 11439-11446.

28. Subramanian, V., Wolf, E.E. and Kamat, P.V. (2004). Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration. *Journal of American Chemical Society*, 126(15), 4943-4950.
29. Silva, C.G., Juarez, R., Marino, T., Molinari, R. and García, H. (2011). Influence of excitation wavelength (UV or visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water. *Journal of American Chemical Society*, 133(3), 595-602.
30. Arabatzis, I.M., Stergiopoulos, Bernard, M.C., Labou, D., Neophytides, S.G. and Falaras, P. (2003). Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(2), 187-201.
31. Christopher, P., Ingram, D.B. and Linic, S. (2010). Enhancing photochemical activity of semiconductor nanoparticles with optically active Ag nanostructures: Photochemistry mediated by Ag surface plasmons. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(19), 9173-9177.
32. Zhou, X., Hu, C., Hu, X., Peng, T. and Qu, J. (2010). Plasmon-assisted degradation of toxic pollutants with Ag-AgBr/Al₂O₃ under visible-light irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(6), 2746-2750.
33. Kowalska, E., Abe, R. and Ohtani, B. (2009). Visible light-induced photocatalytic reaction of goldmodified titanium(iv)oxide particles: action spectrum analysis. *Chemical Communications*, 2(2009), 241-243.
34. Kowalska, E., Mahaney, O.O.P., Abe, R. and Ohtani, B. (2010). Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(10), 2344-2355.
35. Ingram, D.B. and Linic, S. (2011). Water splitting on composite plasmonic-metal/semiconductor photoelectrodes: Evidence for selective plasmon-induced formation of charge carriers near the semiconductor surface. *Journal of American Chemical Society*, 133(14), 5202-5205.
36. Liu, Z., Hou, W., Pavaskar, P., Aykol, M. and Cronin, S. B. (2011). Plasmon resonant enhancement of photocatalytic water splitting under visible illumination. *Nano Letters*, 11(3), 1111-1116.
37. Primo, A., Marino, T., Corma, A., Molinari, R. and Garcia, H. (2011). Efficient visible- light photocatalytic water splitting by minute amounts of gold supported on nanoparticulate CeO₂ obtained by a biopolymer templating method. *Journal of American Chemical Society*, 133(18), 6930-6933.
38. Jain, P.K., Lee, K.S., El-Sayed, I.H. and El-Sayed, M.A. (2006). Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(14), 7238-7248.
39. Lee, J., Javed, T., Skeini, T., Govorov, A.O., Bryant, G.W. and Kotov, N.A. (2006). Bioconjugated Ag nanoparticles and CdTe nanowires: Metamaterials with field-

- enhanced light absorption. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(29), 4819-4823.
40. Anger, P., Bharadwaj, P. and Novotny, L. (2006). Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Physical Review Letters*, 96(11), 113002.
 41. Kulkarni, A.P., Noone, K.M., Munechika, K., Guyer, S.R. and Ginger, D.S. (2010). Plasmon-enhanced charge carrier generation in organic photovoltaic films using silver nanoprisms. *Nano Letters*, 10(4), 1501-1505.
 42. Lee, J., Govorov, A.O., Dulka, J., Kotov, N.A. (2004). Bioconjugates of CdTe nanowires and Au nanoparticles: Plasmon-exciton interactions, luminescence enhancement, and collective effects. *Nano Letters*, 4(12), 2323-2330.
 43. Nitzan, A. and Brus, L.E. (1981). Theoretical model for enhanced photochemistry on rough surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 75(5), 2205-2214.
 44. Chou, L.W., Shin, N., Sivaram, S.V., Filler, M.A. (2012). Tunable mid-infrared localized surface plasmon resonances in silicon nanowires. *Journal of American Chemical Society*, 134(39), 16155-16158.
 45. Link, S. and El-Sayed, M.A. (1999). Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(21), 4212-4217.
 46. Link, S. and El-Sayed, M.A. (2000). Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *International Reviews in Physical Chemistry*, 19(3), 409-453.
 47. Watanabe, K., Menzel, D., Nilius, N. and Freund, H.J. (2006). Photochemistry on metal nanoparticles. *Chemical Reviews*, 106(10), 4301-4320.
 48. Molina, R.A., Weinmann, D. and Jalabert, R.A. (2002). Oscillatory size dependence of the surface plasmon linewidth in metallic nanoparticles. *Physical Review B*, 65(15), 155427.
 49. Ho, W. (1996). Reactions at metal surfaces induced by femtosecond lasers, tunneling electrons, and heating. *Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 13050-13060.
 50. Moskovits, M. (1985). Surface-enhanced spectroscopy. *Reviews of Modern Physics*, 57(3), 783-826.
 51. Della Valle, G., Conforti, M., Longhi, S., Cerullo, G. and Brida, D. (2012). Real-time optical mapping of the dynamics of nonthermal electrons in thin gold films. *Physical Review B*, 86(15), 155139.
 52. Voisin, C., DelFatti, N., Christofilos, D. and Viallee, F. (2001). Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (12), 2264-2280.

