

MAYIS 2018

Yüksek Lisans Kimya Bölümü

GAMZE YAMAN

GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALAŞIM NANOKUBBELERİN HAZIRLANMASI
VE
KARAKTERİZASYONU

KİMYA BÖLÜMÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

GAMZE YAMAN

MAYIS 2018

Alaşım Nanokubbelerin Hazırlanması

ve

Karakterizasyonu

Gaziantep Üniversitesi

Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Mehmet KAHRAMAN

Gamze YAMAN

Mayıs 2018



© 2018 [Gamze YAMAN]

T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Tezin Adı: Alaşım Nanokubbelerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Öğrencinin, Adı Soyadı: Gamze YAMAN

Tez Savunma Tarihi: 09/05/2018

Fen Bilimleri Enstitüsü onayı



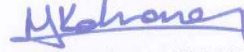
Prof. Dr. A. Necmeddin YAZICI
FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.



Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ
Enstitü ABD Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Mehmet KAHRAMAN
Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmzası

Prof. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU

Doç. Dr. Mehmet KAHRAMAN

Doç. Dr. Hidayet MAZI



İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

Gamze YAMAN

ABSTRACT

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF ALLOY NANODOMES

YAMAN, Gamze

M.Sc. in Chemistry Department

Supervisor: Assoc. Prof. Mehmet KAHRAMAN

May 2018

75 pages

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is an emerging analytical technique for characterization of biological and non-biological molecules and structures. Fabrication of tunable plasmonic nanostructures is the focal point for the design of novel SERS substrates due to their major contribution of electromagnetic enhancement to the SERS enhancement mechanism. In this thesis, a novel approach for the fabrication of Au-Ag, Au-Cu, and Ag-Cu alloy nanodomes having tunable plasmonic properties by changing of metal types and metal concentrations is demonstrated. First, convective-assembly method is used for deposition of the latex particles (1600 nm) on a glass slide uniformly to obtain template for the polydimethylsiloxane (PDMS) surface. After, PDMS is poured on the latex thin film to obtain nanovoids on the PDMS surface. The obtained nanovoids on PDMS are used as template for the fabrication of alloy nanodomes. The nanovoids are filled with the electrochemical co-deposition of two metals of interest to obtain alloy nanodomes having different metals and metals concentrations. The structural properties of all fabricated alloys are characterized using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). SERS is used for the optical characterization of the fabricated alloy nanodomes. The obtained results demonstrate that, SERS performance of the alloy nanodomes is dependent both metal types and metals concentrations in the alloys.

Key Words: SERS, Alloys, Bimetallic, Nanodomes, Electrochemical Coating

ÖZET

ALAŞIM NANOKUBBELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

YAMAN, Gamze

Yüksek Lisan Tezi, Kimya Bölümü

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Mehmet KAHRAMAN

Mayıs 2018

75 sayfa

Yüzeyde zenginleştirilmiş Raman saçılması (YZRS), biyolojik ve biyolojik olmayan moleküllerin ve yapıların karakterizasyonu için ortaya çıkan analitik bir tekniktir. Ayarlanabilen plazmonik nanoyapıların üretilmesi, elektromanyetik zenginleştirmenin YZRS zenginleştirme mekanizmasına önemli katkıları nedeniyle yeni YZRS substratlarının tasarımı için odak noktasıdır. Bu tezde, metal türleri ve metal derişimleri değiştirilerek ayarlanabilir plazmonik özelliklere sahip Au-Ag, Au-Cu ve Ag-Cu alaşım nanokubbelerin hazırlanması için yeni bir yaklaşım gösterildi. İlk olarak, polidimetiksiloksan (PDMS) yüzeyinde bir kalıp elde etmek için, iletim derleme yöntemi ile bir cam lam üzerine düzenli bir şekilde lateks partikülleri (1600 nm) biriktirildi. Daha sonra PDMS yüzeyinde nanoçukurcuklar elde etmek için lateks ince film üzerine PDMS döküldü. PDMS üzerinde elde edilen nanoçukurcuklar alaşım nanokubbelerin hazırlanması için kalıp olarak kullanıldı. Farklı metaller ve metal derişimlere sahip alaşım nanokubbeleri, ilgilenilen metallerin elektrokimyasal olarak birlikte çöktürülmesi ile nanoçukurcuklar doldurularak elde edildi. Hazırlanan tüm alaşımlarının yapısal özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak karakterize edildi. YZRS hazırlanan alaşımların optiksel karakterizasyonunda kullanıldı. Elde edilen sonuçlar, alaşımların YZRS performanslarının, alaşımdaki hem metalin türüne hem de metal derişimine bağlı olduğunu gösterdi.

Anahtar Kelimeler: YZRS, Alaşımlar, Bimetalik, Nanokubbeler, Elektrokimyasal Kaplama



Kimsesiz Sokak Çocuklarına...

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması süresince üstün ve eşsiz becerilerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan, muazzam bilgileriyle farklı fikirler geliştirerek yüksek akademik hedeflerime ulaşmamda yardımcı olan Gaziantep Üniversitesi öğretim üyelerinden değerli danışmanım sayın Doç. Dr. Mehmet KAHRAMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Alaşım nanokubbelerin elektrokimyasal kaplama ile hazırlanmasında ve SEM analizlerinde yardımlarını esirgemeyen Bingöl Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ'a ve Handan YÜKSEL'e, Lateks ve PDMS üzeylerin hazırlanmasında yardım eden Aysun KORKMAZ'a teşekkür ederim.

Bu çalışmada gerekli olan materyallerin sağlamlasında destek olan 114Z414 nolu proje ile TÜBİTAK'a ve gerekli alt yapıları oluşturan Gaziantep Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Yüksek lisansım boyunca ve tez yazım süresinde bana yüksek motivasyon ve manevi destek veren sevgili arkadaşım Elif ÖZ'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ABSTRACT.....	v
ÖZET.....	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xv
1. BÖLÜM.....	1
GİRİŞ.....	1
2. BÖLÜM.....	7
TEORİK BİLGİLER.....	7
2.1 Plazmonik.....	7
2.1.1 Plazmonik Nanomalzemelerin Fabrikasyonu.....	11
2.1.2 Plazmonik Nanomalzemelerin Özellikleri.....	17
2.2 Metalik Ve Bimetalik Nanomateryaller	20
2.3 Raman Spektroskopisi ve Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Saçılması.....	22
2.4 Alaşımlar Ve Çekirdek-Kabuk Nanopartiküller ile Yapılmış YZRS Çalışmaları.....	27
3. BÖLÜM.....	34
MATERYAL VE METOTLAR	34
3.1 Materyaller	34
3.1.1 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler.....	34
3.1.2 Kullanılan Cihazlar ve Aletler.....	34
3.2 Metotlar	35

3.2.1	Alaşım Nanokubbelerin Hazırlanması.....	35
3.2.2	Au-AgNDs Hazırlanması.....	36
3.2.3	Au-Cu NDs Hazırlanması	39
3.2.4	Ag-Cu NDs Hazırlanması.....	40
3.2.5	Nanokubbelerin YZRS Aktivitelerinin Test Edimesi.....	41
3.2.6	Hazırlanan Bütün Yüzeylerin Yapısal Karakterizasyonu.....	41
4. BÖLÜM		42
BULGULAR VE TARTIşMA		42
4.1	PDMS Yüzeylerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	42
4.2	Alaşım Nanokubbelerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	46
4.3	Alaşım Nanokubbelerin YZRS Aktivitelerinin Test Edilmesi.....	58
5. BÖLÜM		63
SONUÇLAR.		63
KAYNAKLAR		65

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 4.1 Hazırlanan Ag-Au alaşım nanokubbelerin EDX sonuçları.....	50
Tablo 4.2 Hazırlanan Ag-Cu alaşım nanokubbelerin EDX sonuçları.....	53
Tablo 4.3 Hazırlanan Au-Cu alaşım nanokubbelerin EDX sonuçları.....	57



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Ayarlanabilir grafen orta IR biyosensör:(A) Grafen biyosensörünün kavramsal görüşü. (B) Bir grafen nanoribon dizisinin taranan elektron mikroskop görüntüsü. (C) Grafen nanoribon dizisinin atomik kuvvet mikroskop kesiti.....	10
Şekil 2.2	Mekanik aşındırma ile partiküllerin küçültülmesi.....	12
Şekil 2.3	NPs'in şekli basitçe reaksiyon oranını değiştirerek veya Ag konsantrasyonunu değiştirerek kontrol edilebilen, Ag yardımcı, tohum aracılı Au NP sentezinde şekil kontrolü için genel kurallar. Ölçek çubukları 200 nm.....	14
Şekil 2.4	OCTF' de Cu-BTC MOF' nin 500 ° C'de 10 saat süreyle termal olarak parçalanmasıyla sentezlenen Cu süper yapılarının yüksek büyütme FE SEM görüntüsü ve (B) karşılaştırma olarak bir tür mercan fotoğrafı (C ve D) Sentezlenen Cu üst yapılarının yüzeyinde oluşan Cu nano partiküllerinin TEM görüntüleri.....	16
Şekil 2.5	Farklı yüzey plazmid tipleri: (A) metal-dielektrik arayüzünde yüzey plazmon polaritonları ve (B) serbest-alan ışığıyla uyarılan bir metal NP üzerindeki lokalize yüzey plazmonları.....	19
Şekil 2.6	(A) Raman saçılımının şematik gösterimi ve (B) Raman saçılma sürecinin enerji seviyesi diyagramı.....	24
Şekil 2.7	Metilen mavisi gömülü Ag / At CS NPs sentezinin şematik gösterimi ve canlı hücrelerin problanması ve görüntülenmesi.....	29
Şekil 2.8	1. (A) saf-Au, (B) saf Ag ve (C) AuAg çok katmanlı ve (D) Au @ Ag filmlerinin AFM görüntüleri ve 2. Au, Ag, AuAg ve Au @ Ag filmlerinde BPE çözeltisi ve BPE adsorbe edilmiş YZRS spektrumları.....	30
Şekil 2.9	(A) Hazırlanan büyük ölçekli Ag nanoplatların SEM görüntüsü. (B) - (D) Au-Ag alaşımlı nanoplatların evrimi temsil eden temsili büyük ölçekli TEM görüntüleri. Anlatılar, tek Au-Ag alaşımlı nanoplatların veya nanorelerin tipik TEM görüntüleridir. Ölçek çubuğu, (A)-(D) 'deki tüm ek görüntülerde 100 nm'yi ölçer. (E)-(F) Au-Ag nanoplatın ve nanoryanın 3D ve 2D AFM ölçümleri.(G) Orijinal Ag nanoplatların XRD modelleri ve yüzey pürüzlü Au-Ag alaşım nanoplatları	31

Şekil 2.10	YZRS tabanlı bağışıklık tahlilinin ATP gömülü Au / Ag CS NS'leri hazırlama işlemleri.....	32
Şekil 2.11	1. Farklı hacimde AgNO ₃ ekledikten sonra, AuNPs-ATP'nin YZRS spektrumları ve elde edilen ATP gömülü Au / Ag CS NS'leri: A)20, B)50, C)100, D)200, E)300 uL, 10 mmol 1AgNO ₃ 2. Farklı konsantrasyonlarda MRP ile immün-ATP gömülü Au / Ag Çekirdek kabuk nanoyapılarının (CS NSs) YZRS spektrumları	33
Şekil 3.1	Alaşım kaplamalarda kullanılan deney düzeneği.....	37
Şekil 3.2	%50:%50 Au:Ag içeren D ve E banyosunda ITO yüzeyinde değişik potansiyel ve akımlarda elde edilen alaşımların fotoğrafları.....	38
Şekil 3.3	Au-Ag (%50:50) oranında metal tuzları içeren D banyosunda -0,5 V potansiyel uygulayarak 1600nm nanoçukucuk içeren PDMS çöktürülmüş ikili Au-Ag fotoğrafı.....	38
Şekil 3.4	F banyosunda değişik oranlarda Au:Cu içeren koşullarda ve değişik oran, potansiyel/akımlarda elde edilen ikili AuCu kaplamalar.....	40
Şekil 3.5	A banyosunda değişik oranlarda Ag:Cu içeren koşullarda ve değişik oran, potansiyel/akımlarda elde edilen ikili AuCu kaplamalar.....	41
Şekil 4.1	%0,8 derişiminde ve 1600nm büyüklüğündeki lateks partikülleri 1,0µm/s hızında iletim derleme düzeneği ile biriktirilen yüzeyinin SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4.2	%0,8 derişimde ve 1600nm büyüklüğündeki lateks partiküllerin 1µm/s hızında iletim derleme düzeneği ile biriktirilen yüzeyinin AFM görüntüleri A) 20x20µm B) 5x5µm, C) çizgi analizi.....	43
Şekil 4.3	PDMS yüzeyinde 1600nm büyüklüğündeki lateks partiküller kullanılarak oluşturulan nan oçukurcukların SEM görüntüleri.....	44
Şekil 4.4	PDMS yüzeyinde 1600nm büyüklüğündeki lateks partiküller kullanılarak oluşturulan nanoçukurcukların AFM görüntüleri A) 20x20µm, B) 5x5µm C) çizgi analizi.....	45
Şekil 4.5	Farklı oranlar kullanılarak hazırlanan Au-Ag nanokubbelerin SEM görüntüleri.....	47

Şekil 4.6	Hazırlanan tüm nanokubbelerin SEM-EDX analiz sonuçları.....	49
Şekil 4.7	Hazırlanan Au-Ag Nanokubbenin 2D ve 3D AFM görüntüsü.....	50
Şekil 4.8	Farklı oranlar kullanılarak hazırlanan Ag-Cu nanokubbelerin SEM görüntüleri.....	51
Şekil 4.9	Farklı oranlarda metaller kullanılarak hazırlanan Ag-Cu nanokubberin EDX analiz sonuçları.....	52
Şekil 4.10	Hazırlanan Ag-Cu (%75-25) nanokubbelerin EDX haritalama sonuçları.....	52
Şekil 4.11	Hazırlanan Ag-Cu (%50-50) nanokubbenin 2D ve 3D AFM görüntüsü.....	53
Şekil 4.12	Hazırlanan Ag-Cu (%50-50) nanokubbenin 2D ve 3D AFM görüntüsü.....	54
Şekil 4.13	Ag-Cu (%50-50) alaşım nanokubbelerin AFM görüntüleri A) 20x20µm, B) 5x5µm C) çizgi analizi.....	54
Şekil 4.14	Au-Cu (%50-50) alaşım nanokubbelerin SEM görüntüsü.....	55
Şekil 4.15	Farklı oranlarda metaller kullanılarak hazırlanan Au-Cu nanokubberin EDX analiz sonuçları.....	56
Şekil 4.16	Farklı oranlarda metaller kullanılarak hazırlanan Au-Cu nanokubberin EDX analiz sonuçları.....	57
Şekil 4.17	Au-Cu (%50-50) alaşım nanokubbelerin AFM görüntüleri A) 20x20µm, B) 5x5µm C) çizgi analizi.....	58
Şekil 4.18	Alaşım nanokubbelerin 10 farklı noktadan alınan ATP moleküllerinin YZRS spektrumları.....	59
Şekil 4.19	Alaşım nanokubbelerin YZRS aktivitelerinin karşılaştırılması.....	60
Şekil 4.20	Hazırlanan tüm nanokubbeler üzerinden alınan spektrumlardaki 1080 deki şiddet değişimi.....	61
Şekil 4.21	Alaşım (Ag-Cu) nanokubbelerin YZRS aktivitelerinin karşılaştırılması.....	61
Şekil 4.22	Alaşım (Au-Cu) nanokubbelerin YZRS aktivitelerinin karşılaştırılması.....	62

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Semboller

nm	:	Nanometre
mm	:	Milimetre
cm	:	Santimetre
m	:	Metre
mg	:	Miligram
µg	:	Mikrogram
mL	:	Mililitre
µL	:	Mikrolitre
s	:	Saniye
mV	:	Milivolt
mW	:	Miliwatt
kV	:	Kilovolt
Hz	:	Hertz
Ag	:	Gümüş
Au	:	Altın
Cu	:	Bakır

Kısaltmalar

YZRS	:	Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Saçılması
SEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskopi (Transmission Electron Microscopy)
EDX	:	Enerji Dispersif X-Işınları (Energy Dispersive X-ray)
XPS	:	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopi (X-Ray)
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskopi (Scanning Electron Microscope)
AFM	:	Atomik Güç Mikroskopi (Atomic Force Microscope)
EM	:	Elektromanyetik Mekanizma
CM	:	Kimyasal Mekanizma

ATP	:	Aminotiyofenol
CS NSs	:	Çekirdek kabuk nano yapılar
PDMS	:	Polidimetilsiloksan
SPs	:	Yüzey Plazmonları (Surface Plasmons)
SPP	:	Yüzey Plazmon Polariton (Surface Plasmon Polaritons)
LSP	:	Lokalize Yüzey Plazmon (Localized Surface Plasmon)
LSPR	:	Lokalize Yüzey Plazmon Rezonans
PSPR	:	Yayılan Gösteren Yüzey Plazmon Rezonansı
MOF	:	Metal Organik Çerçevelerin
FBI	:	İyon Demeti Teknolojisi
CuNPs	:	Bakır Nanopartikül
AgNP	:	Gümüş Nanopartikül
AuNPs	:	Altın Nanopartikül

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Yaşamakta olduğumuz ve bilimin teknoloji ile bütünleşerek hızla ilerlediği bu çağda gelişmeleri takip etmek ve yeni girişimler yakalamak son derece önemlidir. Öyle ki teorik bilimleri deneysel yöntemlerle birleştirerek kanıtlamak ve sonuçlarını teknolojik yöntemlerle karakterize etmek çağın gereği haline gelmektedir. Pozitif bilimlerin kendi içinde iç içe geçerek oluşturdukları çalışmalar, çağımızın bilim ve teknoloji alanında ilerlemesine katkı sağlamakta ve yeni araştırmaların ufkunu genişletmektedir. Özellikle ışık ile madde arasındaki etkileşimdeki izlenmesi gereken yol, maddenin özelliklerini tanımlamak ve anlamak ve geliştirmek için en temel yoldur. Bu anlamda bütün dünya hızla çalışırken; 1965 yılında Electronics Magazine dergisinde yayımlanan Gordon Moore'un Yasası birçok yeni gelişmenin ve ilerlemenin zemini hazırlamaktadır. Fotonik chip karmaşıklığının gelişimi üzerine mikro elektronikte; her iki yılda bir iki katına çıkartarak, chip başına denk düşen transistör sayısının açık bir üssel gelişiminin anlatıldığı bu akıcı serüvene Moore Yasası denilmektedir [1-3]. Elektronik devriminin aslında ana teması olan Moore Yasası; olağanüstü gelişen evrimsel eğilim olmakla [4,5] birlikte ışık enerjisi ile elektrik enerjisinin birbirlerine etkileşimini inceleyen Optoelektronik [6] bir alt dalı olan Nanofotonik ve Plazmonik araştırma alanının genişlemesine öncülük yapmaktadır.

Nanofotonik; birçok uygulama için yüksek bilimsel öneme sahip ve pratik değerleri hızla büyüyen, geleceğe yönelik kavramsal tanımları değerli deneysel bir alandır [7]. Zaman içinde gelişen teknoloji ile madde boyutlarının küçültülerek nanometre boyutlara indirgenmesi, bu anlamda yeni aygıtların ve özellikle kuantum etkilerini temel alan tek elektron transistörlerin diyotların ve elektronik aygıtların geliştirilmesi nanoelektronik akabinde nanoteknolojinin eseridir

Nanoteknoloji; şekil ve boyutları nanoboyutta kontrol ederek materyallerin, cihazların ve sistemlerin tasarımı, karakterizasyonu, üretimi [8,9] için birçok bilim insanı tarafından tercih edilen ve bunun yanı sıra teknoloji çağında en parlak gelişmelere önerilen bir uygulamadır [10,11]. 1959 yılında Amerikan bir fizikçi olan Richard P. Feynman ile başlayan Nanoteknoloji serüveni, 1960'lı yıllarda bilim dünyasının gündemine girmiş ve 2000'li yıllarda tüm bilim dünyası tarafında geleceğin ve 21. Yüzyılın en önemli teknolojik buluşu olarak kabul edilmektedir [12]. Hedefleri arasında uygun atom ve molekülleri çeşitli yöntemlerle bir araya getirerek istenilen yapıyı oluşturmak ve yapının bölümlerinin kendi kendine kontrollü bir şekilde büyüyerek kopyalanmasını, akabinde de canlı yapılarla cansız yapıların bir arada işlevini sağlamayı amaçlayan nanoteknolojinin uygulama alanları oldukça geniştir [10-12]. Bilişim, enerji, inşaat, sağlık, tekstil ve çevre uygulamaları gibi birçok alanda süratle gelişen nanoteknoloji faydalı bir devrim niteliğinde görülmektedir. Öyle ki nanomateriyaller optik ve manyetik özelliklerinden dolayı heyecanlandırıcı ve ilgi çekici bir alan olan nanoteknolojiyi bir serüven haline getirmektedir.

Nanoteknoloji ile önü açılan ve geliştirilen ışık-madde etkileşimini inceleyen plazmonik araştırma alanındaki nanofotonik plazmon devreleri; yarı iletken tabanlı elektronik fiziksel limite yaklaşırken, yeni nesil bilgi teknolojisinde önemli rol oynamaktadır [13]. Bu devrelerin fonksiyonları, plazmon yayılımının kontrolü üzerine kuruludur. Bu kontrolün önemli bir kısmı, karmaşık nanofotonik ağlarda tasarlanan plazmon yüzeyler için farklı plazmon modlarının dönüşümünü kontrol etmektir. Plazmonik; nanomalzemelerdeki atomik çekirdek etrafındaki enerjiye ve bant halindeki etkileşimlere bağlı olarak ışık madde arasındaki etkileşimleri [13-17], ışığın kırılmasını ve görüntülenmesini [18,19] ve entegre devreleri [20-23] inceleyen bir bilim dalıdır [13-23]. Işık ve madde arasındaki etkileşimi incelemek bir maddenin özelliklerini belirlemedeki bilinen en temel yoldur denilebilir. Plazmonik özellik metal malzemeler üzerindeki elektronların düzenli salınımlarının ışık ile etkileşimine [24] dayanıp salınımına bağlı olarak yüzey plazmonları (Surface Plasmons; SPs) tanımını ortaya koymaktadır [25]. Nanobilim alanı çoğunlukla bu evrede optik radyasyonun kontrolü ile ilgilidir ve yüzeydeki plazmon varlığı, metal nanoyapılar için karakteristik özellik olarak görülmektedir [25].

Plazmonik nanomalzemelerin sentezleme yöntemlerine uygun olarak farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Algılama için plazmonik nanoyapıların hazırlanmasındaki son gelişmeleri gözden geçirdiğimizde çalışmalarda iki önemli yaklaşım benimsenmiştir [26]. Parçadan bütüne (aşağıdan yukarıya) ve bütünden parçaya (yukarıdan aşağı) gibi düşünülecek olursa bu iki yaklaşımda çeşitli alt gruplara ayrılarak farklı enerjiler ve yöntemler kullanmaya dayalı çok özel nanomateriyal sentezleyip hazırlama tekniklerini kapsamaktadır. Geniş bir yelpazede bakılacak olunursa, şekil ve büyüklük, plazmonik nanoyapıların ölçekli sentezine imkân tanıyan aşağıdan yukarıya kimyasal prosedürler ve metale çöktürme ile birlikte litografi gibi yukarıdan aşağıya yaklaşımlar, plazmonik nanoyapıların hassas bir şekilde sentezlenip imal edilmesine olanak tanımaktadır [26,27]. Bu iki yaklaşımın çeşitliliği istenilen nanomateriyalin özelliğine göre tercih edilmesinin yanı sıra, genellikle metalik veya bimetalik nanomalzeme fabrikasyonunda da sıkça kullanıldığı görülmektedir. Bunlar arasında en çok tercih edilen ve üzerinde çalışma yapılan yöntem, bir tür aşağıdan yukarı nanomateriyal sentezleme yöntemi olan yaş kimya çeşitliliği altındaki kendi kendine bir araya gelme yöntemi olduğu görülmektedir [28]. Kendiliğinden bir araya gelme, direkt harici bir eylem olmaksızın (genellikle insan müdahalesine atıfta bulunulmaksızın) herhangi bir düzenin veya yapılanmanın elde edildiği, imalat atomlarının ve moleküllerinin tek tek işlenerek bir yapı meydana getirildiği ve farklı ölçeklerde birçok sistemde oluşabilecek materyal süreci anlamına gelmektedir [28-30]. Kolloidlerin kendiliğinden bir araya getirilmesi ile nanoyapıların imal edilmesini sağlayan yukarıdan aşağıya işleme alternatifliği olduğu ve kendiliğinden bir araya getirilmiş metal-dielektrik kümelerinin nanofotonik yapıların temelini oluşturduğu sonucuna varılmaktadır [31]. Burada kısaca istenilen nanomalzeme kolloidal bir çözelti içerisinde sentezlenip, uygun bir çözelti ile çöktürülüp sonrasında ise kendiliğinden bir araya gelmesi sağlanarak istenilen kalıp oluşturulmaktadır.

Sentezlenen ve hazırlanan nanomateriyalin plazmonik özelliği yani yüzey plazmonu son derece önemlidir. Plazmon tınlaşımı (rezonans özelliği) [32] olan nanoyapıların avantajlı olan benzersiz optik özellikleri, nispeten basit optik karakterizasyon tekniklerini kullanarak nanokütle ortamlarının keşfedilmesine olanak tanımaktadır [33-35]. Sonuç olarak, bir plazmonik nanopartikülün (NP) şeklini kontrol etmek demek, optik rezonans özelliklerini ayarlamak ve ince ayar yapmanın en güçlü araçlarını kullanmak anlamına gelmektedir [36].

Aynı zamanda plazmonik için; görünür ışığı nanometre ölçeğinde yönlendiren ve soy metal yapıların bilim uygulamalarını kapsadığı [37], ve yüzey dalgalarının metal yüzeylerindeki elektron enerji kaybında önemli bir rol oynadığı kabul görülmektedir [38,39].

Buna bağlı olarak atomların metal veya dielektrik olup olmadığını belirleyen farklı enerji seviyeleri ve bilinen bant özelliklerine göre [40] elektromanyetik alanlar; saf plazmonik NP'nin yüzey plazmon polaritelerileri arasındaki etkileşime bağlı olarak üretilmektedir [41]. Hem teorik olarak metal yüzeylerin elektron mikroskobu ile titreşimden arındırılması anlamına gelen hem de biyopartiküllerin, algılama ve absorpsiyon özelliklerine sahip olan plazmonik, soy metal yapılarının elektron salınımlarını kapsamaktadır [40,42]. Bu anlamda genellikle iki yüzey plazmon modu kullanılmaktadır: Bunlar periyodik [43], koloidal [44], veya başka nanosistemler [45] ile sınırlandırıldığında, yüzey pürüzlülüğü metal dielektrik yüzeyinde yayılım gösteren yüzey plazmon rezonans (PSPR) [46] modu ve lokalize yüzey plazmon rezonans modu (LSPR) [47] olarak sınıflandırılmaktadır [41]. Bir başka açıdan bakılacak olunursa ışık, metal nanoyapılarla etkileşime girdiğinde, metal yüzeyin yakınında serbest elektron uyarımlarına katlanabilir. Bu SP ile ilişkili elektromanyetik rezonanslar, nanoyapılardaki ışık hapsini kontrol etmek için fırsatlar açan nanoyapı detaylarıyla ilişkilendirilmektedir. Ortaya çıkan güçlü elektromanyetik alanlar, lokal sahada süper lineer olarak bağlı olan, önemli ölçüde geliştirmekte, zayıf doğrusal olmayan etkileşimlere izin vermektedir [48].

9. yüzyıldan bu yana genellikle zanaatkârlar tarafından kullanılan ve plazmonik olduğu bilinmesine rağmen tanımlanmamış olan metalik NPs'in ilk sentezinin, 1857 yılında gerçekleştirildiği bilinmektedir. Faraday'ın Au kloritini sulu bir fosfor solüsyonunu indirgeyerek Au kolloidleri hazırlaması 150 yıl önce meydana gelmiş [49] ve bir nanopartikül şeklinin ışığa dolayısıyla da LSPR'ye olan etkisini önemli ölçüde etkilediğini bilen araştırmacılar, farklı morfolojilere sahip nanopartiküller için sentetik ilerici yöntemler geliştirmeye büyük çabalar göstermişlerdir [36,50]. Metal partiküllerin nanoboyuta indirgenerek kontrollü sentezi son derece önemlidir. Bu anlamda Au, Ag, ve Cu gibi metallerin nanoboyutlu yüzeyleri; plazmonik özelliklerinden dolayı ayrı ayrı kullanılmalarının yanı sıra orantılı alaşımlar halinde belli oranlarda sentezlenip plazmonik yüzeyler şeklinde hazırlanarak da SPP ve LSP

olarak kullanılabilmektedir [35,50]. Bu materyallerin fonksiyonları ve kullanım alanları NPs boyutuna ve bileşimine göre farklılık göstermektedir [11,51]. Gümüş nanopartiküller (AgNPs) ve Altın nanopartiküller (AuNP) ev aletlerinde [52], Platin nanopartiküller (PtNP) endüstride ve biyomedikal uygulamalarda [53], AuNP'ler sensör alanındaki çalışmalarda [54] kullanılmaktadır [11].

Genel olarak, Ag ve Au SPR sensör uygulamalarında en çok kullanılan metallerdir nitekim, Ag tabanlı sensör dar bant genişliği ile bilinir ancak kimyasal olarak kararsızdır ve sıvı veya gaz halindeki ortamlarda kullanıldığında oksidasyona karşı oldukça duyarlıdır [55-59]. Öte yandan Au tabanlı sensör Ag tabanlı sensörlerden daha hassas fakat daha az doğrudur ki bununla birlikte, Au tabakası fiziksel ve kimyasal olarak çok kararlıdır yani; kombine bimetalik yapı istikrarlı bir yapıdadır [55,60]. Bunun nedeni, Au, Ag'yi oksitlenmeden koruduğu için pratik uygulamalar için güvenilir bir algılayıcı olmasına rağmen Ag keskin bir SPR sağlayabilir ancak Au-Ag alaşımının bimetalik bir kombinasyonu salt saf Ag veya saf Au'dan daha yararlı optik özelliklere sahiptir [55,61]. Bununla birlikte, platin (Pt) ve paladyum (Pd) gibi diğer metallerle bimetalik alaşımlara dayalı optik sensörler, bu metallerin iyi SPR karakteristiklerine sahip olmadıkları için henüz aydınlatılmamıştır [55-61].

Raman spektrumu ve saçılması ilk kez Hintli bilim adamı C.V. Raman tarafından keşfedilerek 1928'de malzeme yapısını belirlemek için kullanılmıştır [62,63]. Raman Spektrometresi, numunedeki maddelerin varlığını belirlemek için diğer mikroskopik tekniklerle karşılaştırılan bir sayıdır. Son yıllarda Raman spektrometre birçok bilimsel çalışmada evrensel olarak kullanılmaktadır [64-68].

Metalik NPs'in şaheser optik özellikleri, nanometre aralığında materyallerin ayrıntılı bir şekilde anlaşılması mümkün olmamasına rağmen, Geç Antik Çağ'dan ötedir içten aydınlatılınca kırmızı parıldayan Geç Roma Lycurgus Kupası gibi sanat eserleri olarak camları renklendirmek için kullanılmaktaydı [69-71]. 1974 yılında Fleischmann ve arkadaşları tarafından metal bir elektrotun yüzeyini prüzlendirerek, yüzey üzerine adsorbe edilen moleküllerin sayısını arttırmış ve prüzlendirilmiş, Ag elektrotları üzerine elektrokimyasal olarak adsorbe edilen pridin'in sinyal-gürültü oranını yana Raman spektrumlarını belirtilmiş ve bu yeni Yüzeyde zenginleştirilmiş Raman saçılması (YZRS) olarak tanımlandırılmıştır [63,72-74]. Bu tekniği çalıştırmak ve geliştirmek birçok araştırmacıya ilham kaynağı olmaktadır.

Bu tez çalışmasında plazmonik özelliklere sahip alaşımlardan nanokubbeler elde edildi ve nanokubbelerin YZRS performansları araştırıldı. Bunun için öncelikle cam lam üzerine iletim derleme yöntemi kullanılarak lateks partikülleri 1600 nm boyutunda yayılarak lateks film yüzeyler hazırlandı. Hazırlanan latex film yüzeylerin üzerine PDMS dökülerek lateks partiküllerinin PDMS üzerinde 1600 nm boyunda çukurcuklar oluşturması sağlandı. Böylelikle alaşım nanokubbeler için bir kalıp hazırlanmış oldu. Farklı oran ve derişimlere sahip olan plazmonik metal türlerinin alaşımları (Au-Ag, Au-Cu ve Ag-Cu) elektrokimyasal olarak çöktürülerek PDMS üzerindeki nanoçukurcuklara dolduruldu. Daha sonra PDMS üzerindeki içi alaşımlarla doldurulmuş olan nanoçukurların üzeri Ni ile kaplanarak PDMS de oluşan aşalım nanokubbeler Ni film üzerine alındı. Hazırlanan lateks yüzerlerin, PDMS yüzeylerindeki nanoçukurcukların ve Ni film üzerindeki alaşım nanokubbelerin yapısal özelliklerini belirlemek üzere taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile karakterizasyonları yapıldı ve görüntüleri alındı. Son olarak bu yüzeylerin ve alaşım nanokubbelerin YZRS ile performansları araştırıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda en yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olan alaşım nanokubbe oranı ve çeşiti belirlendi.

2. BÖLÜM

TEORİK BİLGİLER

2.1 Plazmonik

Plazmonik araştırma alanını ayrıntılarıyla inceleyecek olursak temelinin nanofotoniğe, optik elektroniğe ve Moore Yasasına dayanandığı görülmektedir. Bir yarı iletken devresine bütünleşmiş bileşenlerin sayısının, her yıl sanayinin ilk birkaç yılına oranla iki katına çıktığının belirlendiği basit bir gözlem olarak başlayan Moore Yasası, elektronikte büyüme için şaşırtıcı ve görünüşte tükenmez kapasiteyi temsil etmeye başlamaktadır [4,5]. Bu yasaya göre temel olarak bir cip üzerindeki transistör sayısı her iki yılda bir ikiye katlanabilmekte ve birleşik devre üzerine yerleşebilecek devre sayıları da iki katına çıkarılabilmektedir [1-3]. Moore Yasası; optik ve elektroniğin birleşimi olan optoelektronikğin gelişim stratejisinin önünü açmakta ve temelini oluşturmaktadır. Optoelektronik, fotonu elektrona elektronu fotona dönüştürerek, ışık enerjisi ile elektrik enerjisinin birbirine dönüşümünü inceleyen bir bilim dalıdır. Işık enerjisi ile etkileşim kurabilen bir alıcı veya verici yardımıyla, ışık ve elektrik enerjisinin birbirine dönüşümü sağlanmaktadır [6].

Optoelektronik biliminin bir alt dalı olarak türemiş olan nanofotonik birçok uygulama için bilimsel öneme sahip, pratik değerlerin hızla büyüdüğü bir alandır [7]. Ayrıca nanofotonik; bilim ve madde etkileşimleri mühendisliği dalga boyu üzerinde yer alan ve alt dalga boyu ölçeklerinde doğal/yapay nanoyapılı maddelerin fiziksel, kimyasal veya yapısal etkileşimlerini, kontrol ve denetimlerini kapsamaktadır. Tanımlanacak olursa nanofotonik; nanomalzemelerde ışık ve elektronik sistemler arasındaki etkileşimleri, nanometre ölçeklerindeki ışığın davranışını incelemekle birlikte optik, elektronik, nanomalzemeler ve nanokütle gibi terimlerle yakından ilişkili bir alandır [7]. Richard P. Feynman' nın buluşu ile başlayan nanoteknolojiyi 15 yıl sonra Japon bilim adamı olan Norioaniguchi ilk kez kullanarak, malzemelerin bir atom veya bir molekül tarafından işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve deformasyonu olarak tanımlamaktadır [12].

Madde ile elektromanyetik dalga etkileşmesini; nanofotonik kristaller ve nanoteknoloji kullanarak kontrol altına almak, incelemek ve sonrasında da karakterize edebilmek çok olağandır. Son yıllarda nanoteknoloji aracı olan optik sensörlerin gelişmesi ve nanofotonik ile birlikte nanomateriyaller, yüksek yüzey-hacim oranı ile ilişkili eşsiz özellikleri sebebiyle önem taşımakta olup [11,75]; tıp, kimya, bilişim ve enerji sektörü, katalizörler, ilaç sanayi, optik materiyaller, sensörler, depolama-transmisyonu da dahil birçok alanda sayısız yeni çağdaş uygulamalara yönelmekte ve plazmonik araştırma alanını genişletmektedir [10,11,75].

Plazmonik, artan ışık-madde etkileşimi [13-17] ile alt kırılma görüntüleme [18,19], entegre fotonik devreler [20,21] ve yüzey performanslarıyla ilgili konuları ele alarak parlayan, özellikle fizik alanında hızla gelişen bir araştırma alanıdır [13-23]. Kısa bir tanımla bir metal ile ışık etkileşimleri üzerine yapılan ve gelişen bir araştırma alanıdır denilebilir. Özellikle plazmonik olan nanoyapılarda etkileşimler bant halindedir ve bu bant iletimi tek bir atoma bağlı olmak yerine atomik çekirdek etrafındaki enerjiye bağlı olduğu görülmektedir. Atomun çekirdeği etrafındaki bu serbest elektronların enerjisi, genellikle metalik yapılardaki pozitif yüklü fotonlara karşı bir salınım yapar ve iletim elektronlarının bu etkileşimli salınımı plazmon olarak adlandırılmaktadır [13]. Aynı zamanda yarı iletken tabanlı elektroniklerin yaklaşımakta olduğu fiziksel limitle yüz yüze gelen plazmonik devreler, fotonların yüksek hız ve geniş bant genişliği avantajlarını korur, ancak ışığın kırınım sınırının neden olduğu boyut kısıtlamasını önlediği için gelecek nanobilgi teknolojisi için umut verici olarak görülmektedir [13]. Metalik nanoyapılardaki plazmon modlarının yönlendirilmesi, sistemin dejenerasyonunu kaldıran ve ortogonal modlar arasındaki etkileşime yol açan yapısal simetri kırılması ile başarılabilmektedir [13,22,23].

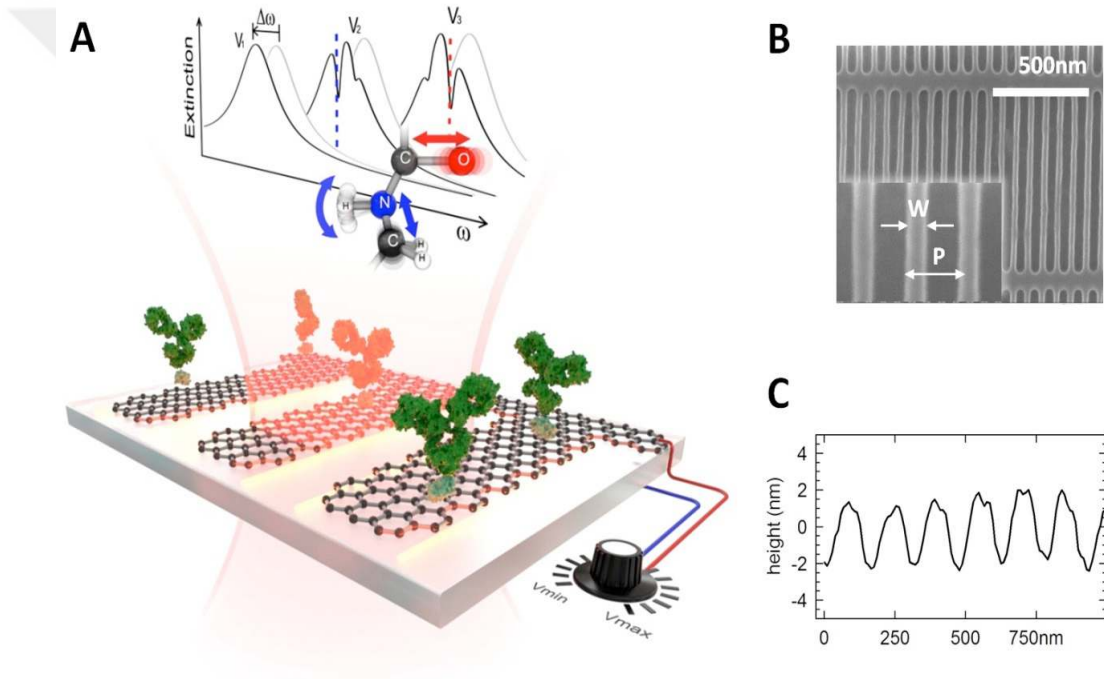
Bir metalin elektromanyetik ışık ile etkileşiminin metal üzerindeki serbest iletken elektronlar tarafından belirlendiği bilinmektedir. Kendi kendine yayılan dalgalar formunu kapsayan elektromanyetik ışıma ile metalik yüzeylerin elektronlarının düzenli salınımı SP olarak adlandırılmaktadır [24]. Bu yüzey plazmonları kolaylıkla üretilebilmekte ve metaller üzerine nanoteknolojik yöntemlerle manipüle edilebilmektedirler [24].

Nanoteknoloji ile oluşturulan nanomalzemeler; genellikle yüzey plazmon rezonansı yoluyla ışığı aktarabilen veya tercihe göre absorblayabilen veya hapsedebilen metal partikülleri içermektedir. İnceleme makaleleri; soy metal nanoyapılar, TiO₂ nanotüpler, metal malzemeler, metal grafin/metal-amit yapıları gibi çok ince metal filmler de dâhil olmak üzere, geniş nanomateryalleri kapsamaktadır. Bu nanoyapılar plazmonik salınım, ışık tutma etkisi, foton elektron kuplajı, foton algılama, foto voltaik süperleştirme ve hiper düzenlemenin zenginleştirilmesi için yararlı olan ayarlanabilir yeni fenomenler sergilemektedir [7].

Basit Drude modeline göre, serbest elektronlar sabit elektrik alanına göre fazdan 180 derece salınırlar ve sonuç olarak çoğu metal, aktivitesi yüksek optik frekanslarda negatif bir dielektrik sabite sahiptir. Ayrıca optik frekanslardaki metalin serbest elektron gazı, ayrı rezonans frekanslarına sahip plazmon polaritonları olarak adlandırılan yüzey ve hacim yük yoğunluğu salınımlarını desteklemektedir [25]. Bir nanomalzemede plazmon yüzey varsa, bu o nanomalzeme için karakteristik özellikleri belirlemede temel kısas olarak görülmektedir. Plazmonik yapılar gelen bir kontrol ederek simetrisine uygun şekilde yönlendirebilirler. Bütün bu tanımlamalar genel olarak toparlanacak olunursa; yüzeydeki yük yoğunluğunu ve salınımını sürdürebilen, rezonans frekanslara ve serbest elektron gazlarına sahip metallere plazmonlar denilmektedir [25].

Özellikle plazmonik NPs elektron yoğunluk dalgalarının üretilmesi, plazmonik devreler, ışık saçan diyotların aktifliği ve biyosensörlerin algılayıcılığı gibi alanlarda sıkça kullanılmaktadır. Literatürde bunlarla ilgili birçok çalışma mevcuttur. Özellikle biyosensörler adına ‘ Grafen ile Kızılötesi Plazmonik Biyosensifikasyon ’ çalışmasında ayarlanabilir grafen ile plazmonik biyosensör yapılmıştır ve kantitatif protein tespiti ile kimyasal spesifik moleküler tanımlama potansiyeli geliştirilerek araştırılmıştır [76]. Deneysel çalışmalarda cihaz; bir silikon substratın 280 nm kalınlığındaki bir doğal silika oksidinde biriktirilen bir CVD grafen tabakasından oluşmaktadır (Şekil 2.1 A). Grafen nanoribbon dizileri elektron ışın litografisi [76,77] ve oksijen plazma aşındırma kullanılarak desenlenmektedir. Kısaca anlatılacak olunursa; bir kızılötesi ışın demiri, grafen nanoribbonları boyunca bir plazmon rezonansını uyarmakta, elektromanyetik alan şerit kenarı üzerinde yoğunlaşıp ve grafen tarafından adsorbe edilen protein molekülleri ile ışık etkileşimini arttırmaktadır.

Protein algılaması, proteinin moleküler titreşim bantlarına tekabül eden daralmalar eşliğinde bir plazmon rezonans spektral kayması tespit edilmiştir. Plazmonik rezonans, elektrostatik olarak protein titreşim bantları üzerinde sürekli olarak süpürülmek üzere ayarlanabilir dikey nanoribonlar, grafen yüzeyini düzgün potansiyelde tutmak için yatay şeritlerle elektriksel olarak birbirine bağlanmaktadır (Şekil 2.1) [76]. Çalışmada nanofabrikasyon ile Grafen nano-şerit dizeler elde edilmiş, CaF_2 içinde nano-algılayıcı olarak üretilen AuNPs bu grafen dizelere püskürtülmüştür. Au-Grafen üzerine proteinler inkübe edilerek IR ile kızılötesi spektroskopi ölçümleri alınmıştır. Bütün bu çalışmalar ayarlanabilir plazmonik yüzeyin avantajlarını göz önüne sermiştir [76].



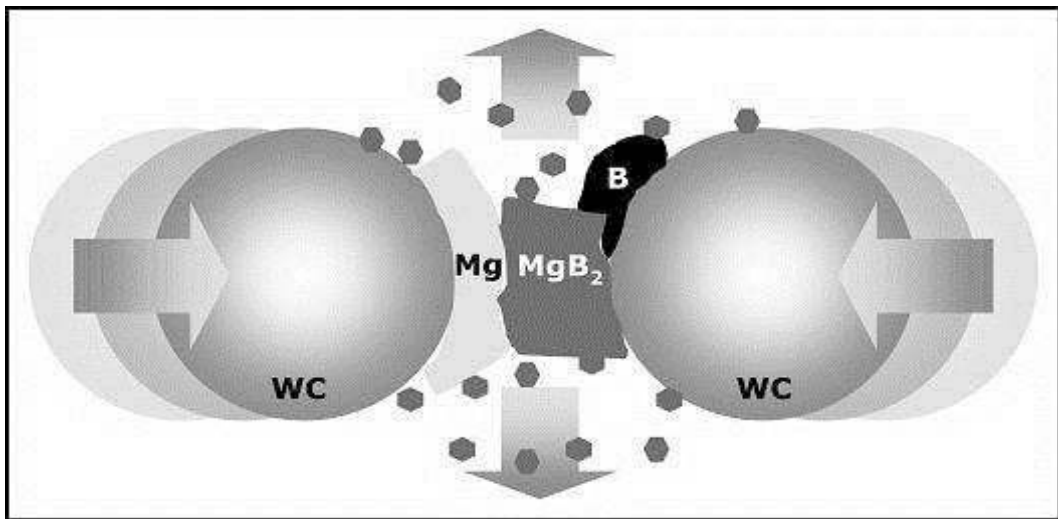
Şekil 2.1 Ayarlanabilir grafen orta IR biyosensör: (A) Grafen biyosensörünün kavramsal görüşü. (B) Bir grafen nanoribon dizisinin taranan elektron mikroskop görüntüsü (genişlik $W=30\text{nm}$, periyot $P=80\text{nm}$). (C) Grafen nanoribon dizisinin atomik kuvvet mikroskop kesiti [76].

2.1.1 Plazmonik Nanomalzemelerin Fabrikasyonu

Tespit ve tekniklerin geliştirilmesi ile birlikte optik sensörlerde plazmonik nanomalzemelerin kabul edilmesi ve birçok alanda yaygın olarak kullanılması, plazmonik nanomalzemelerin sentezlenip, hazırlama yöntemlerinin genişletmiştir. Tanımlanmış ve stabil metal NPs'in küçük boyutlu dağılımı ile kontrollü ve tekrarlanabilir sentezi, bir dizi uygulama için oldukça önemlidir [50, 78-81]. Küçük boyutlu (<5 nm) metal NPs kinetik olarak sabittir ve yığılma (aglomerasyon) yoluyla daha büyük metal partiküllerini termodinamik olarak birleştirilebilir. Agregasyona olan bu eğilim yüksek yüzey enerjisine ve metal NP'nin geniş yüzey alanına bağlıdır [50,82]. Sonuç olarak çoğu metal, optik frekanslarda negatif bir dielektrik sabite sahiptir ve bu da örneğin; çok yüksek bir reflektiviteye sahip olması demektir [25]. Ayrıca, optik frekanslarda, metalin serbest elektron gazı, plazmon polaritonları veya farklı rezonans frekanslarına sahip plazmanlar adı verilen yüzey ve hacim yük yoğunluğu salınımlarını sürdürebilir. Buna bağlı olarak; plazmon varlığı, metal nano yapıların ışıkla etkileşimi için karakteristiktir [25]. Au, Ag, ve Cu gibi metal NPs, bilim ve endüstrinin çeşitli alanlarında teknolojik uygulamalar için, özellikle yüksek etkinliklerine bağlı olarak kullanılmaktadır [50]. Kullanım alanlarının ve uygulamalarının artması; nanomateryallerin, çevre ile etkileşimlerinin önemli ölçüde artmasına sebebiyet vermektedir. NPs'in yüzey hacim oranı, elektronik yapı, ara yüzey reaktivitesi gibi belirgin derecede farklı fizikokimyasal özelliklerinin son derece farklı çevresel davranışlara ve etkilere sebep olabileceği düşünülmektedir [11,83].

Metal NPs büyük metal nanomalzemelerin reçinesi gibidir ve daha kararlıdır. Bu kararlılık parçacığın yüksek yüzey enerjisinden kaynaklanmaktadır ve nano malzemelerin sentezi-hazırlanması yani fabrikasyonu bu yüzey enerjisini esas alarak çeşitli yöntemlere ayrılmıştır. Nanofabrikasyon işlemleri iki iyi tanımlanmış yaklaşıma ayrılabilir. Birincisi (top down ↓) yukarıdan aşağıya ikincisi ise (bottom-up ↑) aşağıdan yukarıyadır [26]. Birinci yaklaşım olan yukarıdan-aşağıya (top down ↓) nanomalzemelerin fabrikasyonunda standart yöntemleri kullanarak nanomalzemeler hazırlamaktadır. Genel olarak büyük moleküllerin ilkel yöntemlerle parçalanarak nanoboyuta indirgenmesidir.

Bu yaklaşım ilk olarak 1959 da ünlü Amerikan Fizik Derneği dersinde Feynman tarafından önerilmiştir. Tanımının doğru olduğu değerler dizisi genel olarak yukarıdan aşağıya yaklaşımda, maddenin toplu bir parçasından başlayıp, daha sonra kademeli olarak çıkarılarak nanometre boyutunda rejimde nesneler oluşturulması gerektiğini belirtir ve foto litografi, elektron ışın litografi, iyon ve plazma gravürlüme gibi iyi bilindik teknikler, bu yaklaşım tarzına aittir [26]. Bu temel başlıkların altında iyon demeti teknolojisi (FBI) ve lazerli fotolitografi göze çarpan en karakteristik nanomalzeme hazırlama yöntemleridir. İyon demeti teknolojisi ile küçücük bir alan üzerinde işlem yapılır yani küçük lokalize imalat alanı olan bir tekniktir. Bu özelliğinden dolayı yüksek harcamalı nanofabrikasyon tekniklerindendir. Lazerli litografi ile ise iyon demeti teknolojisinin aksine geniş alanda çalışma imkânı sağlayan ve maliyet hareketliliği sağlayan bir tekniktir. Bu yöntem ile hedeflenen yapıların optik özellikleri hesaplanarak elektromanyetik simülasyonlar ile optimize edilir [27,28]. Yukardan aşağı nonomalzeme hazırlama yaklaşımında yapılan iş şekli belli olmayan bir taş parçasından belirli şekilde bir heykel yapmaya benzetilebilir. Bütün parçayı aşındırma işlevidir. Bu yaklaşımdaki yöntemler yüksek enerjili bilyeli öğütme, mekano-kimyasal işlemler, dağlama, elektro patlatma, sonikasyon, püskürtme ve lazer ablasyonu, litografi (baskı), kimyasal, ısı ve doğal yöntemleridir [28,84,85]. Aşındırmalar kimyasal yöntemler veya mekaniksel yöntemlerle yapılabilir. Mekaniksel yöntemlerde genellikle ufalama işlemi yapılır. Ufalanen materyalin partikülleri arasındaki çarpışma sonucu açığa çıkan enerji temeline dayanır. Katı materyal kuvvetli iki öğütücü arasında ufalanmaktadır (Şekil 2.2) [28,86-88].



Şekil 2.2 Mekanik aşındırma ile partiküllerin küçültülmesi [87].

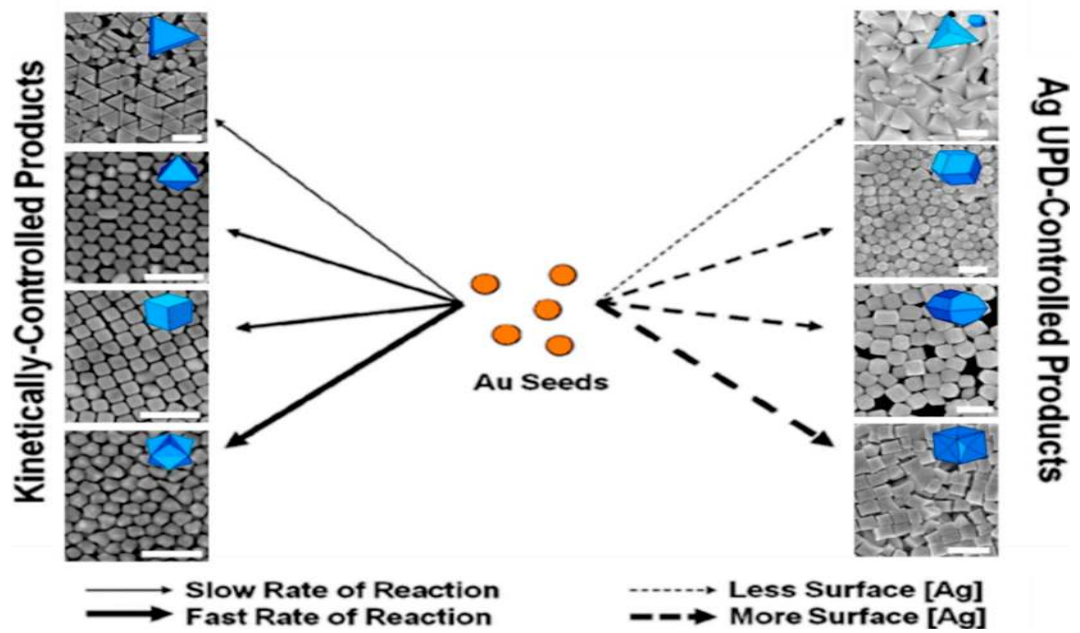
Şekil 2.2 de görüldüğü gibi partiküller iki çarpışan bilye arasında bırakılmaktadır. Öğütücü ortamda yoğun toz bulutu, bilyeler ve toz partikülleri bulunmaktadır. Tozların bilyeler arasında sıkışmasında ilk aşama yeniden düzenlenme ve yığın oluşturmaktır. partiküllerin birinden diğerine doğru en az deformasyon ve kırılma ile kaymasıyla ince ve düzensiz partiküller oluşmaktadır. Sıkışmanın ikinci aşamasında ise partiküllerin elastik ve plastik deformasyona uğraması söz konusudur. Bu aşamada metalik sistemlerde soğuk kaynama görülmektedir. Üçüncü aşamada ise partiküllerin daha fazla deformasyona uğraması ya da parçalara ayrılmasıyla kırılmalar gözlenmektedir [28,86,89]. Öğütme işlemi sonucunda meydana gelen tozlardan, çeşitli nanoboyuttaki malzemeler oluşmaktadır. [28].