53. Christopher, P., Xin, H. and Linic, S. (2011). Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. *Nature Chemistry*, 3(6), 467–472.
54. Hendrich, C., Bosbach, J., Stietz, F., Hubenthal, F., Vartanyan, T. and Tragger, F. (2003). Chemical interface damping of surface plasmon excitation in metal nanoparticles: a study by persistent spectral hole burning, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 76(8), 869-875.
55. Persson, B.N.J. (1993). Polarizability of small spherical metal particles: influence of the matrix environment. *Surface Science*, 281(1-2), 153-162.
56. Yilmaz, M., Senlik, E., Biskin, E., Yavuz, M.S., Tamer, U. and Demirel, G. (2014). Combining 3-D plasmonic gold nanorod arrays with colloidal nanoparticles as a versatile concept for reliable, sensitive, and selective molecular detection by SERS. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(12), 5563-5570.
57. Akin, M.S., Yilmaz, M., Babur, E., Ozdemir, B., Erdogan, H., Tamer, U. and Demirel, G. (2014). Large area uniform deposition of silver nanoparticles through bio-inspired polydopamine coating on silicon nanowire arrays for practical SERS applications. *Journal of Material Chemistry B*, 2(30), 4894-4900.
58. Kubus, L., Erdogan, H., Piskin, E. and Demirel, G. (2012). Controlling unidirectional wetting via surface chemistry and morphology. *Soft Matter*, 8(46), 11704-11707.
59. Yilmaz, M., Kuloglu, H.B., Erdogan, H., Cetin, S.S., Yavuz, M.S., Ince, G.O. and Demirel, G. (2015). Light-driven unidirectional liquid motion on anisotropic gold nanorod arrays. *Advanced Materials Interfaces*, 2(12), 1-5.
60. Beyene, H.T., Weber, J.E., Verheijen, M.A., van de Sanden, M.C.M. and Creatore, M. (2012). Real time in-situ spectroscopic ellipsometry of the growth and plasmonic properties of Au nanoparticles on SiO₂. *Nano Research*, 5(8), 513-520.
61. Bakirci, G., Yilmaz M., Babur, E., Ozden, D. and Demirel, G. (2017). Understanding the effect of polydopamine coating on catalytic reduction reactions. *Catalysis Communications*, 91(2017), 48-52.
62. Yilmaz, M., Bakirci, G., Erdogan, H., Tamer, U. and Demirel, G. (2016) The fabrication of plasmonic nanoparticle-containing multilayer films via a bio-inspired polydopamine coating. *Royal Society of Chemistry Advances*, 6(15), 12638-12641.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : Bakırcı Dünder, Gizem
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 18.07.1990 , Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (506) 121 81 27
 e-mail : gizembakirci90@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	Devam ediyor
Lisans	Ömer Halisdemir Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2012
Lise	Başkent Anadolu Lisesi	2007

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Bakirci, G., Yilmaz M., Babur, E., Ozden, D. and Demirel, G. (2017). Understanding the effect of polydopamine coating on catalytic reduction reactions. *Catalysis Communications*, 91, 48-52.

Yilmaz, M., Bakirci, G., Erdogan, H., Tamer, U. and Demirel, G. (2016). The fabrication of plasmonic nanoparticle-containing multilayer films via a bio-inspired polydopamine coating. *Royal Society of Chemistry Advances*, 6, 12638-12641.

Hobiler

Spor yapmak, müzik dinlemek, kitap okumak, dans etmek.

DİZİN

A	fotokataliz · iv, viii, 1, 2, 3, 8, 9, 12	O
anizotropik · iv, xi, 24, 29, 49, 50, 51, 52, 55	G	osilasyon · 4
B	Geçirimli Elektron Mikroskopisi · xiv	Ö
biriktirme açısı · 19, 26, 27, 46, 48, 49	I	ÖZET · iv, vii ÖZGEÇMİŞ · vii, 61
D	ışınmasız Landau sönümü · 10	R
Danışman · 2, v dopamin · 16, 32	İ	rezonans · 2, 4, 8, 10, 52
E	izotropik · xi, 24, 29, 49, 50, 51, 52, 55	Ş
eğik açı biriktirme · iv, 2, 14, 18	K	Şekil · viii ŞEKİLLER · vii
elektrokimyasal aşındırma · iv, viii, 15, 16	katalitik aktivite · 43, 55 KAYNAKLAR · vii, 56 Kretschmann düzeneği · 49	T
F	L	TEŞEKKÜR · vi, vii
Fermi Enerji Düzeyi · xiii	Lokalize Yüzey Plazmon Rezonans · xiii, xiv	X
fiziksel buhar biriktirme · xiv, 14, 18, 33	N	X-Işınları Kırınımı · xiv
Fotokatalitik reaksiyon · 12	Normal hidrojen elektrot · xiv, 8	Y
		Yüzey Güçlendirilmiş Raman Spektroskopisi · xiv



GAZİ GELECEKTİR...