Genel yukardan aşağı üretim tekniklerinden biri de nanolitografidir ki bu proseste, gerekli materyal bir maskeyle korunur ve maruz kalan materyal kazınarak çıkarılmaktadır. Sonrasında nihai ürünlerdeki özellikler için gerekli olan çözünürlük seviyesine bağlı olarak, temel materyalin aşındırılması, asit kullanarak veya mekanik olarak ultraviyole ışını ve x ışınları veya elektron ışınları kullanarak kimyasal olarak yapılmaktadır [26]. Bilgisayar çipleri üretiminde uygulanan yöntem bu tekniktir. Yukarıdan aşağı nanomalzeme hazırlama yöntemleri pahalı, yavaş ve fazla zaman alması gibi etkenlerden dolayı çok fazla tercih edilmemektedir. İkinci yaklaşım olan aşağıdan yukarıya nanomalzemelerin hazırlanması yöntemlerinde küçük partiküllerden başlayarak büyük malzeme üretme esas alınmaktadır.

Aşağıdan yukarı (bottom-up ↑) nanomalzeme sentezleme yöntemleri; kendiliğinden düzenlenebilir, zamanlanabilir ve ucuz olduğundan dolayı yukardan aşağı yaklaşımlarından daha çok tercih edilmektedir [27] Benzetme yapılacak olursa bu teknik küçük tuğlalarla ev yapmaya benzetilebilir. Tıpkı bir ev inşa eder gibi en alttan başlayarak atomları ve moleküller birer birer yerleştirilerek istenilen nanoyapı oluşturulmaktadır. Ancak bu teknik biraz zaman alıcı olduğundan atomların gerekli fizik yasalarını uygulayarak kendi kendilerini düzenleyebilecekleri teknikler ortaya çıkmaktadır.

Nanoboyutlu çöktürleri elde etmek için birkaç yol vardır bunlar: ‘1. Serbest enerji diyagramları tarafından yönlendirilen kontrollü faz dönüşümleri ile, 2. Katı hal difüzyonunu kontrol ederek ve bileşik bir yol izleyerek (örneğin iki farklı malzemeyi mekaniksel karıştırarak), 3. Malzemelerin dâhili oksidasyonunun istifade edilmesi veya kaplamaların püskürtmenin ince film çökmesinin kullanılması ile’ şeklinde yaklaşımlar bulunmaktadır [26]. Bununla birlikte, istenen boyut ve şekil özelliklerine sahip plazmonik nanokristallerin sentezi için iyi tanımlanmış stratejilerin ortaya çıkması, onları yüzey plazmon tabanlı algılama uygulamaları için çekici hale gelmektedir [27,90,91].

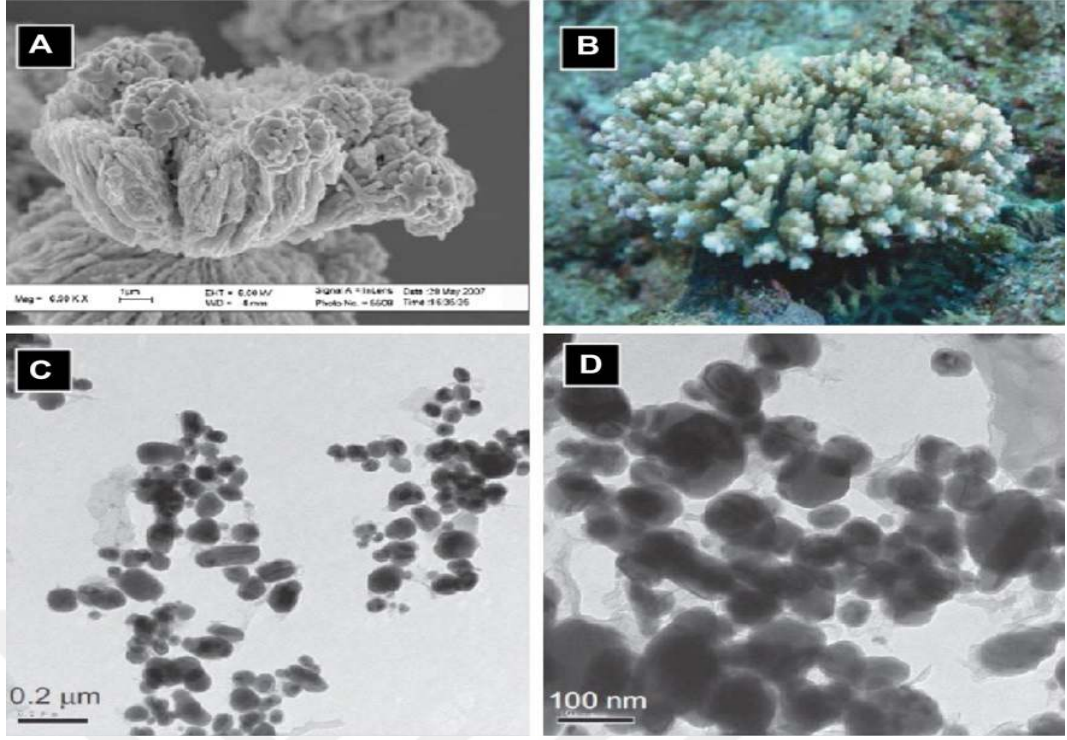
Literatür de aşağıdan yukarı nanomalzeme sentezleme ve sentezlenen malzemelerin kullanımlarıyla ilgili birçok çalışma yer almaktadır. Örneğin geniş bir yelpazede şekil ve ebatlarda plazmonik nanoyapıların geniş ölçekli sentezine imkân tanıyan aşağıdan yukarıya kimyasal prosedürler sentez sonrasında, bu nanoyapılara daha sonra, biyolojik olarak tanımaya izin veren, kirlenme önleyici bir yüzey ile birlikte uygun fonksiyonel moleküller ile modifiye edilebilir (Şekil 2.3) [27,90-92].



Şekil 2.3 NPs'in şekli basitçe reaksiyon oranını değiştirerek veya Ag konsantrasyonunu değiştirerek kontrol edilebilen, Ag yardımcı, tohum aracılı Au NPs sentezinde şekil kontrolü için genel kurallar. Ölçek çubukları 200 nm dir [92].

Tipik bir aşağıdan yukarı metalik nanomalzeme hazırlama da metal parçalarının kendi kendine bir araya gelmesi ile tabaka oluşumu esas alınmaktadır. Monomerlerin birleşerek polimerik yapı oluşturması gibi düşünülebilir. Kendiliğinden bir araya gelen moleküllerde birleştirme işlemi harici bir eylem gerektirmeksizin düzenlemenin ve yapılanmanın elde edildiği, farklı boyutlarda ve özelliklerde çok özel materyal oluşturulabileceği serüveni geniş yelpazeye sahip olan bir süreçtir denilebilir [27,28] . Sıpesifik olduğu için kendiliğinden bir araya gelmiş materyaller son yıllarda özellikle nanoteknoloji alanında cazibe kazanmaktadır. İşlem doğal bir sürece dayandığı için oluşabilecek zorluk kalkanları kendiliğinden aşılabilmektedir. Tam bir aşağıdan yukarıya kontrol genellikle ardışık olduğundan ve proto tipleme için uygulanabilir olabileceğinden, 3 boyutlu yapılar için ciddi eksikliklere sahip olduğu ve buna bağlı olarak bir hız faktörüne dayandığı da düşünülmektedir [29,93]. Temel "aşağıdan-yukarı" tekniklerinden biride metallerin, alaşımların ve oksitlerin NPs'in sulu veya organik solüsyonlarla hazırlandığı kimyasal çöktürmedir [26,28].

Plazmonik nanomateriyalleri üretmek için kullanılan ve bir yaş kimya yöntemi olan kimyasal çöktürme-indirgenme yönteminde başlangıç malzemeleri bir çözeltide kolloidal halde sentezlenir. Sonrasında bir indirgeyici stabilizör çözelti ile elektrokimyasal olarak indirgenir ve toz ya da kaplama oluşturacak şekilde çöktürüldükten sonra özel yöntemlerle bir araya getirilmesi sağlanmaktadır [26,28,94,95]. Bu işlemde kullanılan indirgeyici çözeltinin çöktürme işlemi için sentezlenen çözeltiye aktarılma süresi, indirgeyici çözeltinin kimyasal yapısına bağlı olarak seçilmesi (hidrür, hidrazin, sitrat, alkol amin gibi özelliklerdeki çözeltiler) sentezlenen nanomalzemenin ölçütlerinde spesifiklik kazandırır [26,28]. Genellikle, CuNPs, AuNPs, AgNPs materyaller spesifik bir kimyasal indirgeyici ajan ile çöktürme yöntemiyle sentezlenebilmektedir [50]. Yapılan bir araştırmaya göre öncül olarak metal organik koordinasyon polimerizasyonu (MOCP') uygulamalarından birinde, tek uçlu kapalı bir yatay boru fırınında (OCTF) $[Cu_3(BTC)_2]$ metal-organik çerçevelerin (MOF) kalsinasyonu, Cu NPs kümelerinden oluşan yüzey serpiştirilmiş koronaloid mikro yapıların oluşumuna neden olmuştur. $[Cu_3(BTC)_2]$ metal-organik çerçevelerin (MOF) öncülünün termolizinden Cu nano ve mikro yapılarının oluşum süreci dekompozisyon, indirgeme, nükleasyon ve büyümeyi içerir ki sonuç olarak, ayrışan Cu, indirgeyici ortamda simetrik koronaloid süper yapılar oluşturmaktadır (Şekil 2.4) [96].



Şekil 2.4 OCTF' de Cu-BTC MOF' nin 500 ° C'de 10 saat süreyle termal olarak parçalanmasıyla sentezlenen Cu süper yapılarının yüksek büyütme FE-SEM görüntüsü ve (B) karşılaştırma olarak bir tür mercan fotoğrafı (C ve D) Sentezlenen Cu üstyapılarının yüzeyi üzerinde oluşan CuNPs TEM görüntüleri [96].

Kolloidlerin kendiliğinden bir araya getirilmesi, nanoyapıların imal edilmesini sağlayan yukarıdan aşağıya işleme yönteminin bir alternatifidir. Kendiliğinden bir araya getirilmiş metal-dielektrik küreler kümelerinin nanofotonik yapıların temelini oluşturduğunu göstermektedir ve kalıpların sayısını ve konumunu sıkı paketlenmiş kümeler halinde ayarlayarak, güçlü manyetik ve benzeri rezonans sergileyen plazmon modları ortaya çıkmaktadır [31,32]. Elde edilen küçük boyutta bir metal NPs termodinamik açıdan büyük bir nanomateriyallerden kinetik olarak daha kararlıdır. Hazırlanan bir metal filmin kararlılığı ve filmle etkileşecek çalışma, araştırma yapılacak maddenin metal film ile etkileşimi metalin plazmonik özelliğine bağlıdır. Bu plazmonik özelliğin ayrıntılarıyla saptanması için çeşitli spektroskopik teknikler ve uygulama alanları mevcuttur.

2.1.2 Plazmonik Nanomalzemelerin Özellikleri

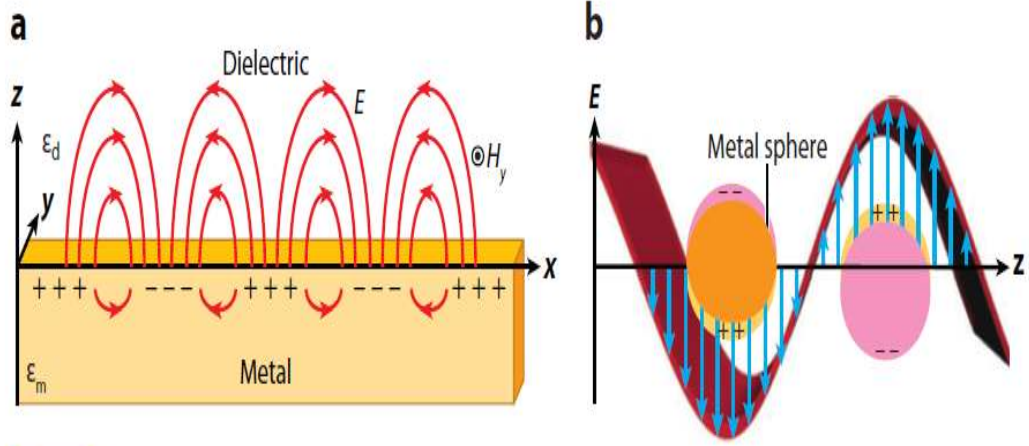
Metalik bir nanomateryal tasarlanırken o metalin plazmonik özelliklerinin yani elektromanyetik özelliklerinin en iyi şekilde saptanması gerekmektedir. Işığın belirli birkaç metalle (Au, Ag, Cu) etkileşiminde metal üzerindeki elektronlarda bir salınım meydana getirdiği ve bunun yüzey plazmonu olarak tanımlandığına deyinmiştik. SP olarak adlandırılan bu kolektif salınımlar, elektron radyasyonunu alt kırınım hacimlerinde birleştirmek ve sınırlamak için şık bir yol sağlar akabinde metalin ve çevredeki malzemenin dielektrik özellikleri, plazmonik yapıların optik özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Sonuç olarak metalik nanoyapılı plazmonik metallerde, bu rezonansların frekansı ve kuvveti; metalik nanoyapının boyutuna ve şekline bağlıdır [27].

Plazmonik ince yüzeyler (~ 50 nm) metalik filmlerle desteklenen serbest yüzey elektronlarının toplu yoğunluklarına ve salınımlarına dayanan yüzey plazmonlarına dayanmaktadır [33]. Başka bir söyleyişle bir metal yüzey üzerindeki bir elektromanyetik dalganın derinliği sınırlıdır (Ag ve Au için < 50 nm), sadece yüzey elektronlarının neden olduğu plazma önemlidir [36]. Yüzey plazmonlarının materyalin karakteristik özelliklerini verdiğinden dolayı uygulama alanları ve karakterizasyonları önemlidir.

Yüzey plazmonlarını iki bölümde inceleyecek olursak [44-47]; metal bir nanomateryalin bütün araştırmacılar tarafından ilgisini çeken spesifik yüzey plazmon özelliği; metalin yalıtkan yüzeyindeki yani dielektrik ara yüzeyindeki elektronlarının ışık ile etkileşimine yani SPP ve LSPR bağlıdır. Elektrik alanı, serbest elektronların metal partiküllerinden belli yönde hareket etmesine ve elektrik alanındaki değişikliğe bağlı olarak yön değiştiren bir dipol oluşturmaya neden olmaktadır. Dipol plazmonun frekansı gelen ışık ile yaklaşık olarak aynı olduğu zaman, bir rezonans durumuna ulaşılır ve girişimin plazmon özelliği için en kuvvetli sinyal elde edilir ki böyle bir durum, bir metal NPs için LSPR ve metal filimler için SPR olarak tanımlanmaktadır [33,37].

Başka bir tanımla; nanoboyutlu ince metal filmlerde olduğu gibi, üzerine gelen ışığın dalga boyundan önemli ölçüde daha küçük olan metal nanoyapılar, ışığın titreşen elektrik alanına tepki olarak serbest yüzey elektronlarının bir SPR'sini veya kollektif salınımını gösterebilir. SPR'ler NP gibi nano ölçekli 3D nesnelerde heyecanlandığında, SPR'ler nanoboyutlu cisimler tarafından sınırlandırılır ve buna LSPR denilmektedir [33]. Nanoboyutlu cisimlerin LSPR'leri, NP'lerin boyutunu, şeklini ve kompozisyonunu değiştirerek ayarlanabilmektedir. Bu durum biyolojik numunelerde algılama için önemli bir avantajdır [33-35]. SPR algılama mekanizması filminin temelini, SPR'nin ortamın doğrudan temas ettiği ortamın kırılma indisine (RI) karşı oldukça duyarlı olmasıdır.[33]. SPP, yalnızca tek bir ara yüz gerektiren bir dalga kılavuzu modu olarak tanıtılır ve nanoyapıların SPP'nu; dalga boyunu ve grup hızını azaltmak, böylece arttırılmış alan yoğunlukları ve aşırı dalga boyu altında optik sızdırmazlığı sağlamak için kullanılabileceğini gösterilmektedir [38]. Film tabanlı SPR çalışmaları avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Özellikle Kretschmann yapılandırması için avantajı, algılama platformunun optik yolunun, algılayıcı yüzeyinin üstünde akış hücrelerinin kullanılmasını kolaylaştıran sensör yüzeyinin arkasında olmasıdır. Dezavantajı, prizmanın kompakt, minyatür algılama sistemlerine dahil edilmesi için geniş ve zor bir optik olabilmesidir [33]. Yüzey plazmonları, bir metal ile dielektrik arasında yüzeyi elektromanyetik radyasyona tabi tuttuğunda, metal yüzeyin elektron mikroskobu ile titreşimden arınması anlamına gelmektedir [41-43]. NPs soyma ve saçılım spektrumlarının şekli ve özellikle pik dalga boyu λ_{max} , NPs boyutu, şekli, yönlendirilmesi ve yerel dielektrik ortamına bağlıdır [35,97,98].

Atomların ayrı ayrı enerji seviyeleri absorpsiyon spektrumları buna karşılık keskin bireysel çizgilere sahiptir ve yoğun maddenin bu ayrı seviyelerinin bantlara karıştığı bilinen bir özelliğidir ki bir yasak bölgenin (bant aralığı) ortaya çıkması, bir metal veya dielektrik olup olmadığını belirlemektedir [40]. Bu kolektif elektron salınımları yani SPP'ler, metal bölge ile karşılaştırıldığında dielektrik bölgede uzanan amplitüdler ile düzlemsel metal filmler üzerinde yayılım yapan dalgalar halinde bulunmaktadır (Şekil 2.5 a) [37]. SPP'lerin yayılma mesafesi esas olarak metal filmin kalınlığına ve yüzey pürüzlülüğüne bağlıdır. Metal partiküller (çap olarak < 250 nm) aynı zamanda partikül yüzeyinin 10 nm'de sınırlanan plazmon rezonansları ile, genellikle bir nokta veya uçta ışıkla güçlü bir şekilde etkileşime girer; bu rezonans optik alanlara LSP'ler denilmektedir (Şekil 2.5 b) [37].



Şekil 2.5 Farklı yüzey plazmon çeşitleri: (A) metal-dielektrik arayüzünde yüzey plazmon polaritonları ve (B) serbest-alan ışıyla uyarılan bir metal NP üzerindeki lokalize yüzey plazmonları.[37].

Yapılan birçok çalışmada metal NPs sentezlendikten sonra film haline getirilir. Film tabanlı SPR çalışmalarının bu gereklilikleri avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Özellikle Kretschmann yapılandırması için avantajı, algılama platformunun optik yolunun, algılayıcı yüzeyinin üstünde akış hücrelerinin kullanılmasını kolaylaştıran sensör yüzeyinin arkasında tamamen bulunduğu olmasıdır. Ancak dezavantajı, prizmanın kompakt, minyatür algılama sistemlerine dâhil edilmesi için geniş ve zor bir optik olabilmesidir [33]. Özellikle Ag ve Au için olan plazmonik NPs'e potansiyel uygulamaları açısından büyük ilgi duyulmaktadır [36,50]. Tüm metaller arasında en fazla Ag'nin kullanılmasının bir sebebi de Ag'nin saçılma kesitinin diğerlerinden yüksek olmasıdır. Ve bunu sıralamada Au sonrasında da Cu takip etmektedir.

Cu gibi bazı plazmonik malzemeler, LSPR'yi kuvvetle nemiendiren bir emici oksit tabakasına sahiptir; dar bir rezonans çizgi genişliğini geri yüklemek için bu tabaka kaldırılmalıdır ki bunun için Cu, oksit tabakası buzlu asetik asit kullanılarak soyulabilir ayrıca Alüminyum gibi diğer malzemeler, potansiyel olarak kırılma indisi hassasiyetinde avantajlar sunar, farklı yüzey kimyasal reaksiyonları ve rezonansı birçok organik molekülün ışığı emdiği morötesi içine sokmaktadır [35,99].

Au, Au'nın mükemmel kimyasal kararlılığı nedeniyle bireysel plazmon sensörlerinin yapımı için birincil malzeme seçimidir ve Ag, Au'dan daha iyi yüzey plazmon karakteristikleri sergilemekle birlikte, kolayca oksidasyona yatkındır ve bu nedenle algılama için uygulamalarını sınırlamaktadır [27,100]. Ag ve Au en çok kullanılan malzemeler olmasına rağmen, LSPR teorik olarak büyük bir negatif gerçek dielektrik sabiti ve küçük sanal dielektrik sabiti olan herhangi bir metal, alaşım veya yarı iletkeninde mümkündür [35].

NPs üzerindeki ışık olayı, içindeki iletken elektronları, NPs'in boyut, şekil ve bileşimine bağlı bir rezonans frekansla birlikte titreşim göstermeye zorlar bu LSPR modlarının bir sonucu olarak, NPs ışığı çok yoğun bir şekilde emer ve saçar; tek NPs karanlık alan (optik saçılma) mikroskopisi kullanılarak göz tarafından kolaylıkla gözlemlenir [35]. Metal partiküllerin LSPR'ı statik yaklaşımı kullanılarak analiz edilir ve buna bağlı olarak, yüzey plazmon rezonans algılama, yüzey arttırılmış Raman spektroskopisi, gelişmiş floresans, doğrusal olmayan optik, yakın alan görüntüleme ve dalga boyu altı litografi ve optik yakalama ve manipülasyon gibi yüzey plazmon nanofotonik uygulamaları vurgulanmaktadır [35,36].

2.2 Metalik ve Bimetalik Nanomateriyaller

Plazmonik NP'lerin rezonans özellikleri, özellikle zirve dalga boyu, partikül bileşimi, boyutu, şekli ve yerel dielektrik ortam gibi birçok faktöre bağlı olduğu söylenebilir. Son on yılda, metal NPs ve nanomalzemeler, son derece küçük boyutları ve geniş bir endüstriyel [101-104], bilgi depolama alanı potansiyeli [105,106] yararlılığı nedeniyle geniş bir şekilde elektronik uygulamalarda [107,108] araştırılmaktadır [101-108].

Metal elementin başka bir metal veya ametal ile homojen olarak karışımını alaşım olarak tanımlarken, iki metalin homojen karışımına bimetalik yapı diyebiliriz. Bimetalik materyaller için iki ucu metal ile ilişkilendirilmiş bir sınıftır. Bimetalik NPs mono metaliklerle karşılaştırıldığında sadece boyut etkisi nedeniyle değil aynı zamanda farklı metallerin kombinasyonunun bir sonucu olarak gözlenen özelliklerin modifikasyonu nedeniyle büyük önem taşımaktadır [109-113]. Bimetalik nanoalaşımlar alkol oksidasyonları ve reform reaksiyonları nedeniyle çok önemli nanomateriyallerdir.

Zaten güçlü olan bir metal yansıma yüzeyine başka bir metal ilave edilmiş olması aktivite katsayısını ve elektron salınımlarının gücünü arttırmakla beraber seçicilik özelliği katmaktadır. Plazmonik metalik NPs, katalizleme, algılama ve ısıya duyarlı algılama (foto terapi) gibi birçok alanda potansiyel uygulama yönleriyle benzersiz özellikler göstermektedir. Plazmonik NPs'in vermiş olduğu sinyal yanıtları özellikle kullanılan soy metallerin ve bimetalik kristallerin şekline, büyüklüğüne, kombinasyonuna ve çerçeveye alındığı ortamın enerjisine bağlıdır [101,109].

Birçok durumda, sinerjik etki nedeniyle spesifik fiziksel ve kimyasal özelliklerinde büyük bir gelişme karıştırma desenine dayanarak, metalik NPs üç ana gruba ayrılabilir: Çekirdek-kabuk yapıları, hetero yapılar ve metaller arası veya alaşımlı yapılar şeklinde sınıflandırılırlar [101,114-117]. Genellikle bimetalik nanomateriyaller Au ve Ag gibi dielektrik özellikleri yüksek olan kolloidal parçaların şeritleşmesiyle oluşmuş yapılarla üst katman gibi kaplanarak metallerin ışıkla etkileşimine dayalı toplu elektronik tepkisini güçlendirirler. Bimetalik nanoyapıların dielektrik etki ile ışığa karşı vermiş olduğu plazmonik cevap, altta kalan metal ile üstteki metalin çekirdek kabuk misali arasındaki boşluğa bağlıdır ve bu biyolojik olarak tanımlanan hibridizasyon gibi düşünülebilir. Birbiriyle bağlantılı olan ama arasında boşluk bulunan iki metalin üstteki katmanının kalınlığı azaldıkça plazmon rezonans salınımları daha kuvvetli ölçüde ölçülebilir. Metal materyallerinin spesifik özellikleri sıvı hallerinden katılaşmaya geçtikleri aralıkta belirlenmektedir. Sıvı haldeki bir metalin amorf tanecikleri sürekli hareket halinde olduğundan dielektrik enerjileri yüksektir. Katılaşma başladığı anda hareket eden atomlar moleküller yapıya geçmeye başlar ve ısının zamanla metalik yapı içinden uzaklaşmasıyla materyalin enerjisinde düşme başlar. Isının uzaklaşması ile birlikte sıvı veya kolloidal haldeki metalde kristalleşmeler yani çekirdekler oluşmaya başlar [72-74, 109].

Oluşan çekirdeklerin üzerine yeniden kristaller oluşması ile katman katman kabuklar oluşarak çekirdek-kristal gibi bölümlerle metal sıvısı enerji kaybederek katılaşmış olur. Burada metalin yapısını tanımlayan ilk yapı 'birincil yapı' oluşur. Bu yapıda ilk çekirdeklerin oluşmasından sonra soğuma ve katılaşma ilk etaba göre daha hızlı gerçekleşir.

Sonrasında oluşan ve soğuyan metal dövülme öğütülme işlemleri ile ikincil yapısını oluşturur. Burada enerji kaybı ilk etaptaki kadar hızlı ve çok değildir. Bir başka deyişle bir metal türü bir iç çekirdek oluşturmak üzere önce indirgenirse; çekirdek yapıları oluşturulur ve başka bir metal türü çekirdek etrafında kabuk haline getirilerek büyütülür bir kabuk oluşturur [63,101,109]. Hetero yapı NP'lerde, büyüme süreci boyunca karışık bir ara yüz paylaşımı ile iki tür metal atomunun bireysel çekirdeklenme ve büyümesi meydana gelir [101].

Alaşım NPs, atom seviyesinde iki metalin homojenize karışımı ile oluşur ve metal-metal bağlarının oluşması, çekirdek kabuk oluşumundaki enerji fark saf metalinden daha farklıdır. Ag-Au bimetalik NP'leri sentezlemek için çeşitli yöntemler önerilmiştir; kimyasal-indirgeyici indirgeme, çekirdekli büyüme, lazerle indüklenen ablatiyon ve sıvı alaşımlama ve fotokimyasal strateji gibi bu yöntemler çoğunlukla NP'leri kolloidal bir solüsyon şeklinde üretirken birçok plazmonik ve katalitik uygulamalar bir substrat üzerinde NP dizileri gerektirir. Bu tür diziler, kendiliğinden birleştirme veya litografi tabanlı nanopatternasyona dayalı elektrokimyasal işlemlerle imal edilebilir [101].

Raman Spektroskopisi ve Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Saçılması

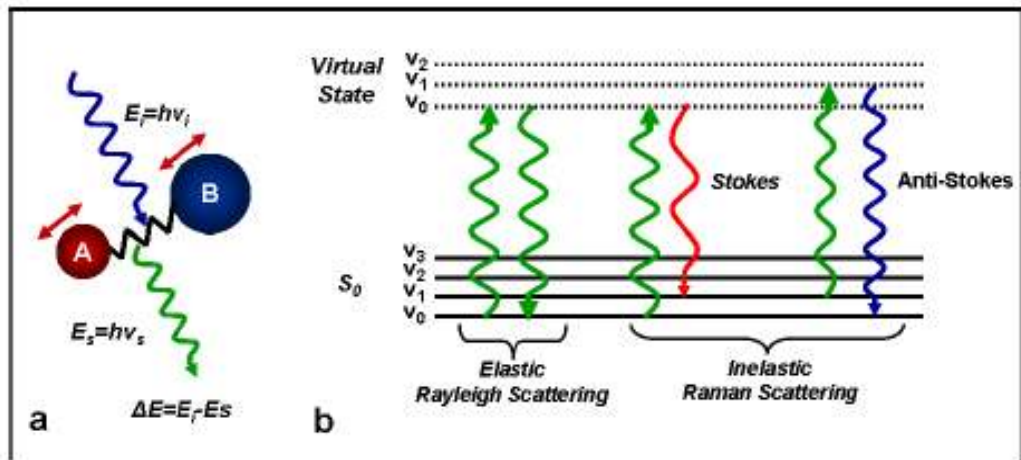
Ortaya atılan teoriler YZRS faktörlerinin hesaplanmasında kimyasal etkinin ve LSPR etkisinin katkısını zirveye çıkarırken, yakın zamandaki birkaç çalışma uyarım frekansının LSPR etkisinin oluşturduğu frekanstan daha yüksek ve kayma gösteren piklerin frekansından daha düşük olduğu durumları ortaya koysa da en yüksek YZRS faktörünün LSPR olduğunu kanıtlamıştır. Optimize edilmiş olan YZRS için en ideal durumun, LSPR dalga boylarının uyarılmış dalga boyu ile çakıştığı zaman olduğunu gösterilir ve Raman Spektroskopisinin ilgisiz zirvesini değiştirerek yeni bir boyut kazandırmaktadır [118-120]. Metalik nanoyapılara adsorbe edilen moleküllerin Raman saçılma verimliliğinde büyük artış göstertmesi YZRS ortaya çıkarmakta ve analitik kimyada çeşitli uygulamalar için çekici olmakla beraber birçok bilim dalında öncelikli kullanılmaktadır.

Spektroskopinin ışık-madde etkileşimi olarak tanımlanmasına esasen genel anlamda bakıldığında Raman Spektroskopisinin ve nanoteknolojinin birleşmesi ile ortaya çıkmış olan YZRS temeli; ilk olarak 1928 yılında Chandrasekhara Venkata Raman ve K. S. Krishnantarafından milyonlarca ışığın arasındaki bir ışığın esnek olmayan saçılmasının anlaşılmıştır [62,63, 121]. Keşfin sonunda geriye kalanlar ise elastik olarak yansıyan Rayleigh saçılması olarak tanımlanmıştır [64-68,121]. Daha öncelerde fizik bilim adamı A. Smekal tarafından önerilmiş olsa da tam anlamıyla kanıtlanamayan Raman efsanesi; 1921 deki sıradan bir Avrupa seyahatinde olan C.V. Raman deniz üzerinde yansıyan güzel mavi ışınları izlemiş ve bu doğa olayları Hindistan'a döndüğünde devasal bir bilimsel yaklaşımın önünü açmıştır. Deniz üzerinde yansıyan güneş ışığını tek bir renkli ışıkla filtrelemiş ve oluşan tek renkli yeni ışığı engellemek için bir pervaza uygulamış sonrada dağılabilen ışık demeti elde etmek için numunesini ışınlamıştır. Bir doğa olayının yansımından esinlenen ve araştırılan fotonların elastik olan ve olmayan saçılmasının araştırıldığı bu serüven 1930 yılında C.V. Raman'a Nobel Bilim Ödülü kazandırmıştır. Renklendirilmiş cam serüveni olarak bilinen sıfırdan hazırlanmış olan Au NPs'in, yoğun kırmızımsı rengi ile partiküllerin büyüklüğü arasındaki ilişki Michael Faraday tarafından bilimsel olarak açıklanıp tanımlanmıştır [69-71,121,122]. Tanımlanacak olunursa Raman Spektroskopisi; elektromanyetik dalga ile ışığın tekrarlanarak dağıldığı ve moleküllerin kristallerinin titreşimsel modlarının tespit edildiği madde arasındaki karmaşık titreşimlerin etkileşiminin ayrıntılı incelenmesidir [122,124].

Raman spektroskopisinin pürüzlü-pürüzsüz metalik nanoyüzeyler kullanılarak daha evrensel çapta uygulanmasının asıl anahtarları; analitik amaçlar için kontrollü ileri yöntemlerin geliştirilmesi, yüzeylerin yapısının geliştirilmesi, sinyallerin güçlendirilmesi için daha faydalı korelasyonlar sağlayabilmesi ve en önemlisi toksitlerin daha iyi tespit edilmesine karşı hassasiyeti arttırıcı nanoyapılı metal substratların geliştirilmesidir [121,124].

YZRS, Raman saçılımını iyileştirmek için madeni para metalleri olarak bilinen (Ag, Au, Cu) özel substratların kullanıldığı bir tekniktir. Etkileşime girmesi istenen moleküller, gelen tek bir ışığın elektromanyetik dalgalarının etkisi altında metal yüzeylere adsorbe edildiğinde, etkileşime girmesi istenen moleküller metal yüzeyden üretilen güçlü bir yüzey plazmasından etkilenirler.

Sonuç olarak yüzey plazması, hem gelen ışığı hem de etkileşime girmesi istenen moleküllerin Raman saçılımını artıran ve dahası yüksek Raman saçılımına neden olan iletken salınımlı metal elektronlardan oluşur. Yüzeyde bulunan metal substratın ışığı yansıtması kadar absorbe edebilmesi de YZRS için bilinmesi gereken bilgilerdendir. Temel olarak yüzey üzerine gelen ışın elastik ve elastik olmayan şeklinde ikiye ayrılır. Farklı enerjilere sahip oldukları için fotonların elastik olmayan saçılma Raman Saçılması denilirken daha baskın olan elastik saçılma, dağınık ışığın enerjisinin ilk ışığın enerjisiyle eşit olduğu Rayleigh saçılmasıdır [122,123]. Molekül eğer fotonun enerjisini emerse temel durumdan geçici olan sanal bir duruma kadar hareketlenir ki sonrasında temel duruma döndüğünde daha yüksek bir enerjiye sahip olarak geri döner bu durum Stok Saçılımı olarak adlandırılır. Ancak zaten uyarılmış durumda olan moleküller gelen radyasyonu emerek ve ışını dağıtarak Rayleight saçılmasından daha yüksek enerjili olarak dönerse bu duruma da Anti-Stok saçılma denir [122,123]. Raman saçılması doğal olarak zayıf olsa da, bu eksiklik, YZRS olarak bilinen bir olgu olan nanokorevenli substratlarda meydana gelen dev alan geliştirmeleriyle aşılabılır. Bir başka anlatımla; ışık moleküllerden saçıldığı zaman, fotonların çoğu elastik olarak dağılır ve bu fotonların küçük bir kısmı titreşim madunda etkileşime girer, olay foton ve Raman saçılmış foton arasındaki enerji farkı Şekil 2,6 de enerji seviyesi diyagramında gösterildiği gibi saçılmanın titreşim enerjisine eşittir. Bu Raman kayması fotonları daha yüksek bir frekansa (anti-Stokes) veya daha düşük bir frekansa (Stokes) sahip olabilir. Stoklar ve anti-Stokes spektrumları aynı frekans bilgisini içerir (Şekil 2.6) [122-126].



Şekil 2.6 (A) Raman saçılımının şematik gösterimi ve (B) Raman saçılma sürecinin enerji seviyesi diyagramı [125]

YZRS temel mekanizması ve teorisi genel anlamda elektromanyetik zenginleştirme (EM), kimyasal zenginleştirme (CM) ve metallerin yüzey plazmonu ve metaller arası yük transferleri (HOMO ve LUMO) ile kavramlaştırılır [123] Genel olarak bakacak olursak, YZRS donanımının iki büyük mekanizma içerdiği söylenebilir. Bunlardan biri substrat ve moleküller için çok önemli olan molekül rezonansı, yük transferleri ve soy metal nanı partiküllerle ilişkilendirilen kimyasal mekanizma (CM), diğeri LSPR güçlendirerek etkileşimleri açıklığa çıkaran elektromanyetik mekanizma (EM) dır. [121-124].

Elektromanyetik geliştirme teorisi esas olarak elektrik alanın genlik artışını ele almaktayken kimyasal geliştirme molekülerin polarizasyonun artırılmasını ele almaktadır. Ayrıca YZRS zenginleştirme mekanizmasında elektromanyetik etkiye dayanan indüklenmiş metaller, elektromanyetik geliştirme faktörünü 10^{14} kata kadar çıkabilmektedir. Her iki modellemeye de temel kısas NP'ün şekli ve büyüklüğüne bağlı olarak yüzey pürüzsüzlüğü, bir araya getirilme şekli ve son olarak metalik veya bimetalik olan analitin yüzey yükünün çok iyi ayarlanması gerekmektedir. Çünkü YZRS piklerinin doğruluğu ve kayması kısacası duyarlılığı metalik nanomateriyal ile Raman aktif molekülü arasındaki etkileşime, mesafeye ve absorbanın gücüne bağlıdır [121-124,126].

Yüzey plazmoniği teorilerindeki en çekici ve kalıplaşmış konu olan LSPR teorisi, YZRS elektromanyetik iyileştirme ve artırma mekanizmasının en kuvvetli fiziksel dayanağıdır. Raman Spektroskopisinin geliştirilmesi ile ortaya çıkan YZRS, plazmonik materyallerin elektromanyetik alanlarının büyüklüğü ile daha da güçlenir. Plazmonik olarak zenginleştirilmiş metalik substratlara dayanan YZRS mekanizması bir rapora göre, materyaldeki elektriksel alana ve kimyasal geliştirmeye dayanmaktadır [127-130]. YZRS için temel etken olan yüzey plazmonlarının yani substratlarının özelliklerinin belirlenmesi, geliştirme mekanizmasının açıklığa kavuşturulması ve substratların iyileştirme faktörlerinin geliştirilmesi açısından, ayrıca kimyasal etki ile LSPR etkisi eş zamanlı olarak ortaya çıktığından LSPR; YZRS zenginleştirme faktörlerinin hesaplanıp açıklanmasında uygulanabilir [131,132]. YZRS' in yayılmasına neden olan popüleritesi esasen spektroskopik tekniğin sunduğu, moleküllere özgü titreşimsel bilgiler ve tek molekül seviyesine kadar olağanüstü algılayabilme hassasiyeti gibi iki büyük avantajla bağlıdır [130-132].

Titreşimsel spektroskopik tekniklerin gerek duyarlılığını arttırmak gerekse de doğru kullanımını sağlamak için yıllarca araştırma-deneme çalışmaları yapılmıştır ki YZRS kullanarak adsorbatların alt mono tabaka tespiti 1980'lerde elde edilmesine rağmen 1997 yılında Nie, Emory ve Kneipp bağımsız olarak yüksek YZRS faktörlerini rapor etmişlerdir [133,107,128]. Numune hazırlama hassasiyeti, analitin kolloidal olarak çözeltide dağılabilmesi, indirgenlerin ilave hızı, kullanılan metalin ışığı absorblama veya yansıtma özelliği gibi birçok yöntemi raporlamışlar ve bunların sonucunda Aroca ve çalışma arkadaşları cam mikroskop lamaları üzerinde Ag'nin termal buharla biriktirilmesiyle üretilen özellikle kuru Ag filmlerinde yüzey zenginleştirilmiş rezonans Raman spektroskopisi (YZRRS) ile tek molekül tespitini gerçekleştirmişlerdir [133,72-74]. Çoğu YZRS zenginleştirici madde metalik kolloid veya desenli katı yüzeylerden oluşur. Uygun optik özelliklerinden dolayı YZRS-destekleyici materyal olarak Au ve Ag en çok tercih edilen metallerdir. Au' lu kolloidler hayvan tümörlerini hedeflemek için kullanılmışken standart koşullar altında kolloid kararlılığının garanti kontrolü üzerinde durmaktadır [134-139].

Soy metal NP'lerin farklı LSPR, algılama ve görüntülemeye merkezi bir konudur ve ışık ile yüzey plazmonlarının kuvvetli etkileşimi, yüksek sönme katsayılarına ve metalik yüzeyin yakınında elektrik alanının kuvvetli bir şekilde yükselmesine neden olmaktadır. Bu yakın alan zenginleştirme, aynı zamanda, yüzeysel olarak zenginleştirilmiş Raman saçılması için altta yatan mekanizmadır [140,137,138]. Şimdiye kadar olan çalışmalarda, Au nanoyapısı, mükemmel plazmonik ve oksidasyona dirençli karakterler nedeniyle tüm ticari optik, kimyasal ve biyo sensör uygulamalarında baskın olarak kullanılmıştır ve ilaveten Ag nanoyapısı ise çok sayıda sıcak nokta oluşumu nedeniyle nano-üçgen ve küp şekilleriyle hazırlandığında SPR'yi geliştirmektedir [140]. YZRS için negatif olarak düşünülen yaklaşımlara bakacak olursak; YZRS, kimyasal olarak aşırı duyarlı ve biyokimyasal analizlerde zirveye doğru yükselse de bazı analizlere de izin vermeyen bir güç ve zor kabul edilmiş bir teknoloji ürünüdür. YZRS substratının yüzeyinden bileşiminden ve homojen olmamasından kaynaklanabilecek sinyal tekrarlanabilirliğinin kısıtlanması ve tiyol-amino grubu içeren analitlerin iki farklı gruptan kaynaklanan metal anif itesine karşı güçlü olması ve bulunabilirliği bu zamana kadar şaheser olan bu tekniği sınırlandırarak ve yaygınlığını güçleştirmektedir [140,141].

Bimetalik NPs çoğunlukla metal katalizli reaksiyonların aktivitesini ve seçiciliğini artırır, üstelik konum değiştirme, normal boyut ve şekil manipülasyonunun yanı sıra metalik NP'lerin özelliklerinin uyarlanması başka bir boyut sağlar. Bimetalik NPs bir numaralı YZRS substratıdır. Zenginleştirmeye büyük katkısından dolayı ve yapısal özelliklerinden kaynaklanan ışığı yansıtma özelliklerinden dolayı Ag, Au, ve Cu en çok tercih edilen metalik veya bimetalik YZRS yüzeyleridir [134,140,141].

2.3 Alaşımlar ve Çekirdek-Kabuk Nanopartiküller ile Yapılmış YZRS Çalışmaları

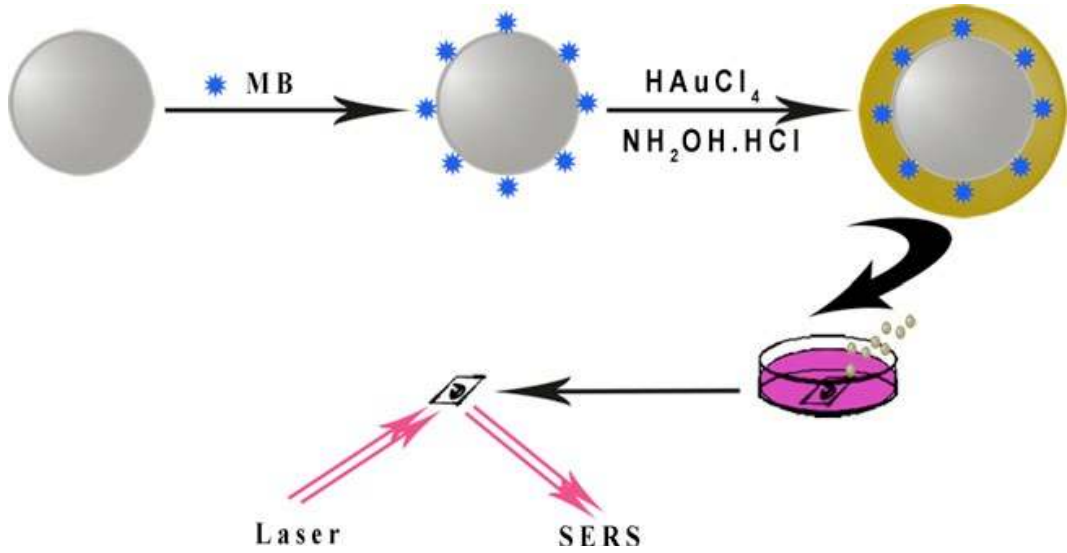
Bir alaşımdan daha az soylu bazı elementlerin seçilmesiyle elde edilen nanogözenekli ve yüksek enerjili metaller; katalizleme, enerji dönüşümleri ve yüzey zenginleştirmeleri gibi çeşitli uygulamalara sahiptir [142,143]. Bunlardan en önemlisi olan YZRS; uygun bir substrat üzerinde adsorbe edilmiş moleküllerin plazmonik özellikten kaynaklanan titreşimlerini, şekillerine bağlı olarak anlamlı mekanizmalarla ve nanoboyuttaki substratların büyüklüğüne, bileşime, şekline göre incelemektedir [142]. Yüksek spektral özgünlük, seçicilik, multipleks kabiliyetleri ve fotostabiliteye dayanan bir teknik olan YZRS, kimyasal analiz, biyolojik tespit ve tıbbi tanılarda yaygın olarak uygulanmaktadır [142]. Hızlı olmasının yanı sıra hassas ve özel bir algılama teknolojisi olan YZRS serüveninde, çekirdek-kabuk nanoyapıları (CS NS) son yıllarda mükemmel ölçülebilirlik, kontroledilebilirlik, geliştirilebilirlik, çeşitliliği artırılabilirlik ve optik özellikleri nedeniyle bilimsel akademik çalışmalarda çok dikkatleri üzerine çekmektedir [142].

Örneğin; karbon-grafen yapılarının tepe noktalarındaki foton yoğunluğunun tespit edilmesinde Raman spektrumlarından faydalanılmıştır [143]. Vibhav K. Saraswat ve arkadaşları, kimyasal yöntemlerle hazırlanan Poli (Etilen Tereftalat)-ZnO nanokompozitlerinin optik özelliklerini ortaya koymak için Raman spektrometresiyle çalışmış ve bant boşluğuna bağlı nanokompozitlerin yüklerinin artmasıyla dalga boyununda arttığını keşfetmişlerdir [144]. Bir başka çalışma musluk suyundan elde edilen mikroorganizmaların ayrıntılı incelenmesinde ve biyofilimlerin spesifik özelliklerinin belirlenmesinde Raman spektroskopisinden faydalanılmaktadır [145].

Ayrıca Ag kullanılarak oluşturulan nanofilimlerde, NP boyutunun YZRS geliştirme üzerindeki etkileride 2010 yılında Wen-Chi Lin ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [146]. Özet olarak Raman spektroskopisi; adli bilimlerde, farmakolojide, bakterilerin ve mikroorganizma çeşitlerinin incelenmesinde ve kanser araştırmalarında geniş bir uygulama alanına sahiptir [147]

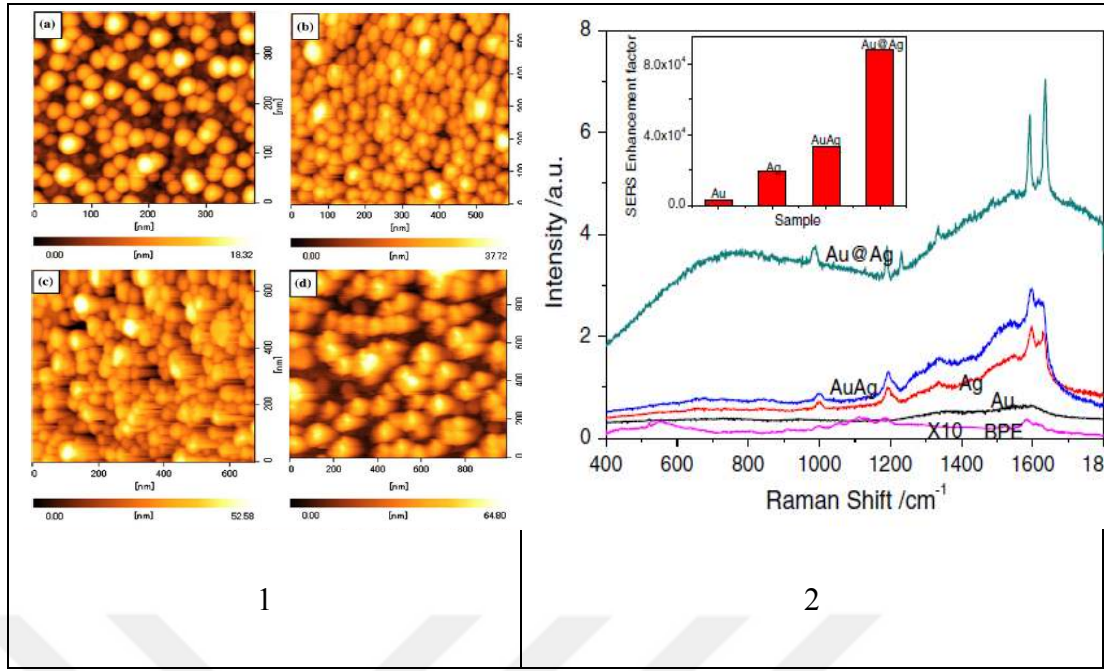
Ortaya atılan teorilere ve bunların sonucuna göre, YZRS için optik güçlendirici analitler olarak Ag, Au, Pt ve Cu gibi bazı pürüzlü metal nanoboyutlu partikül yüzeyleri üzerine yerleştirilen moleküllerin ışık saçılma kesitlerinin lazer uyarımı üzerine önemli ölçüde arttığına göre, YZRS milyon kat artırılmış spektruma yol açmaktadır. YZRS çözelti fazı deneylerinin genelinde kararlılık, kolayca kontrol edilen boyut dağılımı, biyo uyumluluk, yüksek homojenlik ve yüksek aktivitelerinden dolayı, Au/Ag kompozit bimetalik materyaller genellikle tek bileşenli eşdeğerlere göre gelişmiş fiziksel ve kimyasal özellikler sergiler, bu da onları hem bilimsel hem de teknolojik bakış açısından çekici kılmaktadır [142,147].

YZRS'deki deneylerinin çoğu Ag veya Au NPs kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Çünkü; çekirdek kabuk NPs hem Au hem de Ag NPs eksikliklerini telafi etmekle birlikte, Au NP'lerin mükemmel biyo-uyumlulukları ve düşük oksitlenmeleri nedeniyle biyo-uygulamalar için iyi bir adaydır; ancak YZRS tespitine sadece orta derecede bir geliştirme sağladığı iyi bilinmektedir ve buna karşılık, Ag NP'lerin YZRS aktivitesi Au NP'lerinkinden daha yüksektir, fakat bunlar çözüm açısından kararsızdır ve toplanma eğilimi göstermektedir [148]. Bu anlatımlar alanında yapılan bir çalışmada; biyosensör uygulamalar için YZRS etiketi olarak çekirdek kabuk özellikleriyle nanoyapılar sentezlenmiştir. Canlı hücrelerin problanması ve görüntülenmesi için YZRS etiketleri olarak metilen mavisi içeren Ag-Au çekirdek-kabuk NPs hazırlanıp ve bunlarla proteinler ile karakterize edilmektedir (Şekil 2.7) [148].



Şekil 2. 7 Metilen mavisi gömülü Ag / At CS NPs sentezinin şematik gösterimi ve canlı hücrelerin problemlenmesi ve görüntülenmesi [148].

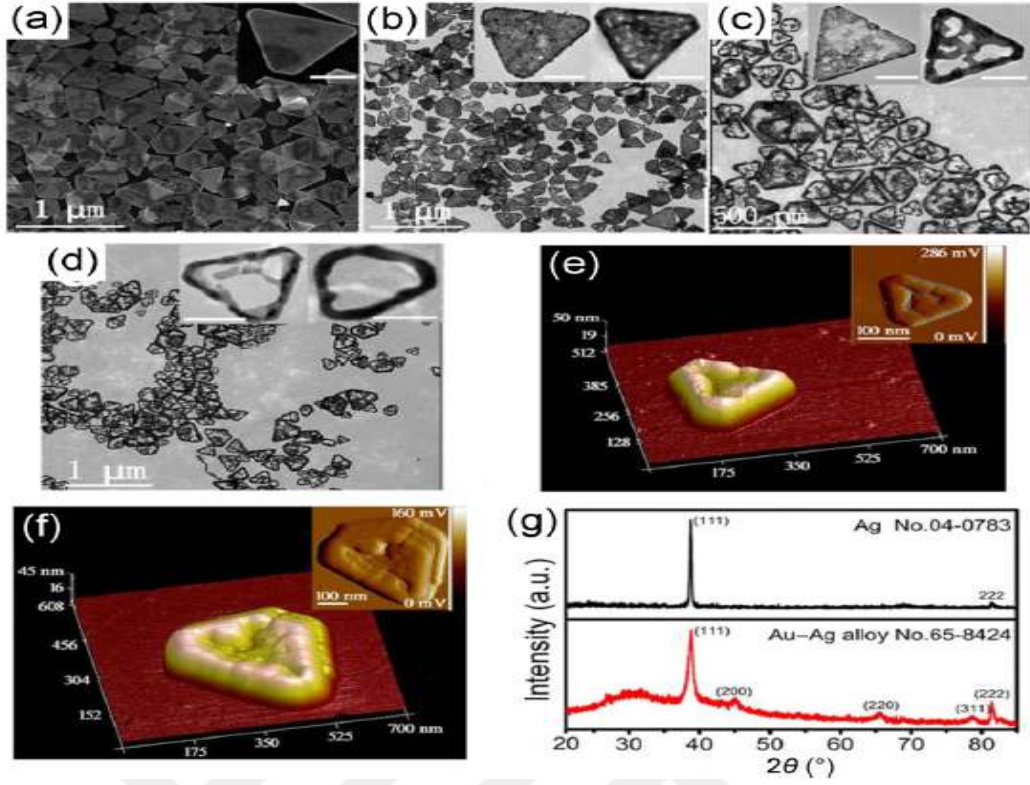
Çalışma sonucunda metilen mavisi gömülü olan YZRS etiketlerinin raporör moleküller olarak kararlı ve güçlü oldukları gözlemlenmiştir. Bu tür YZRS propların; çekirdek-kabuk nanoyapıların lokal optik alanlarında ölçülen hücre ve canlı mikroorganizmalar için aktif ve biyo uyumlu olduğu kanaatine varılmıştır [148]. Ayrıca Yingping Huang ve Yong Yang öncülüğünde YZRS için Au – Ag çekirdek-kabuk kompozit filmlerin üretimi ve geliştirilmesi üzerine 2008 yılında bir çalışma yapılmıştır [149]. Çalışmalarında YZRS için 3 çeşit Au Ag ve Au/Ag olmak üzere çok katmanlı cam yüzeylere kaplamalı kompozitler hazırlıyorlar. Bunların üzerine 488 nm'de trans-1,2-bis (4-piridil) etilen molekülleri damlatarak çalışıyorlar. Au @ Ag filmi, saf Au, Ag ve Au/Ag filmlerinden trans-bis (4-piridil) etilen (BPE) molekülleri için çok daha güçlü bir YZRS sinyali gösterdiği ve Au @ Ag filminin saf Au'dan daha güçlü olduğunu kanıtlanıyor. Ag ve Au-Ag filmi YZRS aktif substrat olarak kullanılmıştır. YZRS sinyalleri, çekirdek kabuktaki yerel alan geliştirmeye ve güçlendirmeye bağlanmıştır (Şekil 2.8) [149].



Şekil 2.8 1. (A) saf-Au, (B) saf Ag ve (C) AuAg çok katmanlı ve (D) Au @ Ag filmlerinin AFM görüntüleri ve 2. Au, Ag, AuAg ve Au @ Ag filmlerinde BPE çözeltisi ve BPE adsorbe edilmiş YZRS spektrumları [149].

Çalışma sonucunda en güçlü YZRS sinyalleri Ag kaplı Au NPs filmde gözlemleniyor ve lazer uyarımı altında çekirdek-kabuk NPs'inde elektronik ligand etkisine ve sınırlandırılmış elektrik alan geliştirmeye atfediliyor [149].

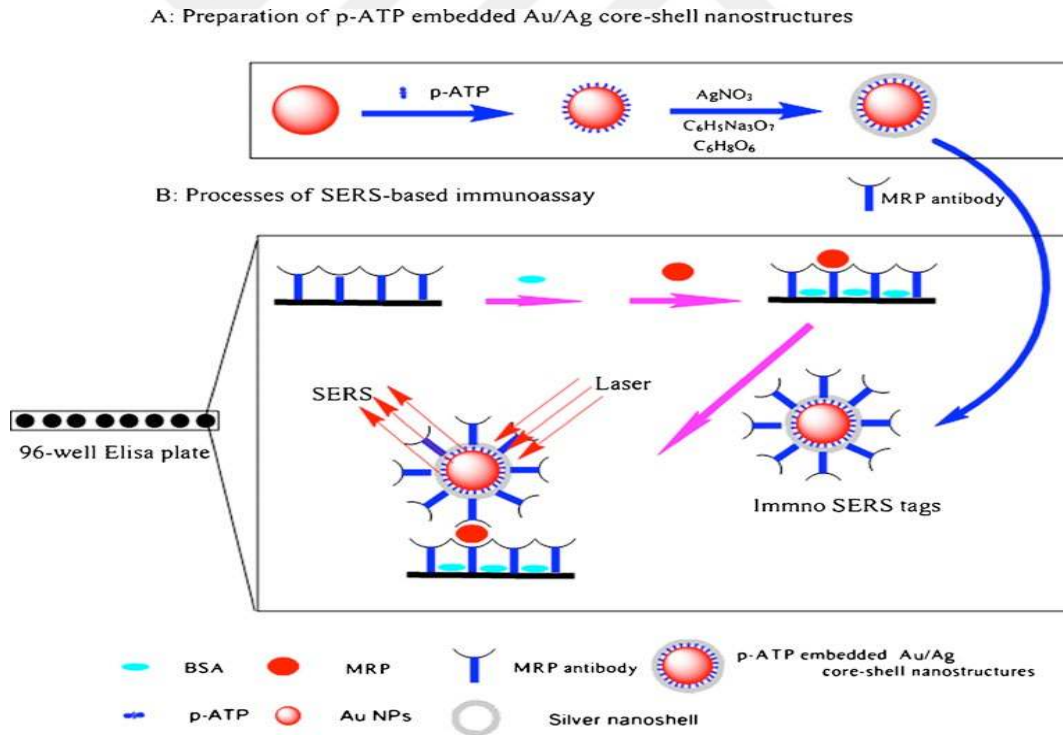
Yakın zamanda yapılan bir başka çalışmada ise Au-Ag alaşım nanoyapıların mikro yüzey yapıları bir evrim niteliğinde değerlendirilmiş ve plazmonik fototermal yüzeyler sentezlenerek simülasyonu YZRS ile karakterize edilmiştir [150]. Yapılan araştırma Au-Ag alaşımlı nanoplatların, tek kristalli üçgen Ag nanoplatlar ve H₂AuCl₄ arasında sulu bir ortamda galvanik ikame reaksiyonu yoluyla kontrol edilebilen yüzey pürüzlülüğünü araştırmıştır. Deneylerde elemanlar metodu (FEM) simülasyonlarının kombinasyonu ile yüzeyi pürüzlendirilmiş, Au-Ag nanoplatların etrafında geliştirilmiş elektromanyetik alanın iyileştirmesi ve yakın kızılötesi (NIR) bölgede ayarlanabilir ışık Emilimi (~ 800–) 1,400 nm), ve en önemlisi LSPR etkisiyle üçgen şeklinde Au-Ag alaşım bileşimi hazırlanmış ve yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanan sinerjik etkileriyle YZRS spektrumları elde edilmiştir (Şekil 2.9) [150].



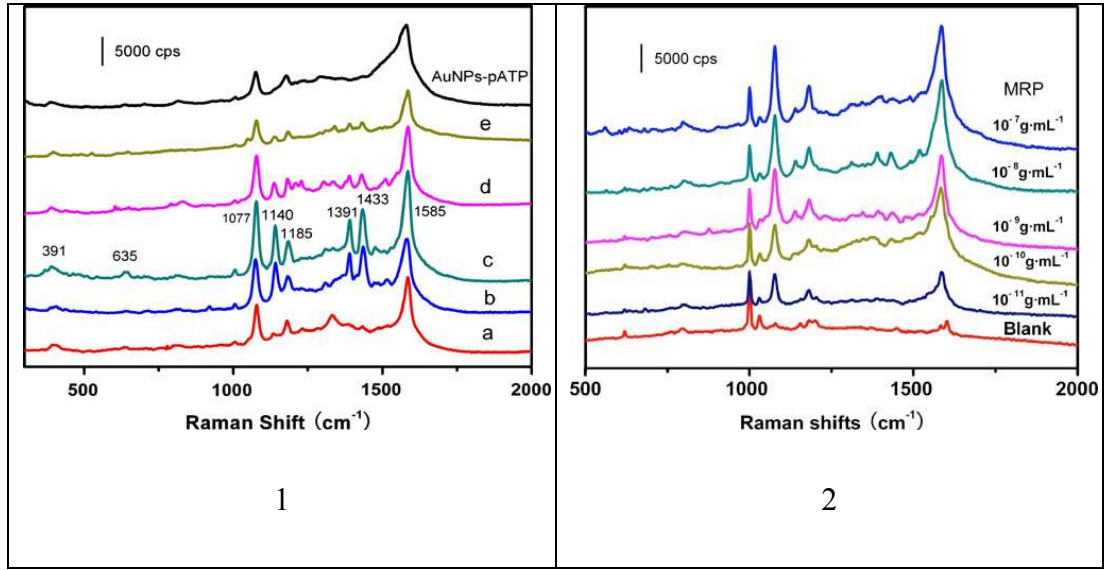
Şekil 2.9 (A) Hazırlanan büyük ölçekli Ag nanoplatların SEM görüntüsü. (B) - (D) Au-Ag alaşımlı nanoplatların evrimi temsil eden temsili büyük ölçekli TEM görüntüleri. Anlatılar, tek Au-Ag alaşımlı nanoplatların veya nanorelerin tipik TEM görüntüleridir. Ölçek çubuğu, (A) - (D) 'deki tüm ek görüntülerde 100 nm'yi ölçer. (E) - (F) Au-Ag nanoplatın ve nanoryanın 3D ve 2D AFM ölçümleri. (E) ve (F) 'deki içteki resimler, sırasıyla tek bir yüzey pürüzlü Au-Ag alaşım nanolat ve nanoringin genlik görüntüleridir. (G) Orijinal Ag nanoplatların XRD modelleri ve yüzey pürüzlü Au – Ag alaşım nanoplatları [150].

Çalışma sonucunda; yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanan sinerjik etkileriyle YZRS spektrumlarının güçlü olduğunu tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak bakımlı üçgen şekilleri, nano yapıların ayarlanabilir NIR yüzey plazmon rezonansı etkisi ve 785-nm lazer uyarımı yoluyla biyomoleküllerin YZRS tespiti için Au-Ag alaşım nanoplakalarının potansiyel uygulamalarını mümkün kılmaktadır. [150].

Çekirdek kabuk nanoyapıların sentezi için bir başka öngörü de Zhihui Luo & Kun Chen & Donglian Lu ekibinden gelmiş ve biyosensör uygulamaları için yeni SERS etiketleri olarak p-aminotiofenol gömülü Au / Ag sentezlemişlerdir. [151]. Çalışmalarında Au / Ag çekirdek kabuklu sandviç nanoyapıları, parlak ve karanlık şerit yapısını gösterildiğinden ve çok güçlü YZRS aktivitesine sahip olduklarından dolayı Au/Ag çekirdek kabuk yapıları nanosensörler hazırlanmıştır. Optimum koşullarda 10 nm kalınlığındaki Ag nanokabuklu Au çekirdekli 3.4×10^4 zenginleştirme faktörü ile proteinler için immunoassay prosesine uygun olarak biyosensör oluşturuluyor (Şekil 2.10). Protein (MRP), Au / Ag çekirdek-kabuk nanoyapıları ile bir sandviç tipi immüno-tahlile dayanarak YZRS tabanlı bir tespiti başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bunun için öncelikle farklı hacimde AgNO₃ ekledikten sonra, AuNPs-ATP'nin YZRS spektrumları alınmış (Şekil 2.11.1) sonra uygun derişim seçilmiş ve farklı konsantrasyonlarda MRP proteini ile immün-ATP gömülü Au / Ag Çekirdek kabuk nanoyapılarının (CS NSs) YZRS spektrumları alınmıştır (Şekil 2.11.2) [151].



Şekil 2.10 YZRS tabanlı bağışıklık tahlilinin ATP gömülü Au / Ag CS NS'leri hazırlama işlemleri [151].



Şekil 2.11 1. Farklı hacimde AgNO_3 ekledikten sonra, AuNPs-ATP'nin YZRS spektrumları ve elde edilen ATP gömülü Au / Ag CS NS'leri: A)20, B)50, C)100, D)200, E)300 μL , 10 mmol $\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 2. Farklı konsantrasyonlarda MRP ile immün-ATP gömülü Au / Ag Çekirdek kabuk nanoyapılarının (CS NSs) YZRS spektrumları [151].

ATP gömülü Au / Ag kabuk nanoyapılarının YZRS yoğunluğunun Au NPs-ATP'den daha güçlü olduğu açıktır. Ayrıca, ATP gömülü çekirdek kabuk nanoyapılarının türetilmiş moleküler spektrum bilgisi zenginken, AuNPs ATP'nin YZRS'i gözlenememiştir, bu şekilde hazırlanan sandviç nanoyapılarının üstünlüğü belirtilmiştir ve ilaveten ATP gömülü Au / Ag CS NS'lerin YZRS sinyalinin Ag nanokabuk kalınlığına bağlı olduğunu bulmuşlardır [151].

3. BÖLÜM

MATERYAL VE METODLAR

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

- Filtre Çeşitleri ve Falkon & Eppendorf Tüp Çeşitleri
- PDMS (Polidimetilsiloksan (C_2H_6OSi))
- ATP (4-Aminotiyofenol)
- Ni (Nikel)
- KNO_3 (Potasyum Nitrat)
- NH_3 (Amonyak)
- $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ (Sodyum Sitrat Dihidrat)
- H_3BO_3 (Borik Asit)
- NH_4CH_3COO (Amonyum Asetat)
- H_2SO_4 (Sülfirik Asit)
- $AgNO_3$ (Gümüş Nitrat)
- $AuCl_4K$ (Altın Potasyum Tetra Klorat)
- $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Bakır II Sülfat)

3.1.2 Kullanılan Cihazlar ve Aletler

- Manyetik Isıtıcı-Karıştırıcı
- Raman Spektrometre
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)
- Eppendorf Termomikser
- Enerji Dağılımlı X-Ray (EDX)

3.2 Metotlar

3.2.1 Alaşım Nanokubbelerin Hazırlanması

Bütün alaşımlarda öncelikle homojen ve kaliteli alaşım filmlerinin oluşturulabileceği uygun kaplama banyosu, potansiyel veya akım optimizasyonları yapıldı. Bu optimizasyon çalışmalarında önemli avantajlarından dolayı çalışma elektrotu olarak ITO kullanıldı. Belirlenen optimum koşullarda PDMS kalıplar üzerindeki nanoçukurcuklar metal alaşımlar ile elektrokimyasal olarak dolduruldu. Son olarak filmlerin sökülebilmesi ve kolay taşınabilmesi için üzeri ince bir Ni filmi ile elektrokimyasal olarak kalınlaştırıldı ve bu şekilde yüzeyden sökölüp asit muamelesi ile temizlendi, yıkanıp kurutularak ve deneylerde kullanıldı.

Bütün ikili alaşımlar için;

A: 0,1 M KNO_3 + 1 M NH_3

B: 0,1 M KNO_3 + 0,01 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

C: 0,1 M KNO_3 + 0,1 M H_3BO_3

D: 0,1 M KNO_3 + 1 M $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$

E 0,1 M KNO_3 + 1 M H_3BO_3 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pH:6.40

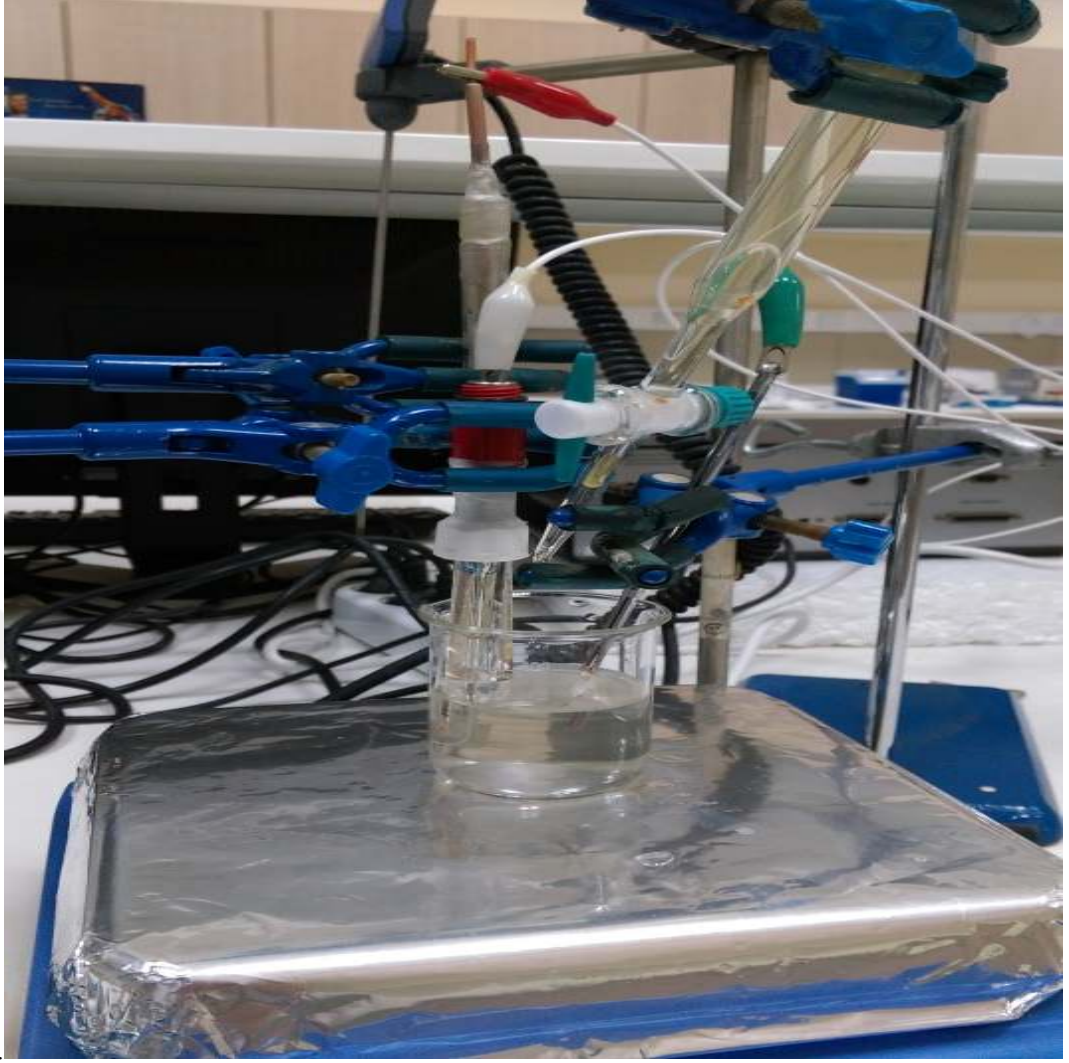
F: 0,1 M H_2SO_4

Bu banyolar içerisinde toplam derişimleri 10 mM olacak şekilde (toplam metal mol sayısı sabit) AuCl_4K , AgNO_3 ve $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzları değişik oranlarda (100: 0, 75:25, 50:50, 25:75 ve 0:100) çözölerek ikili kaplamalar yapıldı. İkili alaşımlarda öncelikle değişik oranlarda ikili metal tuzlarını bulunduran banyolarda CV voltagramları alınarak metalin indirgendiği potansiyel aralığı belirlenmiş ve metallerin çöktürüldüğü bu koşullarda potansiyel ve akım optimizasyonu yapıldı. CV ve kronoampometri verileri burada verilmedi.

3.2.2 Au-Ag NDs Hazırlanması

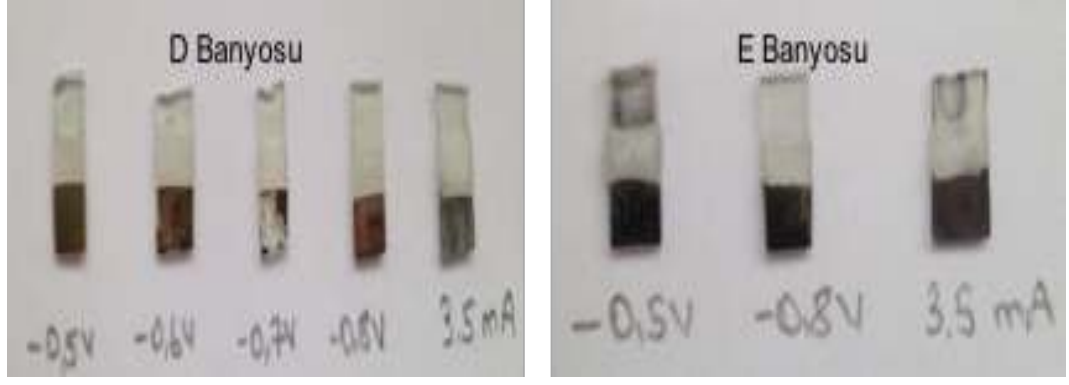
Yukarıda verilen banyolarda kaliteli ve mekanik dayanımı iyi AuAg ikili alaşımı D ve E banyolarında oluşturulabildi. F banyosunda da alaşım oluşturulmuş ancak yüzeyden toz şeklinde kolaylıkla ayrılabilen kalitesiz alaşımlar elde edildi.

Alaşım kaplamalar önce standar elektrokimyasal Ag ve Au kaplamalar gibi yapıldı. Ancak iki metal bir arada çöktürüldüğünde indirgenme potansiyelleri farklı olduğundan çökme hızları bir birine eşit olmayacaktır. Dolayısı ile kaplamanın başlangıcında indirgenme hızı yüksek olan zengin bu metalin banyo içerisindeki derişimi zamanla azalacağından kaplamanın sonuna doğru (kaplamanın üstü) diğer metal ile zenginleşecektir. Bu nedenle ikili kaplamalarda kalınlık arttıkça kaplama bileşiminin mümkün olduğunca homojen olması için daha farklı bir yöntem uygulandı. İki metali de içeren banyo çözeltisi bir büret içerisine koyulmuş, bir beher içerisinde metal bulundurmayan ama diğer bileşenleri aynı miktarlarda bulunduran bir miktar çözelti konulmuştur. Elektrotlar yerleştirildikten sonra potansiyel/akım uygulanmış ve yaklaşık 20 s’de bir damla düşecek şekilde büretten metal içeren banyo damlatıldı. Bu şekilde kaplama süresince banyo içerisine sürekli yeni ve aynı bileşimli metal çözeltisi koyulmuştur. Alaşım kaplamalarda Şekil 3.1 de verilen deney düzeneği kullanıldı. Alaşım kaplamalarda banyo içerisinde Au-Ag mol oranları 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 ve 0:100 olacak şekilde tuzlarından çözülerek hazırlandı.



Şekil 3.1 Alaşım kaplamalarda kullanılan deney düzeneği.

D ve E banyolarında Au kaplamalarda uygulanan prosedüre göre dönüşümlü voltamogramlardan belirlenen potansiyel aralığında potansiyel ve akım optimizyon çalışmaları yapıldı. Her iki banyo da en kaliteli kaplamalar $-0,5$ V potansiyelde elde edildi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 %50-%50 Au-Ag içeren D ve E banyosunda ITO yüzeyinde değişik potansiyel ve akımlarda elde edilen alaşımların fotoğrafları.

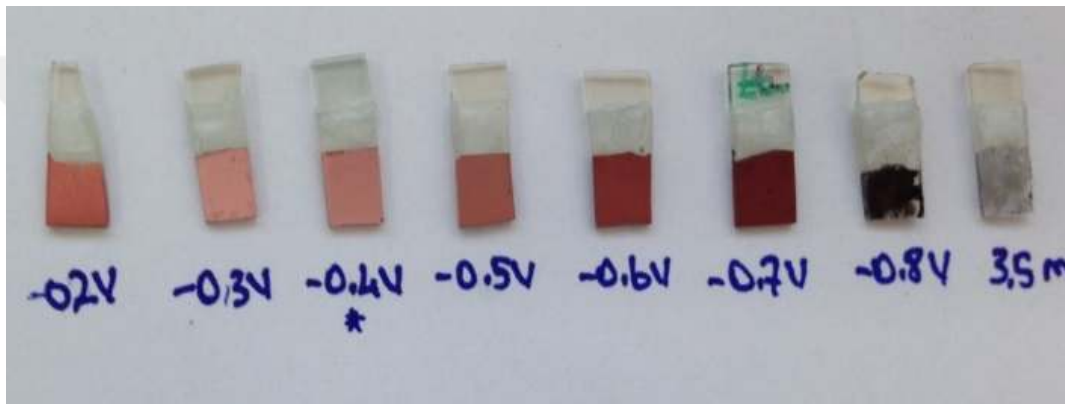
%50-%50 Au-Ag içeren D ve E banyosunda ITO yüzeyinde değişik potansiyel ve akımlarda elde edilen alaşımların fotoğrafları Şekil 3.3’de verilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi en iyi kaplamalar -0,5 V’ta D banyosunda elde edilmektedir. Amonyum asetat içeren banyodaki kaplamalar siyah ve zamanla yüzeyden dökülmektedir. Bu nedenle iletken hale getirilmiş PDMS kalıplar üzerindeki nanoçukurcukların Au-Ag ikili alaşımı ile çöktürülmesi işlemleri D banyosunda -0,5 V potansiyel uygulanarak gerçekleştirildi. Alaşım kaplamadan sonraki prosedürler (Ni kalınlaştırma, kimyasal uygulama temizleme vb). Au kaplamalardaki ile aynıdır.



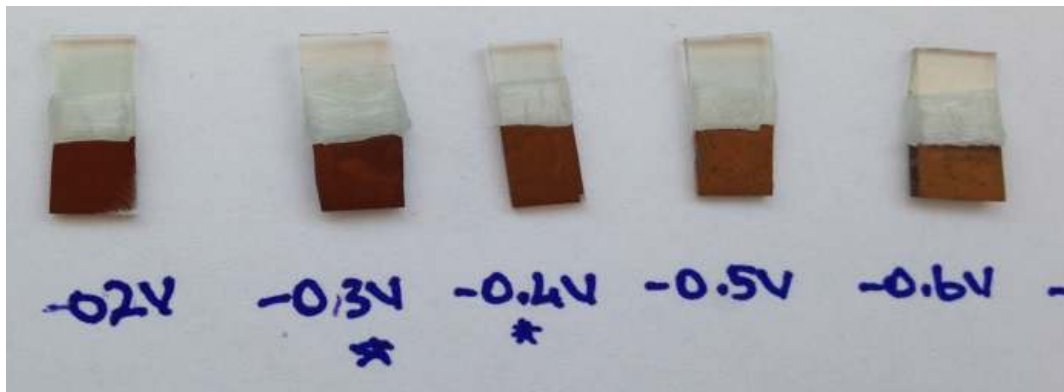
Şekil 3.3 Au-Ag (%50-50) oranında metal tuzları içeren D banyosunda -0,5 V potansiyel uygulayarak 1600nm nanoçukucuk içeren PDMS üzerine çöktürülmüş ikili Au-Ag fotoğrafı.

3.2.3 Au-Cu NDs Hazırlanması

Yukarıda da bahsedildiği gibi ikili alaşımlar için A-F banyolarında Ag çöktürmede uygulanan prosedüre göre optimizasyon çalışmaları yapıldı. AuCu ikili alaşımı için en homojen ve yüksek mekanik dirence sahip kaplamalar F banyosunda -0,4 V potansiyelde elde edildi. Belirlenen bu koşullarda Au-Cu= 100-0, 75-25, 50-50 25-75 ve 0-100 mol oranlarında ve toplam derişimleri 10 mM olacak şekilde AuCl_4K ve $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzları F banyosunda çözülerek kaplamalarda kullanıldı. Değişik koşullarda F banyosunda elde edilen AuCu kaplamaların fotoğrafları Şekil 3.4'de verilmektedir.



F banyosunda saf Cu, Au-Cu (0-100) kaplamalar



F banyosunda saf Au, Au-Cu (100-0) kaplamalar



F banyosunda değişik mol oranlarında
Au-Cu tuzları içeren ortamda -0,4 V ta elde edilen ikili filmler

Şekil 3.4 F banyosunda değişik oranlarda Au-Cu içeren koşullarda ve değişik oran, potansiyel/akımlarda elde edilen ikili Au-Cu kaplamalar.

Elde edilen veriler en kaliteli Au-Cu ikili kaplamalar -0,4 V'ta elde edilmektedir. Bu oranlar PDMS kalıplar kullanılarak Au-Cu NDs ler elde edildi.

3.2.4 Ag-Cu NDs Hazırlanması

Optimizasyon çalışmaları diğer ikili alaşımlarda olduğu gibi A-F banyolarında yapıldı. Aşağıda fotoğrafları de verildiği gibi en iyi Ag-Cu ikili alaşımı -0,7 V potansiyelde elde edildi (Şekil 3.5). PDMS yüzeylerde ikili Ag-Cu nanokubbe oluşumu bu koşullarda sentezlenmesi planlanmaktadır. PDMS yüzeyinde elde edilecek bulgulara göre koşullarda gerek görüldüğünde daha da iyileştirme yapılabilir.



Ag-Cu= 50-50 oranında değişik potansiyel/akımlarda elde edilen alaşımlar



Değişik Ag-Cu oranlarında -0,7 V ta elde edilen ikili filmler.

Şekil 3.5 A banyosunda değişik oranlarda Ag-Cu içeren koşullarda ve değişik oran, potansiyel/akımlarda elde edilen ikili Au-Cu kaplamalar.

3.2.5 Nanokubbelerin YZRS Aktivitelerinin Test Edilmesi

Elde edilen tüm nanokubbelerin YZRS aktivitelerini test etmek için 1mM aminotiyofenol (ATP) ile 1 saat inkube edildi. Moleküldeki kükürt yardımı ile metal yüzeyine tek tabaka halinde kendiliğinden düzenlendi. Sonra tutunmayan moleküller önce etanol sonra saf su ile yıkanarak uzaklaştırıldı. Yüzeyler 785 nm dalga boyuna sahip Renishaw Invia Raman spektrometre ile analiz edildi. Örneklerden spektrum alırken lazerin gücü (lazer power, %0.5) 1,5 mW, örneğe maruz kalma süresi (exposure time) ise 1s idi. Spektrumlar $900-1700\text{cm}^{-1}$ Raman kayması aralığında toplandı.

3.2.6 Hazırlanan Bütün Yüzeylerin Yapısal Karakterizasyonu

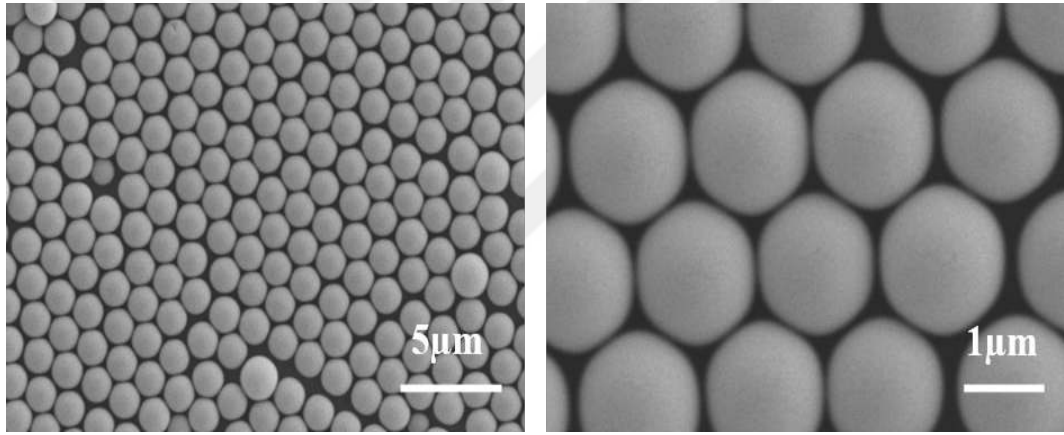
Hazırlanan tüm yüzeylerden (lateks ince film, PDMS nanoçukurcuklar ve NDs) daha detaylı bilgi alabilmek için atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Bu ölçümler Bingöl Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarlarında yapıldı. Lateks yüzeyler ve PDMS çukurcuklar JEOL marka 6510 model SEM cihazı ile 10 kV hızlandırma potansiyelinde ve Park Systems marka XE-100E model AFM cihazı kullanılarak 0.5 Hz tarama hızında ve non-contact modda karakterize edildi.

4. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

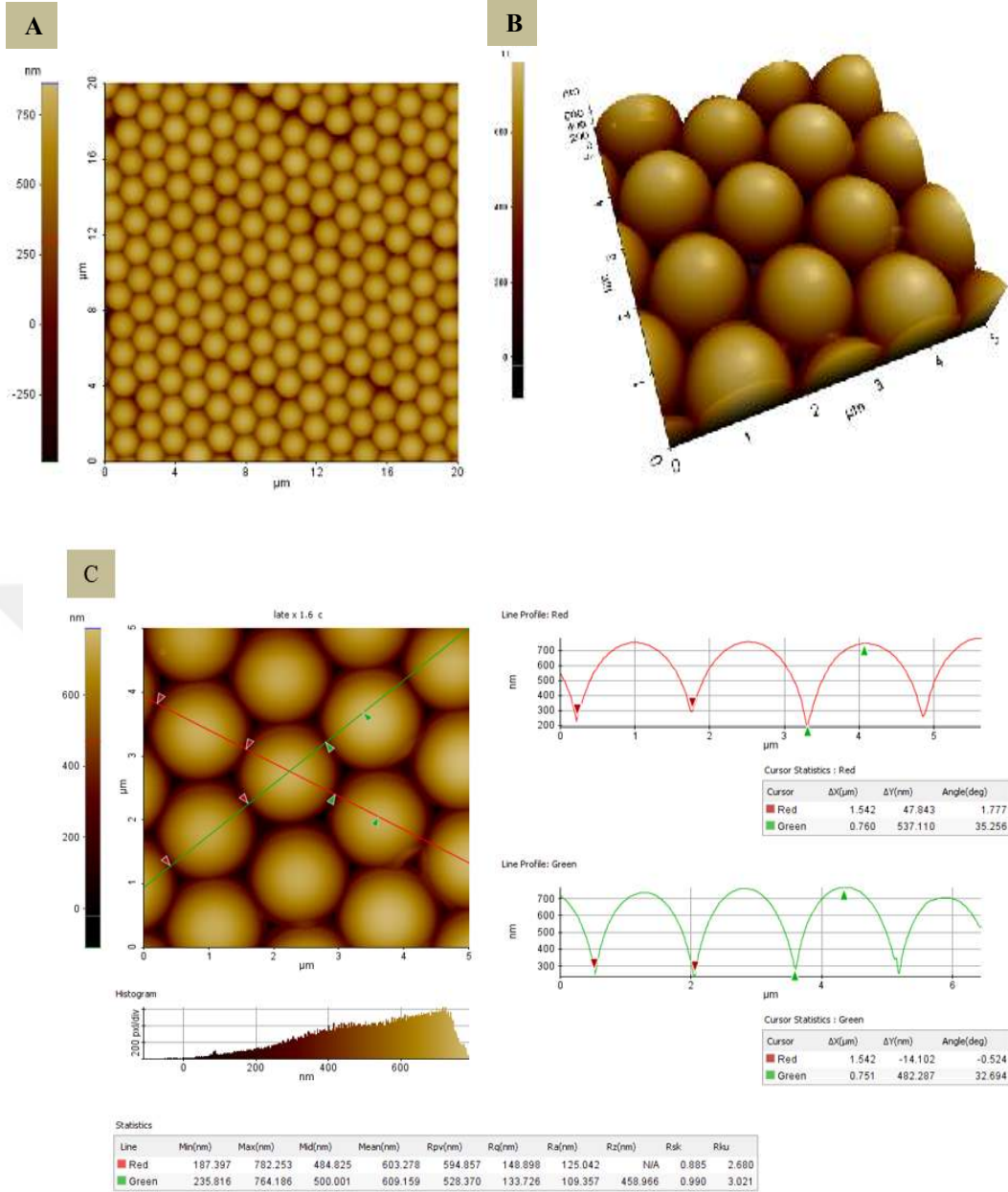
4.1 PDMS Yüzeylerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Öncelikle alaşım nanokubbelerin hazırlanması ve karakterizasyonundaki ilk aşama olan lateks partiküllerin cam yüzeye biriktirilmesinde iletim derleme yöntemi kullanıldı. % 0,8 lik derişimle hazırlanan 1600 nm büyüklüğündeki lateks partiküllerin SEM ile görüntüleri Şekil 4.1 deki gibidir [152].



Şekil 4.1 %0,8 derişiminde ve 1600 nm büyüklüğündeki lateks partikülleri 1,0 µm/s hızında iletim derleme düzeneği ile biriktirilen yüzeyinin SEM görüntüleri [152].

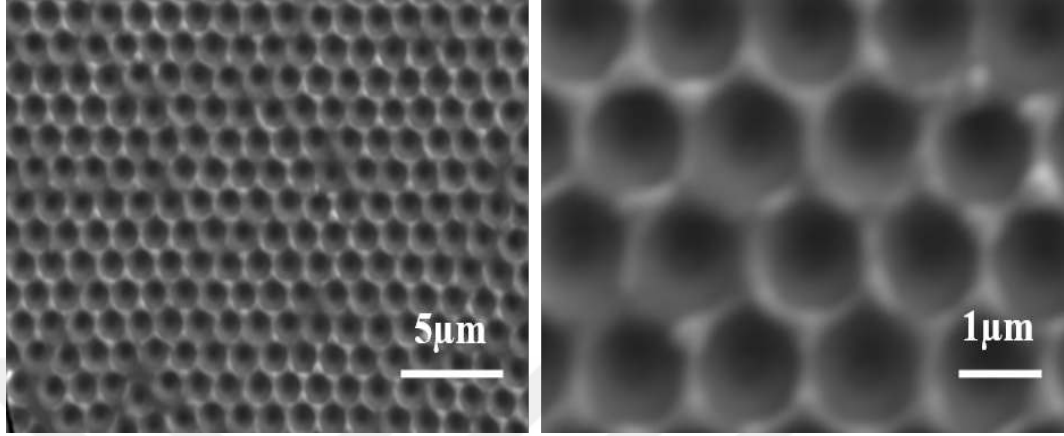
Şekilde görüldüğü gibi homojen ve düzenli yapılar elde edildi. SEM’de sadece iki boyutlu görüntüler elde edildiğinden 3 boyutlu görüntüler almak için AFM kullanıldı. Şekil 4.2 de % 0,8 derişiminde ve 1600 nm büyüklüğündeki lateks partiküllerin 1µm/s hızında iletim derleme düzeneği ile biriktirilen yüzeyinin AFM görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.2 %0,8 derişimde ve 1600 nm büyüklüğündeki lateks partiküllerin 1μm/s hızında iletim derleme düzeneği ile biriktirilen yüzeyinin AFM görüntüleri A) 20x20μm B) 5x5μm, C) çizgi analizi.

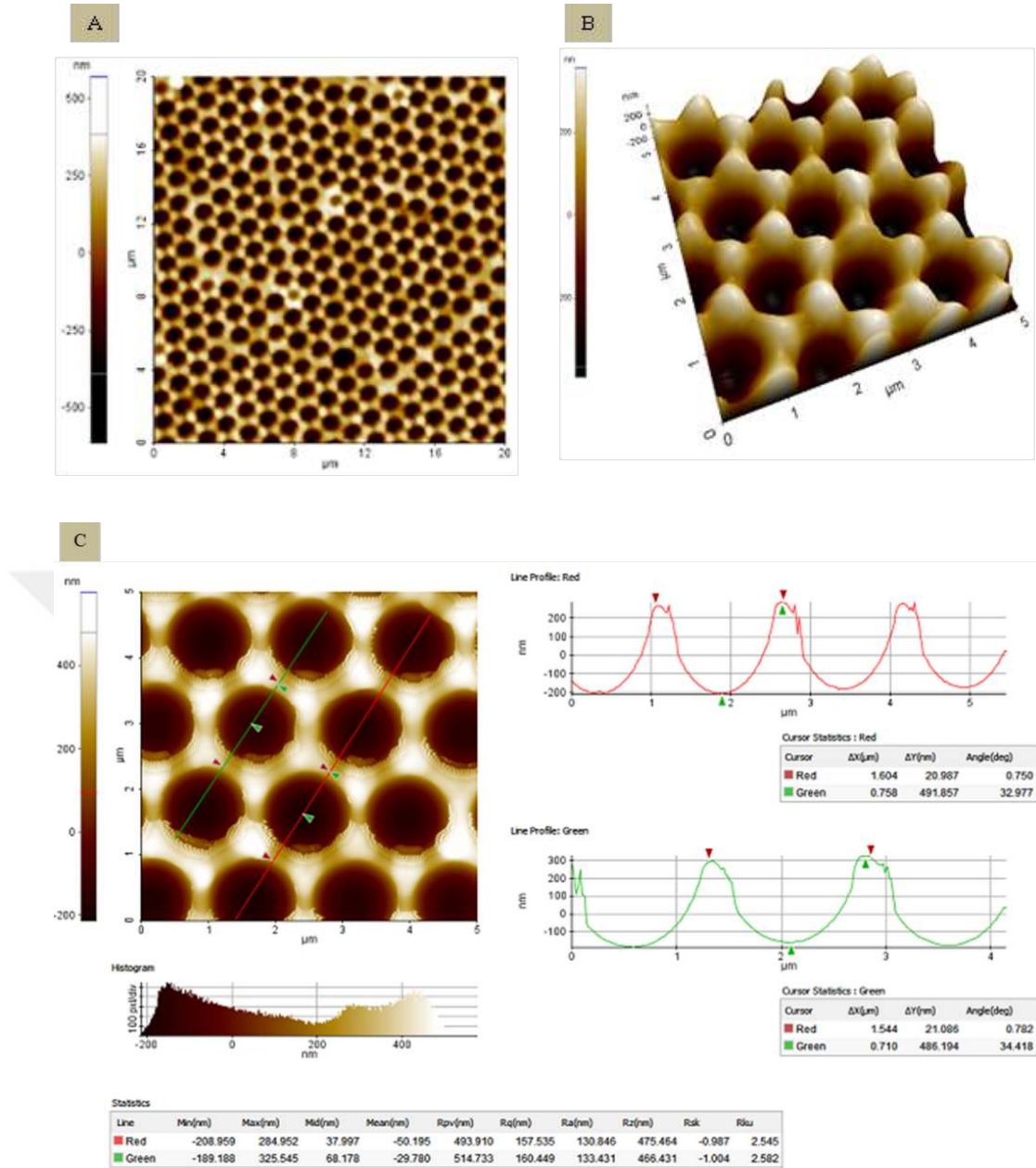
Şekilde görüldüğü gibi %0,8 derişimi ve 1,0 μm/s hızında iletim derleme düzeneği ile yüzeye biriktirilen lateks yüzeyler arasında boşluk bulunmamaktadır. AFM ve SEM görüntüleri birbiri ile uymaktadır. Şekil 4.2 'de AFM cihazının software programından derinlik ve büyüklük analizi yapıldı. On farklı ölçüm sonucu lateks partiküllerin ortalama büyüklüğü 1547 nm, derinliği ise 500 nm olarak ölçüldü.

Elde edilen lateks yüzeylerin üzerine PDMS dökülerek PDMS üzerinde alalım nanokubbleri hazırlamak için kalıp olarak kullanılacak nanoçukurcuklar elde edildi. Şekil 4.3 de PDMS yüzeyinde 1600 nm büyüklüğündeki lateks partiküller kullanılarak oluşturulan nanoçukurcukların SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.3 PDMS yüzeyinde 1600nm büyüklüğündeki lateks partiküller kullanılarak oluşturulan nanoçukurcukların SEM görüntüleri.

Hazırlanan nanoçukurcukların derinlik analizini yapmak için AFM kullanıldı. PDMS yüzeyinde 1600 nm büyüklüğündeki lateks partiküller kullanılarak oluşturulan nanoçukurcukların AFM görüntüleri Şekil 4.4 de verilmektedir.



Şekil 4.4 PDMS yüzeyinde 1600nm büyüklüğündeki lateks partikülleri kullanılarak oluşturulan nanoçukurcukların AFM görüntüleri A) 20x20 μm , B) 5x5 μm C) çizgi analizi.

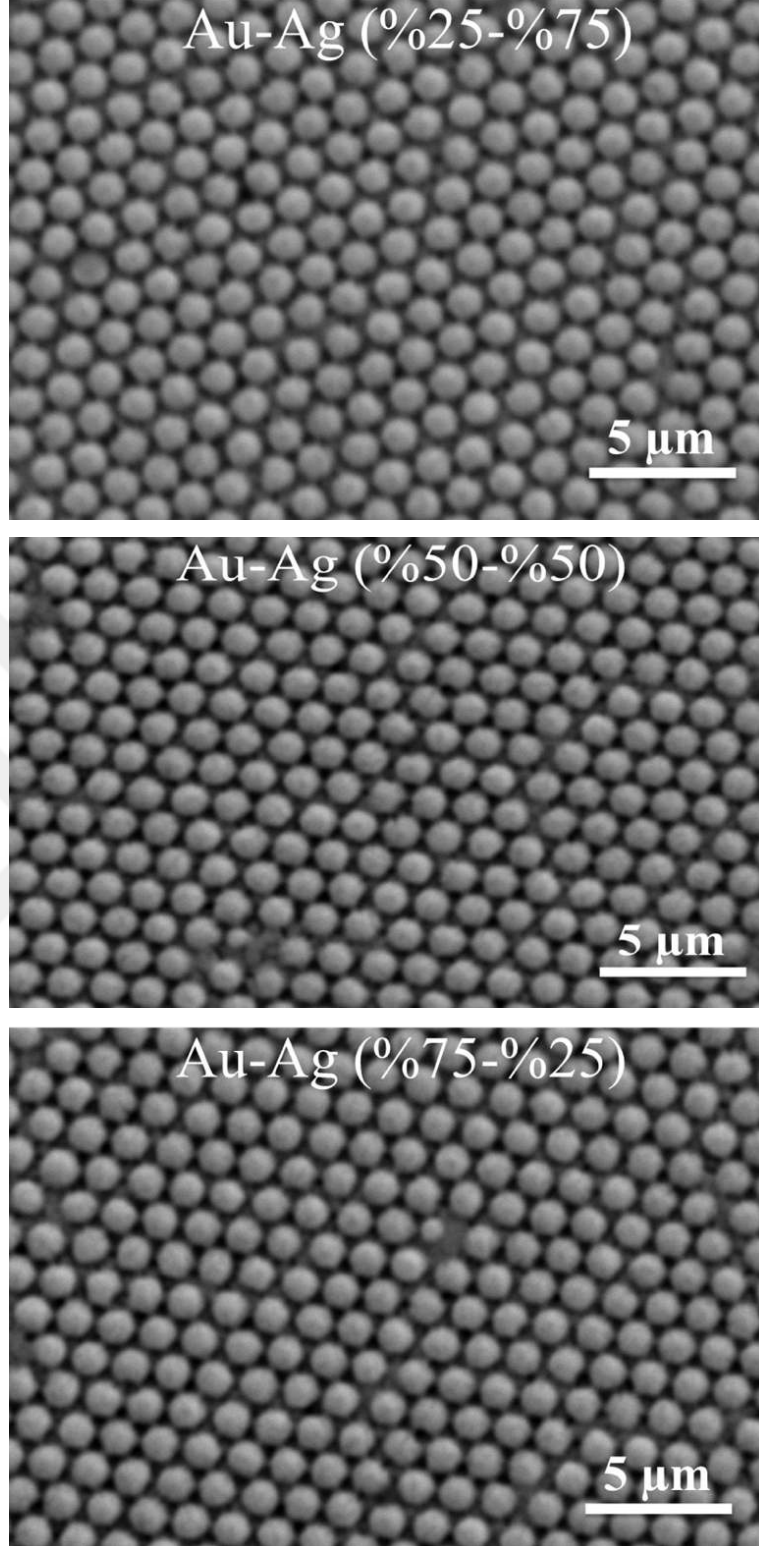
Hem SEM hem de AFM görüntüleri incelendiğinde hazırlanan nanoçukurcukların PDMS üzerinde geniş alanda düzenli bir şekilde olduğu görülmektedir. Şekil 4.4 C' de görüldüğü gibi AFM cihazının software programı ile derinlik ve büyüklük analizi yapıldı. Analizler sonucunda nanoçukurcukların ortalama genişliği 1535nm, derinliği ise 485nm ölçüldü. Bu çalışma sonunda hem SEM hem de AFM kullanılarak PDMS üzerinde hazırlanan nanoçukurcuklar karakterize edildi.

4.2 Alaşım Nanokubbelerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Alaşım nanokubbeler hazırlanırken 1600 nm lateks kullanılarak PDMS üzerinde kalıp oluşturuldu. Tüm alaşım nanokubbeler hazırlanırken bu kalıp kullanıldı. Bu tez çalışmasında Au-Ag, Au-Cu ve Ag-Cu alaşım nanokubbeleri hazırlandı ve SEM ve AFM ile karakterize edildi. Tüm alaşım nanokubbeler hazırlanırken alaşım oranları olarak  farklı metal için (% 25-75,50-50, 75-25) oranları kullanıldı. Yapılan tüm alaşımlarda da bu oranlar kullanıldı.

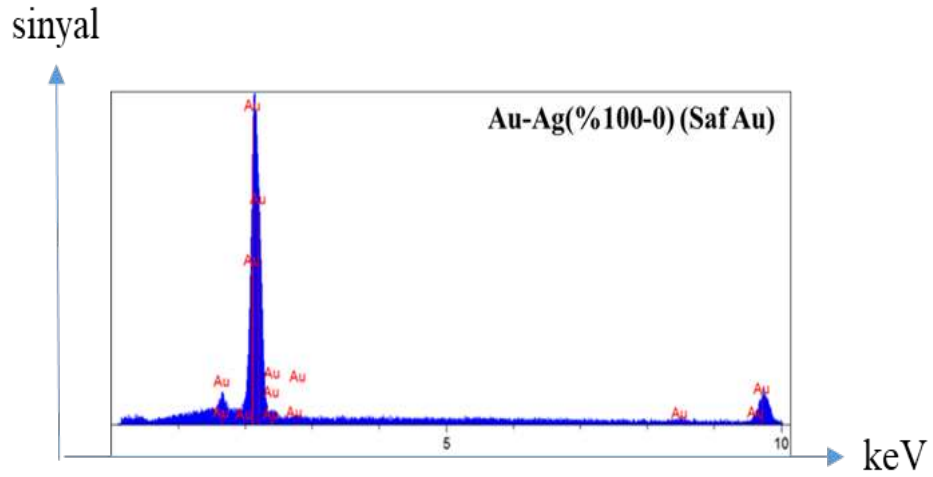
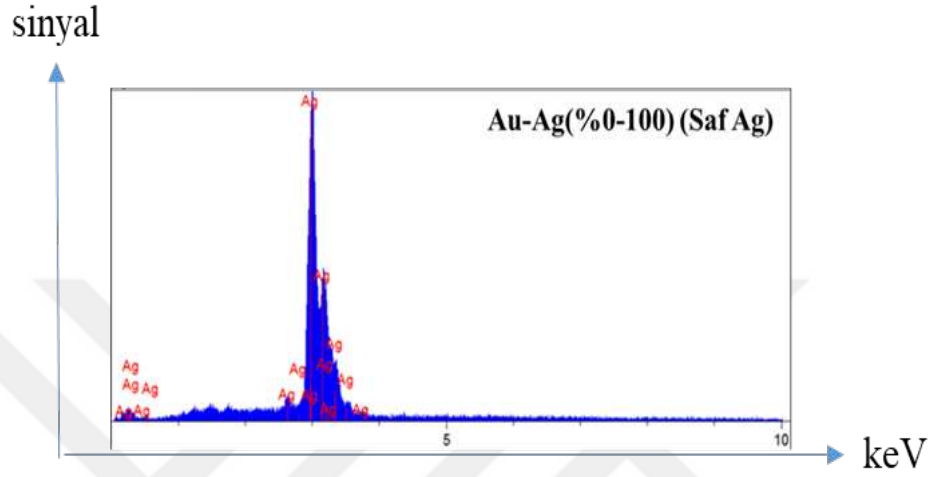
Öncelikle tüm alaşımlar için ITO üzerinde optimizasyonu yapılan banyolar ve deneysel koşullar kullanılarak 1600 nm lateks partikülleri ile hazırlanan PDMS nanoçukurcuklar, alaşımları hazırlanacak metaller ile birlikte çöktürülerek alaşım nanokubbe alaşımları hazırlandı.

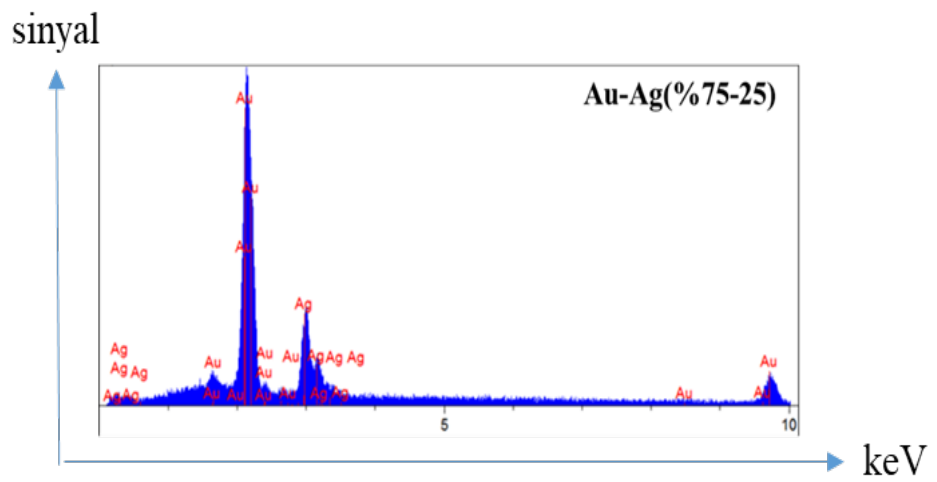
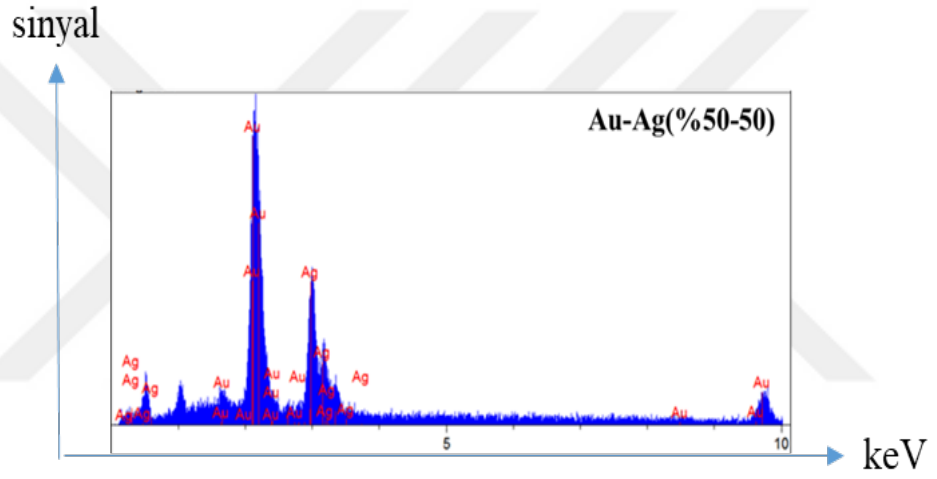
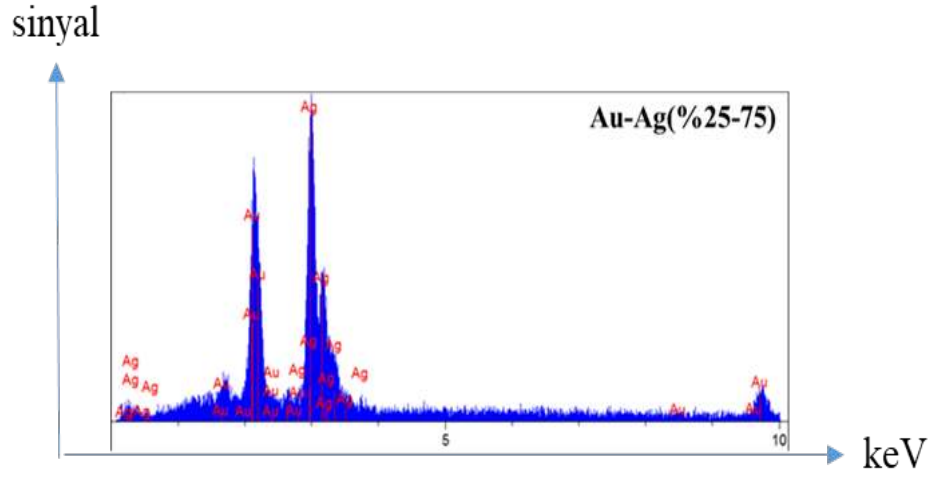
Hazırlanan alaşım nanokubbeler SEM-EDX yardımı ile hem yüzey analizi hem de elementel analizi yapıldı. şekil 4.5’de farklı oranlarda Au-Ag kullanılarak hazırlanan alaşım nanokubbelerin SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.5 Farklı oranlar kullanılarak hazırlanan Au-Ag nanokubbelerin SEM görüntüleri

Ayrıca teorik olarak hesaplanıp hazırlanan alaşımların metal oranlarını alaşım nanokubbeler üzerinden EDX alındı. Bunun yanında Saf Au (%100) ve saf Ag (%100) nanokubbelerinde karşılaştırma için EDX analizleri yapıldı. Hazırlanan saf AuNDs, farklı metal (Au-Ag) oranları kullanılarak hazırlanan alaşım nanokubbelerin ve saf AgNDs lerin EDX analiz sonuçları Şekil 4.6 da verilmektedir.





Şekil 4.6 Hazırlanan tüm nanokubbelerin SEM-EDX analiz sonuçları.

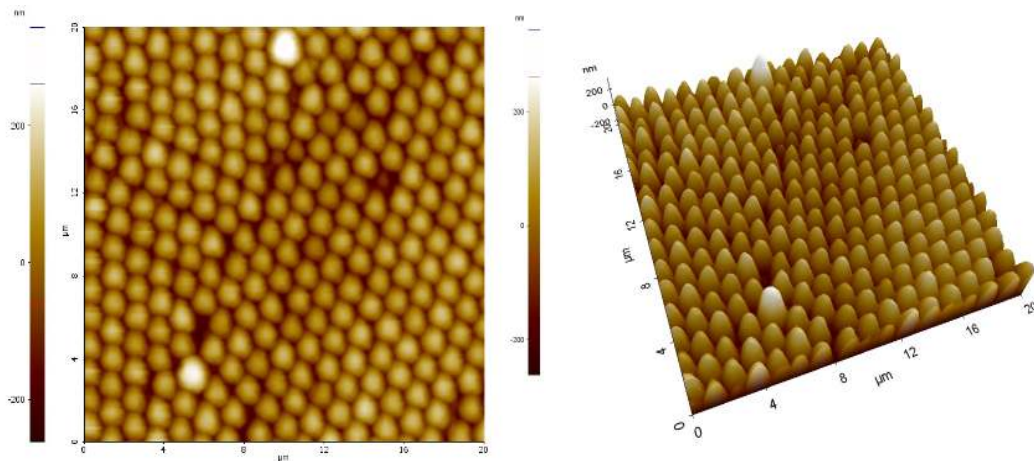
Spektrumlarından elde edilen % veriler aşağıdaki Tablo 4.1 'de ayrıntılı bir şekilde verilmektedir.

Tablo 4.1 Hazırlanan Ag-Au alaşım nanokubbelerin EDX sonuçları.

Nanokubbe	Yüzde Oranları	Saf Ag	Au-Ag Alaşım	Au-Ag Alaşım	Au-Ag Alaşım	Saf Au
Teorik	Ag (%)	100	25	50	75	0
	Au (%)	0	75	50	25	100
DeneySEL	Ag (%)	100	37	51	64	0
	Au (%)	0	63	49	36	100

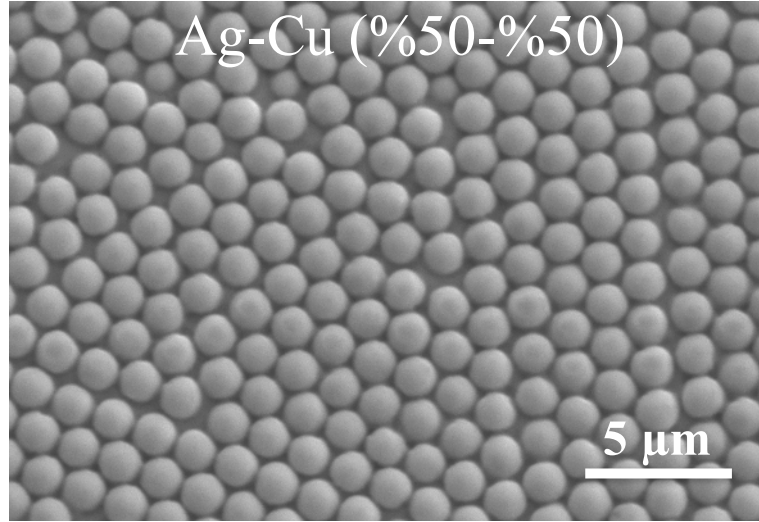
Tabloda görüldüğü gibi deneysel olarak elde edilen verilen teorik olarak hesaplanan değerlerden farklıdır. Buda indirgenme sırasındaki indirgenme potansiyeli farklılığından kaynaklanmaktadır.

AFM ile alaşım nanokubbelerin yükseklik ve genişlik analizleri yapıldı ve daha önce yapılan analizler ile uyumlu olduğu görüldü. Şekil 4.7 'de Au-Ag (%50-50) oranları kullanılarak hazırlanan alaşım nanokubbeler görülmektedir.



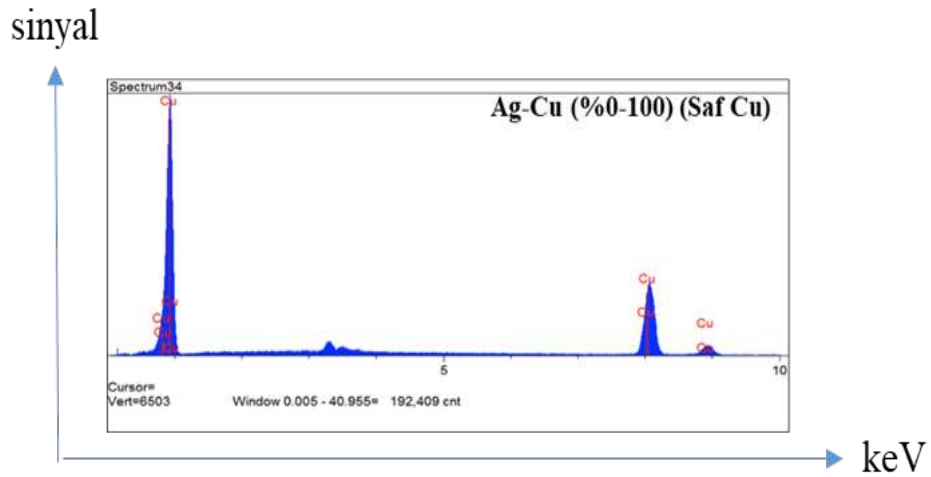
Şekil 4.7 Hazırlanan Au-Ag Nanokubbenin 2D ve 3D AFM görüntüsü.

Hazırlanan alaşım nanokubbeler SEM-EDX yardımı ile hem yüzey analizi hem de elementel analizi yapıldı. Şekil 4.8'te farklı oranlarda Ag-Cu kullanılarak hazırlanan alaşım nanokubbelerin SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.8 Farklı oranlar kullanılarak hazırlanan Ag-Cu nanokubbelerin SEM görüntüleri.

Ayrıca teorik olarak hesaplanıp hazırlanan alaşımların, metal oranlarını deneysel olarak belirlemek üzere EDX analizi yapıldı. Farklı metal (Ag-Cu) oranları kullanılarak hazırlanan alaşım nanokubbelerin bazılarının EDX analiz sonuçları Şekil 4.9’de verilmektedir.



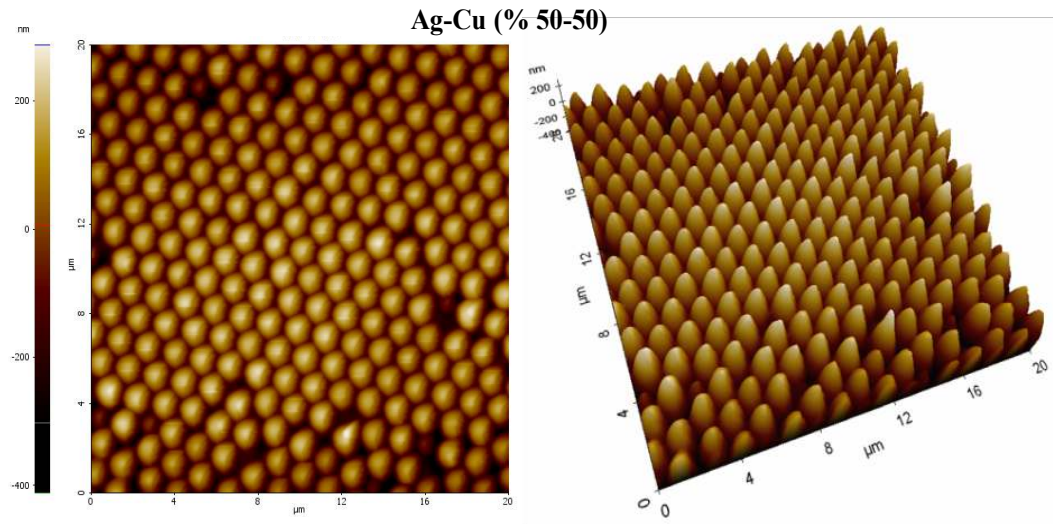
Spektrumlarından elde edilen % veriler aşağıdaki Tablo 4.2 'te ayrıntılı bir şekilde verilmektedir.

Tablo 4.2 Hazırlanan Ag-Cu alaşım nanokubbelerin EDX sonuçları.

Nanokubbe	Yüzde Oranları	Saf Ag	Ag-Cu Alaşım	Ag-Cu Alaşım	Ag-Cu Alaşım	Saf Cu
Teorik	Ag (%)	100	25	50	75	0
	Cu (%)	0	75	50	25	100
Deneyisel	Ag (%)	100	21	65	81	0
	Cu (%)	0	79	35	19	100

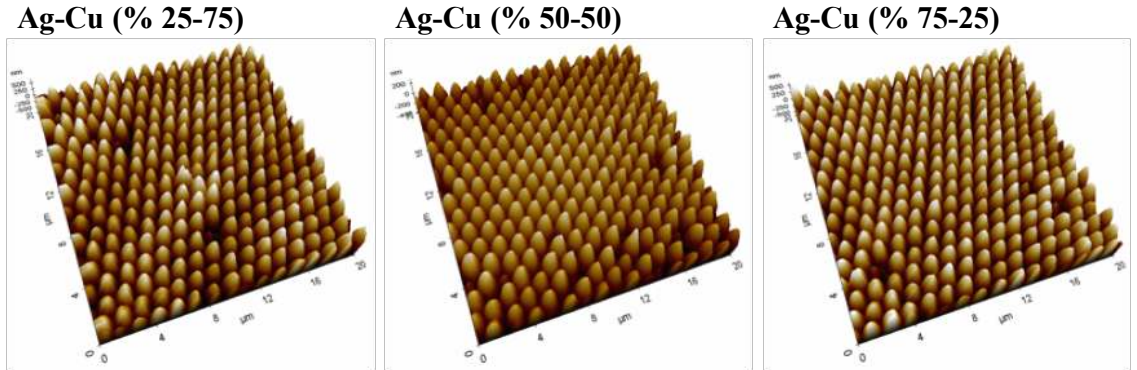
Tabloda görüldüğü gibi deneysel olarak elde edilen verilen teorik olarak hesaplanan değerlerden farklıdır. Buda indirgenme sırasındaki indirgenme potansiyeli farklılığından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.11 da Ag-Cu (%50-50) oranları kullanılarak hazırlanan alaşım nanokubbelerin AFM görüntüleri verilmektedir.



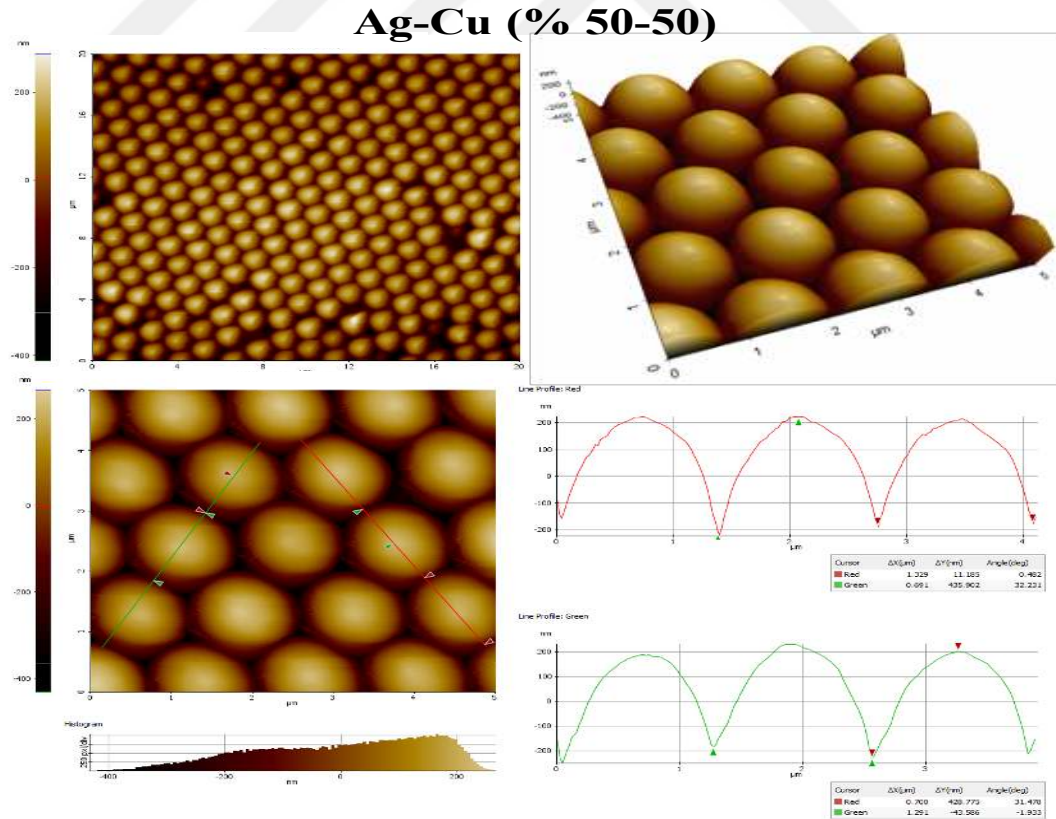
Şekil 4.11 Hazırlanan Ag-Cu (%50-50) nanokubbenin 2D ve 3D AFM görüntüsü.

Farklı metal deirışimleri kullanılarak hazırlanan tüm Ag-Cu alaşım nanokubbelerden alınan 3D AFM görüntüsü Şekil 4.12’de verilmektedir.



Şekil 4.12 Hazırlanan Ag-Cu (%50-50) nanokubbenin 2D ve 3D AFM görüntüsü.

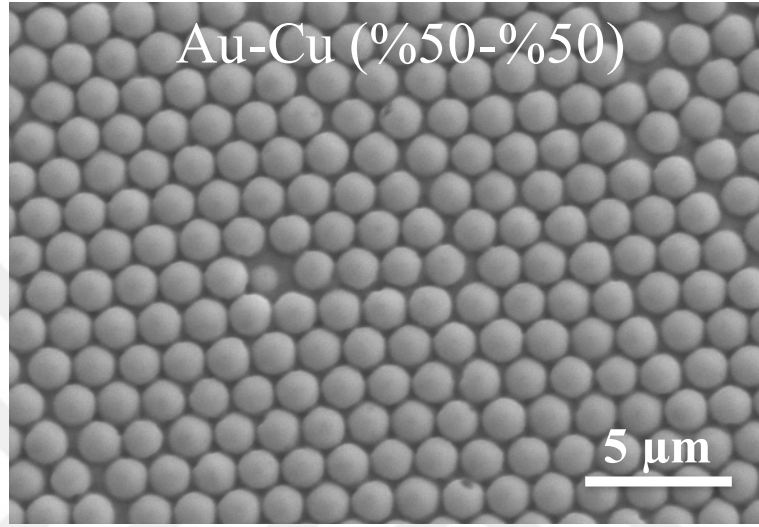
Hazırlanan Ag-Cu alaşım nanokubbelerin genişlik ve yüksekliğini belirlemek için AFM görüntüleri alındı ve çizgi analizi yapılarak yükseklik ve genişlik ölçümü yapıldı (Şekil 4.13).



Şekil 4.13 Ag-Cu (%50-50) alaşım nanokubbelerin AFM görüntüleri A) 20x20μm, B) 5x5μm C) çizgi analizi.

Elde edilen AFM çizgi analiz sonuçları alaşım nanokubberin genişliğin yaklaşık 1300 nm, çapının ise 400 nm olduğunu göstermektedir.

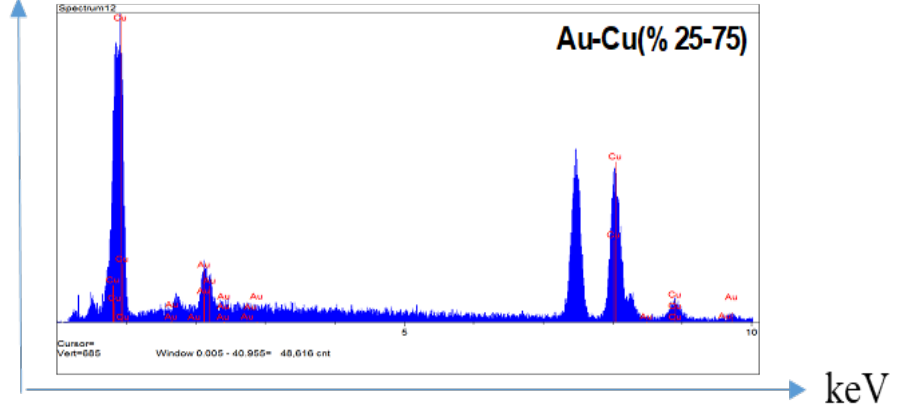
Son alaşım olarak farklı metal oranları kullanılarak Au-Cu alaşım nanokubbeleri hazırlandı. Hazırlanan Au-Cu (%50-50) nanokubbelerin SEM görüntüsü Şekil 4.14'te görölmektedir.



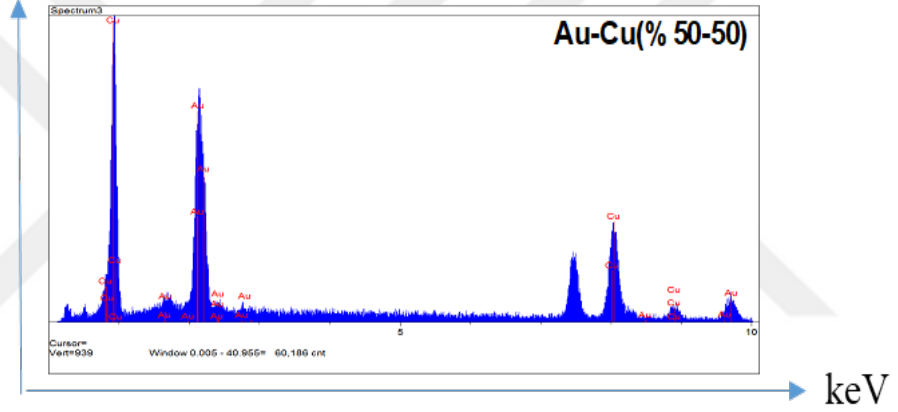
Şekil 4.14 Au-Cu (%50-50) alaşım nanokubbelerin SEM görüntüsü.

Ayrıca teorik olarak hesaplanıp hazırlanan alaşımların, metal oranlarını deneysel olarak belirlemek üzerinden EDX analizi yapıldı. Farklı metal (Au-Cu) oranları kullanılarak hazırlanan alaşım nanokubbelerin EDX analiz sonuçları Şekil 4.15 de verilmektedir.

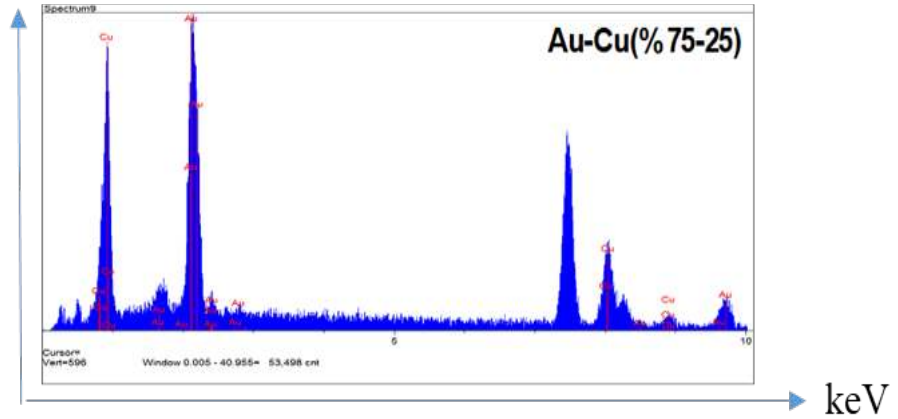
sinyal



sinyal



sinyal



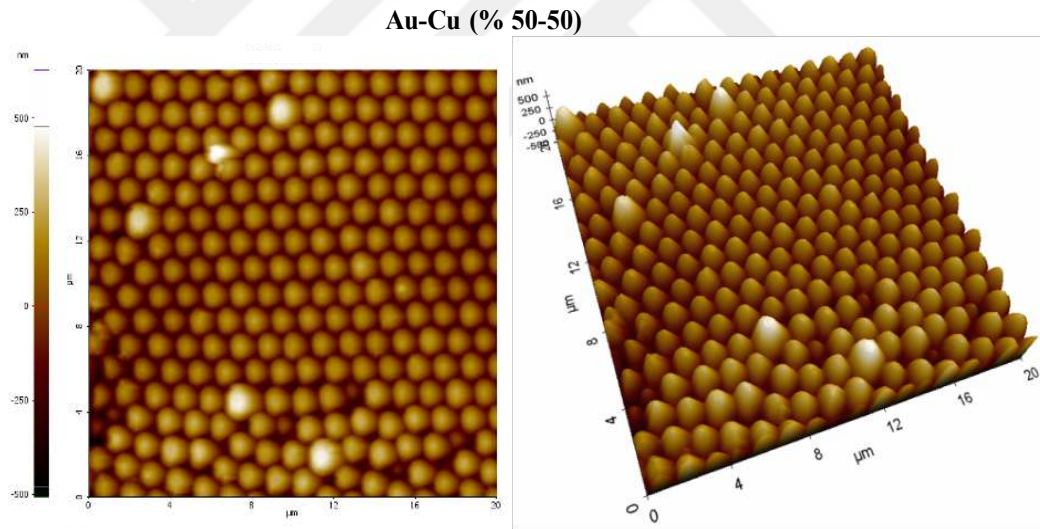
Şekil 4.15 Farklı oranlarda metaller kullanılarak hazırlanan Au-Cu nanokubberin EDX analiz sonuçları.

Spektrumlarından elde edilen % veriler aşağıdaki Tablo 4.3'te ayrıntılı bir şekilde verilmektedir.

Tablo 4.3 Hazırlanan Au-Cu alaşım nanokubbelerin EDX sonuçları.

Nanokubbe	Yüzde Oranları	Saf Au	Au-Cu Alaşım	Au-Cu Alaşım	Au-Cu Alaşım	Saf Cu
Teorik	Au (%)	100	25	50	75	0
	Cu (%)	0	75	50	25	100
DeneySEL	Au (%)	100	18	57	70	0
	Cu (%)	0	82	43	30	100

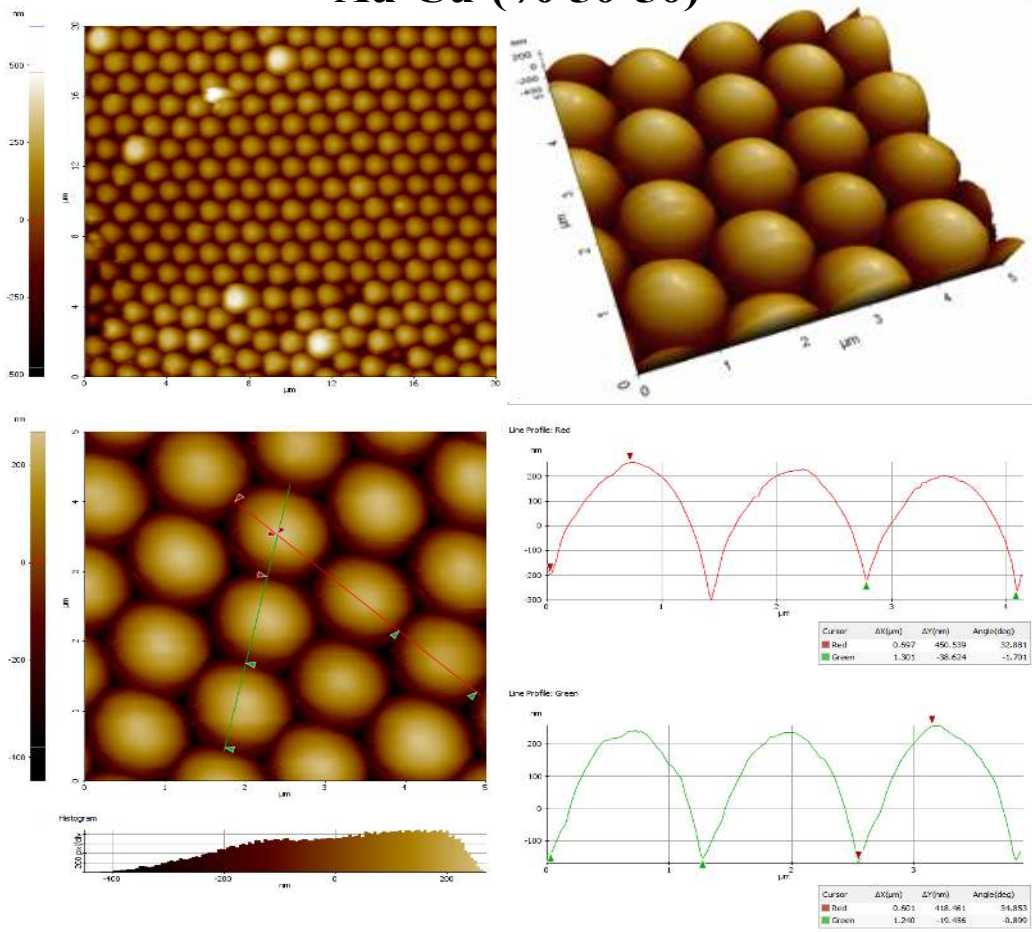
Şekil 4.16'de Au-Cu (%50-50) oranları kullanılarak hazırlanan alaşım nanokubbelerin AFM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.16 Farklı oranlarda metaller kullanılarak hazırlanan Au-Cu nanokubberin EDX analiz sonuçları.

Hazırlanan Ag-Cu alaşım nanokubbelerin genişlik ve yüksekliğini belirlemek için AFM görüntüleri alındı ve çizgi analizi yapılarak yükseklik ve genişlik ölçümü yapıldı (Şekil 4.17).

Au-Cu (% 50-50)

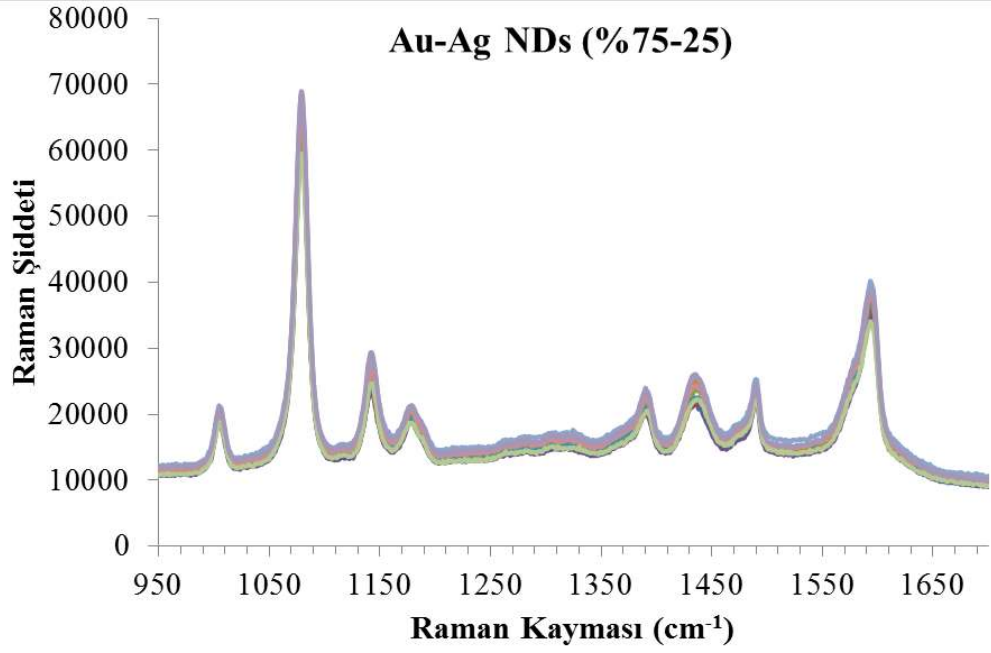


Şekil 4.17 Au-Cu (%50-50) alaşım nanokubbelerin AFM görüntüleri A) 20x20μm, B) 5x5μm C) çizgi analizi.

Elde edilen AFM çizgi analiz sonuçları alaşım nanokubberin genişliğin yaklaşık 1300 nm, çapının ise 400 nm olduğunu göstermektedir.

4.3 Alaşım Nanokubbelerin YZRS Aktivitelerinin Test Edilmesi

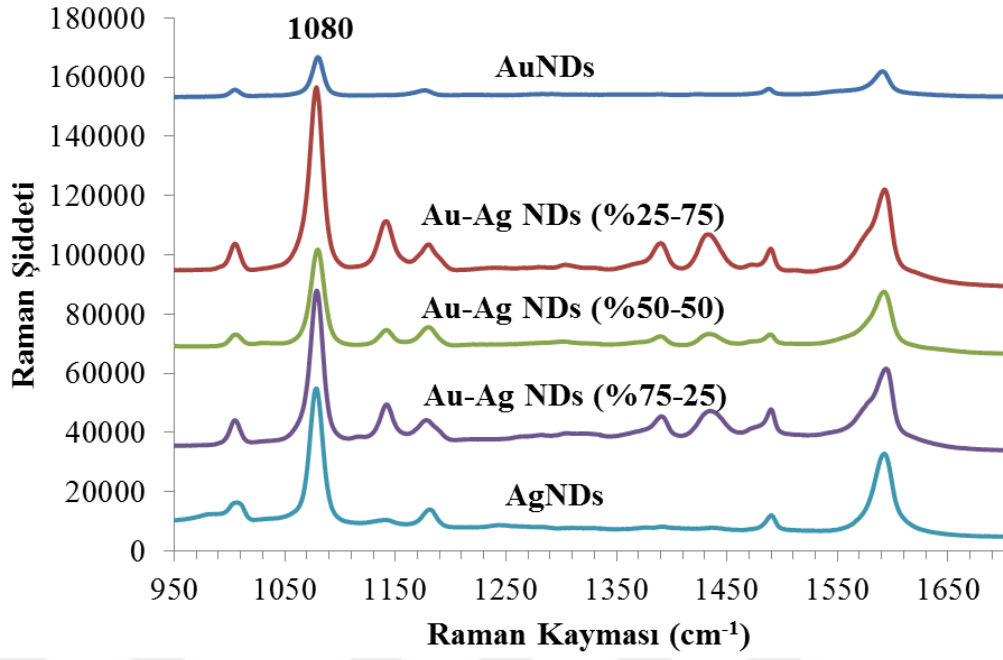
Farklı metal oranları kullanılarak hazırlanan nanokubbelerin metal oranına bağlı olarak YZRS aktivite değişimini görebilmek için yine ATP molekülleri kullanılarak YZRS spektrumları alındı. Üç farklı nanokubbe örneği ile aynı nanokubbenin 10 farklı bölgesinden spektrumlar alınarak spot-to-spot tekrarlanabilirlik testleri yapıldı (Şekil 4.18).



Şekil 4.18 Alaşım nanokubbelerin 10 farklı noktadan alınan ATP moleküllerinin YZRS spektrumları.

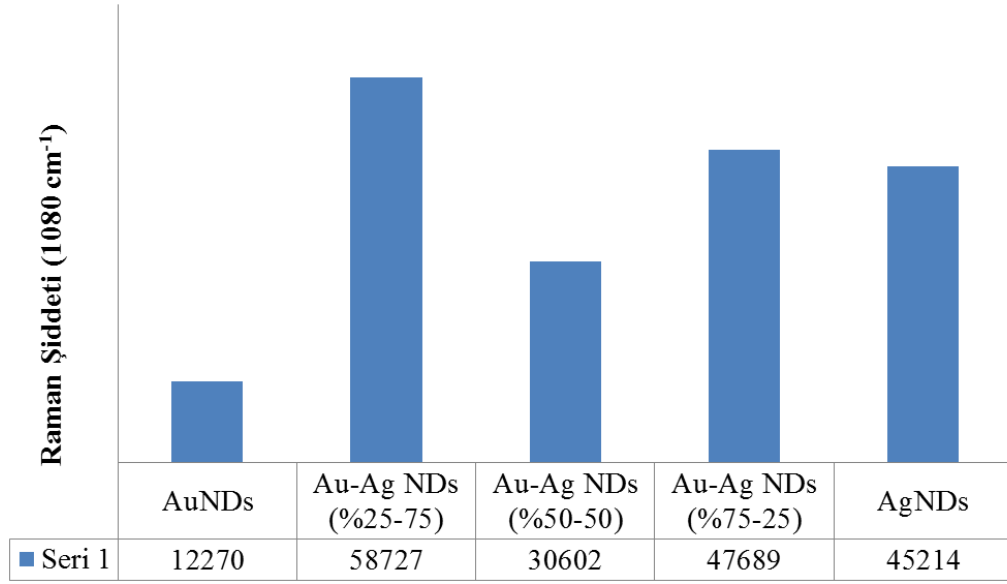
Şekile bakıldığında tekrarlanabilirliğin oldukça iyi olduğu görülmektedir. Diğer alaşımlar için de benzer sonuçlar elde edildi.

Hazırlanan alaşım nanokubbelerin (Au-Ag NDs) YZRS aktiviteleri karşılaştırılmasını yapmak için yine ATP molekülleri kullanıldı. Alaşım oranına bağlı olarak YZRS spektrumları Şekil 4.19 'da verilmektedir. Şekilde verilen spektrumlar her bir örnek için elde edilen 10 spektrumun ortalamasıdır.



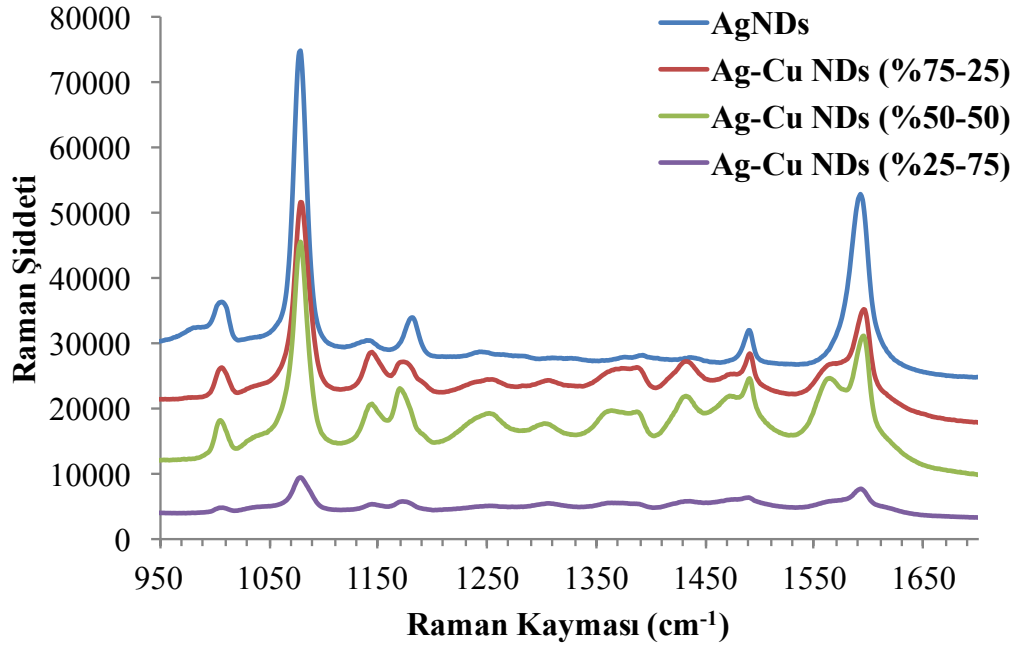
Şekil 4.19 Alaşım nanokubbelerin YZRS aktivitelerinin karşılaştırılması.

Hazırlanan Au-Ag nanokubbelerin YZRS aktiviteleri birbirinden oldukça farklıdır. Bu farklılık hem metalin cinsine hem de alaşım oranlarına bağlıdır. En düşük YZRS aktivitesi AuNDs iken en yüksek aktivite ise alaşım Au-Ag (%25-75) nanokubbeleri sahiptir. Literature bakıldığı zaman alaşım olarak hazırlanan hem NPs'lerin hem de nano yapıların YZRS aktivitesi alaşımda kullanılan metallerden farklı olduğu rapor edildi. Bu çalışmada en yüksek YZRS aktivitesi Au-Ag (%25-75) alaşıma ait olduğu gözlemlenmektedir. Şekil 4.20'de elde edilen spektrumlardaki 1080 cm^{-1} dalga sayının şiddeti ile hazırlanan nanokubbelerin YZRS karşılaştırılması grafik olarak verilmektedir.



Şekil 4.20 Hazırlanan tüm nanokubbeler üzerinden alınan spektrumlardaki 1080 cm^{-1} deki şiddet değişimi.

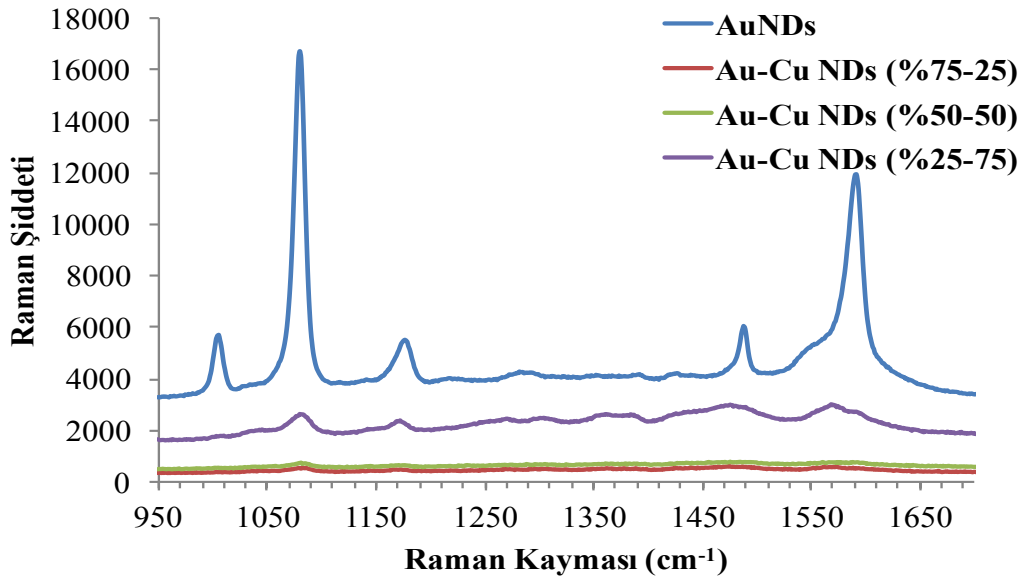
Hazırlanan diğer alaşım nanokubbelerin (Ag-Cu NDs) YZRS aktiviteleri karşılaştırılmasını yapmak için yine ATP molekülleri kullanıldı. Alaşım oranına bağlı olarak YZRS spektrumları Şekil 4.21 de verilmektedir. Şekilde verilen spektrumlar her bir örnek için elde edilen 10 spektrumun ortalamasıdır.



Şekil 4.21 Alaşım (Ag-Cu) nanokubbelerin YZRS aktivitelerinin karşılaştırılması.

Hazırlanan Ag-Cu nanokubbelerin YZRS aktiviteleri birbirinden oldukça farklıdır. Bu farklılık hem metalin cinsine hem de alaşım oranlarına bağlıdır. Alaşım içerisindeki Cu miktarı arttıkça YZRS aktivitesi düşmektedir. Bu da beklenen bir durumdur. Cu metalinin plazmonik özelliği iyi olmadığından YZRS aktivitesini düşürmektedir. Tek metal olarak hazırlanan AgNDs aktivitesi en yüksek elde edildi.

Son olarak ise Au-Cu alaşım nanokubbelerin (Au-Cu NDs) YZRS aktiviteleri karşılaştırılmasını yapmak için yine ATP molekülleri kullanıldı. Alaşım oranına bağlı olarak YZRS spektrumları Şekil 4.22 'de verilmektedir. Şekilde verilen spektrumlar her bir örnek için elde edilen 10 spektrumun ortalamasıdır.



Şekil 4.22 Alaşım (Au-Cu) nanokubbelerin YZRS aktivitelerinin karşılaştırılması.

Hazırlanan Au-Cu nanokubbelerin YZRS aktiviteleri birbirinden oldukça farklıdır. Bu farklılık hem metalin cinsine hem de alaşım oranlarına bağlıdır. Alaşım içerisindeki Cu miktarı arttıkça YZRS aktivitesi düşmektedir. Bu da beklenen bir durumdur. Cu metalinin plazmonik özelliği iyi olmadığından YZRS aktivitesini düşürmektedir. Tek metal olarak hazırlanan AuNDs aktivitesi en yüksek elde edilmiştir. Daha önce yapılan YZRS aktivite karşılaştırılmasında zaten AuNDs AgNDs göre daha düşük aktivite göstermiştir. Burada ise düşük YZRS aktivitesi olan AuNDs Cu metatli eklendiğinde aktivitesi iyide düşmektedir. Au-Cu alaşımın YZRS deneylerinde kullanılması pek uygun değildir.

5. BÖLÜM

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında öncelikle nanokubbelerin oluşturulabilmesi için gerekli olan yüzeyler 1,0 $\mu\text{m/s}$ hızda iletim deleme yöntemi ile % 0,8 derişimde lateks partiküllerle 1600 nm boyutunda hazırlandı. Sonrasında lateks partiküllerden elde edilen yüzeylere PDMS dökülerek, PDMS üzerinde nanoçukurcuklar oluşturuldu. Elde edilen yüzeyler SEM ve AFM ile karakterize edildi. AFM nin üç boyutlu görüntü alınarak yükseklik, derinlik ve genişlik ölçümleri yapıldı.

Elde edilen PDMS nanoçukurcukları elektrokimyasal kaplama yöntemi ile farklı metal ve metal oranları kullanılarak alaşım nanokubbeler elde edildi. Bu amaç için farklı banyo karışımları denenerek optimizasyon çalışması yapıldı. Toplam derişimleri 10 mM olarak ayarlanan alaşımlar Au-Ag, Au:Cu ve Ag-Cu şeklinde 100:-0, 75-25, 50-50, 25-75 ve 0-100 oranlarında hazırlanarak çukurcuklar elektrokimyasal bir yöntemle potansiyel akım uygulanarak kaplandı. Böylelikle PDMS üzerindeki çukurcuklar alaşımlar ile dolduruldu. Daha sonra Ni ile kaplanarak kalınlaştırma yapıldı ve çukurcuklara dolan alaşımların kubbeler şeklinde kalıp Ni yüzeye geçmesi sağlanarak nanokubbeler oluşturuldu [152].

Alaşımlardan öncelikle Au-Ag bimetallik alaşımı, sonrasında Au-Cu bimetallik alaşımı ve sonrasında da Ag:Cu bimetallik alaşımları oluşturuldu ve karakterize edildi. Saf Au, Cu ve saf Ag kaplamaya karşılık % 25-75, 75-25 ve 50-50 oranındaki alaşımların teorik oranları ile deneysel oranları EDX analiz ile karşılaştırıldı. SEM ile yapılan iki boyutlu görüntüleme ve AFM ile yapılan 3 boyutlu görüntüleme işlemlerine ilaveten alaşımların hazırlanırken indirgenmeleri sırasındaki indirgenme potansiyellerine bağlı olarak oluşturdukları deneysel oranların teorik değerlerden farklı olduğu EDX analizi ile tespit edildi. Daha sonra farklı metal oranları kullanılarak hazırlanan her bir alaşım nanokubbenin YZRS aktivileri test edildi. Karakterizasyon sonuçlarında hazırlanan bimetallik alaşım yüzeylerin metal oranlarına ve cinsine bağlı olarak aktivitelerinin farklılık gösterdiği tespit edildi [152].

Aynı yüzeyin 10 farklı bölgesinden spektrumlar alınarak yüzeylerin tekrarlanabilirlik testleri yapıldı. Au-Ag bimetallik alaşımdan hazırlanan nanokubbenin YZRS aktivitesine bakılacak olunursa; metal cinsine ve oranına bağı olarak herbir YZRS aktiviteleri birbirinden oldukça farklıdır. Yapılan çalışmalarda YZRS aktivitesi en düşük olan nanokubbenin AuNDs iken en yüksek aktivitenin bimetallik alaşım Au-Ag (% 25-75) nanokubbeler olduğı gözlemlendi. Sonrasında ikinci alaşım türü olan Ag-Cu bimetallik alaşımdan hazırlanan nanokubbenin YZRS aktivitesi test edildi. Burada da YZRS aktivitelerinin farklı olmasına ilaveten alaşım içindeki Cu oranının arttıkça YZRS aktivitesinin düştüğü tespit edildi. Bunun sebebi Cu metalinin plazmonik aktivitesinin Au ve Ag metalin göre daha az olmasıdır. Son olarak Au-Cu bimetallik alaşımı ile oluşturulan nanokubbeelerin YZRS aktiviteleri incelendi ve sonuç olarak Cu metalinin düşük olan plazmonik özelliğine bağı olarak Ag-Cu alaşımına benzer şekilde, en iyi YZRS aktivitesini saf AuNDs dan sonra %75-25 oranındaki Au-Cu takip etti.

Genel olarak yapılan çalışmalara ve karakterizasyon sonuçlarına bakılacak olunursa; alaşım nanokubbelerin hazırlanması ve karakterizasyonu işlemlerinde farklı oranlarda hazırlanan Ag-Au, Ag-Cu, ve Au-Cu bimetallik alaşımlardan en iyi YZRS aktivitesi saf Au ve saf Ag metallerine de üstünlükle Ag-Au (% 25-75) alaşımına aittir. Hazırlanan alaşım nanokubbeler biyolojik ve kimyasal moleküllerin ve yapıların analitik uygulamalarında YZRS substratı olarak kullanılması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Smit M., Tol JVD., Hill M. (2012). Moore's Law in Photonics. *Laser Photonics*, **1**, 1-13.
- [2] Moore G.E. (1965). Cramming More Components Onto Integrated Circuits. *Electronics*. **38**, 114-117.
- [3] Moore's Law: http://en.wikipedia.org/wiki/Moore's_law, 04.01.2011.
- [4] Mack C.A. (2011). Fifty Years of Moore's Law, *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*. **24**, 202-207.
- [5] Bondyopadhyay P.K. (1998). Moore's Law Governs The Silicon Revolution. *Proceedings of the IEEE*. **86**, 78-81.
- [6] Faruk Özek. 1995. Optoelektronik. 1: 29. Ankara: A. Ü.F.F. Döner Sermaye işletmesi Yayınları.
- [7] Ning Dai. (2015). Nanophotonics, *Nanotechnology Reviews*, **4**, 207.
- [8] Jeremy J. Ramsden. 2016. Nanotechnology An Introduction. 1: 2. USA: William Andrew Publishing Elsevier.
- [9] Abad E. et al. 2005. Nano Dictionary. Collegium Basilea. Basel Swiss.
- [10] Ramsden J.J. (2013). The Nanotechnology Industry. *Nanotechnology Perceptions*. **9**, 102-118.
- [11] Üçüncü Tunca E. (2015). Nanoteknolojinin Temeli Nanopartiküller ve Nanopartiküllerin Fitoremediasyonu. *Ordu Üniversitesi Bilim Teknik Dergisi*. **5**, 23-34.
- [12] Hulla JE., Sahu SC., Hayes AW. (2015). Nanotechnology: History and Future. *Human and Experimental Toxicology*. **34**, 1318-1321.
- [13] Pan D., Wei H., Jia Z., Xu H. (2014). Mode Conversion of Propagating Surface Plasmons in Nanophotonic Networks Induced by Structural Symmetry Breaking. *Nature Publishing Scientific Report*. **4**, 4993
- [14] Xu H., Bjerneld E.J., Kall, M., Börjesson L. (1999). Spectroscopy Of Single Hemoglobin Molecules By Surface Enhanced Raman Scattering. *Physical Review Letters*. **83**, 4357-4360.
- [15] Xu H., Aizpurua J., Kall M., Apell P. (2000). Electromagnetic Contributions to Single-Molecule Sensitivity in Surface-Enhanced Raman Scattering. *Physical Review Letters*. **62**, 4318-4324.
- [16] Mühlischlegel P., Eisler H.J., Martin O. J. F., Hecht B., Pohl D. W. (2005). Resonant Optical Antennas. *Science*. **308**, 1607-1609.
- [17] Kim S., Jin J., Kim Y.J., Park I.Y., Kim Y., Kim S.W. (2008). High-Harmonic Generation by Resonant Plasmon Field Enhancement. *Nature*, **453**, 757-760.

- [18] Fang N., Lee H., Sun C., Zhang X. (2005). Sub-Diffraction-Limited Optical Imaging with a Silver Superlens. *Science*. **308**, 534–537.
- [19] Kawata S., Inouye Y., Verma P. (2009). Plasmonics For Near-Field Nano-Imaging and Superlensing. *Nature Photonics*, **3**, 388–394.
- [20] Bozhevolnyi S.I., Volkov V.S., Devaux E., Laluet J.Y., Ebbesen T.W. (2006). Channel Plasmon Subwavelength Waveguide Components Including Interferometers and Ring Resonators. *Nature*. **440**, 508–511.
- [21] Ebbesen T. W., Genet C., Bozhevolnyi, S. I. (2008). Surface-Plasmon Circuitry. *Physics Today*. **61**, 44–50.
- [22] Wang H., Wu Y., Lassiter B., Nehl C.L., Hafner J.H., Nordlander P., Halas N.J. (2006). Symmetry Breaking in Individual Plasmonic Nanoparticles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. **103**, 10856–10860.
- [23] Wu Y., Nordlander P. (2006) Plasmon Hybridization in Nanoshells With a Nonconcentric Core. *Journal of Chemical Physics*. **125**, 124708.
- [24] Geddes C.D., Aslan K. (2004). Plasmonics, *Journal of Fluorescence*, **14**, 329.
- [25] Richard B.M. Schasfoort. 2013. Handbook Of Surface Plasmon Resonance. 1: 2. Netherlands: Royal Society Of Chemistry.
- [26] Yongqi Fu, Fengzhou Fang, Zongwei Xu. 2011. Nanofabrication. 1: China: In Tech.
- [27] Sriram M., Zong K., Vivekchand S. R. C., Gooding J.J. (2015). Single Nanoparticle Plasmonic Sensors. *Sensors*. **15**, 25774-25792.
- [28] Ateş H., Bahçeci E. (2015). Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*. **3**, 483-499.
- [29] Galisteo-López JF., Ibisate M., Sapienza R., Froufe-Pérez L.S., Blanco A., López C. (2010). Self-Assembled Photonic Structures. *Advanced Materials*. **23**, 30-69.
- [30] Mastrangeli M., Abbasi S., Varel C., Hoof C.V., Celis J.P., Bohringer K.F. (2009). Self-assembly From Milli- to Nanoscales: Methods and Applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. **19**, 83001.
- [31] Fan J.A., Wu C., Bao K., Bao J., Bardhan R., Halas N., Manoharan V.N., Nordlander P., Shvets G. Federico C. (2010). Self-Assembled Plasmonic Nanoparticle Clusters, *American Association for the Advancement of Science*, **328**, 1135-1138.
- [32] Prodan E., Radloff C., Halas N. J., Nordlander P. (2003). A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures. *Science*. **302**, 419-422.
- [33] Hill R.T. (2015). Plasmonic Biosensors. *Wires Nanomed Nanobiotechnol*. **7**, 152-168

- [34] Mock JJ., Barbic M., Smith DR., Schultz DA., Schultz S. (2002). Shape Effects in Plasmon Resonance of Individual Colloidal Silver Nanoparticles. *Journal of Chemical Physics*. **116**, 6755.
- [35] Anker J., Hall W., Lyandres O., Shah N., Zhao J., VanDuyne RP. (2008). Biosensing With Plasmonic Nanosensors. *Nat Mater* 2008, 7:442–453.
- [36] Lu X., Rycenga M., Skrabalak S.E., Wiley B., Xia Y. (2009). Chemical Synthesis Of Novel Plasmonic Nanoparticles. *The Annual Review of Physical Chemistry*. **60**, 167-92.
- [37] Henzie J., Lee J., Lee M.H., Hasan W., Odom T.W. (2009). Nanofabrication Of Plasmonic Structures, *The Annual Review of Physical Chemistry*, **60**, 147-65.
- [38] Gordon R. (2008). Surface Plasmon Nanophotonics: A Tutorial, *Nanotechnology Magazine IEEE*, **2**, 12-18.
- [39] Sommerfeld A. (1909). Über Die Ausbreitung Der Wellen in Der Drahtlosen Telegraphie. *Annalen Physik*. **28**, 665–736.
- [40] Jeremy J. Ramsden. 2016. Nanotechnology An Introduction. 1: 2. USA: William Andrew Publishing Elsevier.
- [41] Lim W.Q., Gao.Z. (2016). Plasmonic Nanoparticles in Biomedicine. *Nanotoday*. **11**, 168-188.
- [42] Zeng S., Baillargeat D., Hod H.P., Yong K.T.(2014). Nanomaterials Enhanced Surface Plasmon Resonance For Biological and Chemical Sensing Applications. *Chemical Society Reviews*. **43**, 3426.
- [43] Ritchie R.H. (1957). Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. *Published by the American Physical Society*. **106**, 874.
- [44] Heinz Raether. 1988. Surface Polaritons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings. 111:1. Berlin: Springer-Verlag.
- [45] Vidal G.F. J., Pendry J. B. (1996). Collective Theory for Surface Enhanced Raman Scattering. *Physical Review Letters*. **77**, 1163.
- [46] McFarland A.D., Van Duyne R.P. (2003). Single Silver Nanoparticles as Real-Time Optical Sensors with Zeptomole Sensitivity. *Nano Letters*. **3(8)**, 1057–106.
- [47] Jensen T.R., Duval M.L., Kelly K.L., Lazarides A.A, Schatz G.C., Van Duyne R.P. (1999). Nanosphere Lithography: Effect of the External Dielectric Medium on the Surface Plasmon Resonance Spectrum of a Periodic Array of Silver Nanoparticles. *Physical Chemistry*. **103(45)**, 9846–9853.
- [48] Kauranen M., Zayats A.V. (2012). Nonlinear Plasmonics. *Nature Photonics*. **6**, 737-748.
- [49] Faraday M. (1857). Experimental Relations of Gold and Other Metals to Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. **147**, 145–81.

- [50] Masoomi M.Y, Morsali A. (2012). Applications of Metal–Organic Coordination Polymers As Precursors For Preparation Of Nano-Materials. *Journal of Coordination Chemistry*. **256**, 2921-2943.
- [51] Haverkamp R.G., Marshall A.T., Agterveld D.V. (2007). Pick Your Carats: Nanoparticles of Gold–Silver–Copper Alloy Produced in Vivo. *Journal of Nanoparticle Research*. **9**, 697-700.
- [52] Siripattanakul-Ratpukdi S., Ploychankul C., Limpiyakorn T., Vangnai A.S., Rongsayamanont C., Khan E. (2014). Mitigation of Nitrification Inhibition by Silver Nanoparticles Using Cell Entrapment Technique. *Journal of Nanoparticle Research*, **16**, 2218.
- [53] Asztemborska M., Steborowski R., Kowalska J., Bystrzejewska-Piotrowska G. (2015). Accumulation of Platinum Nanoparticles by *Sinapis alba* and *Lepidium sativum* Plants. *Water Air, and Soil Pollution*. **226**, 1573-2932.
- [54] Yáñez-Sedeño P., Pingarrón J.M. (2005). Gold Nanoparticle-Based Electrochemical Biosensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistr.* **382**, 884-886.
- [55] Dhibi A., Sassi I., Oumezzine M. (2015). Surface Plasmon Resonance Sensor Based on Bimetallic Alloys Grating. *Indian Journal of Physics*. **90**, 125–130.
- [56] Roy D., ChhowallaM., Wang H., Sano N., Alexandrou I., Clyne T.W., Amaratunga G.A.J. (2003). Characterisation of Carbon Cano-onions using Raman Spectroscopy. *Chemical Physics Letters*. **373**, 52–56.
- [57] Alleyne C.J., Kirk A.G., McPhedran R.C, Nicorovici N.A.P., Maystre D. (2007). Enhanced SPR Sensitivity Using Periodic Metallic Structures. *The Optical Society*. **13**, 8163-8169.
- [58] Roh S., Chung T. Lee B. (2011). Overview of the Characteristics of Micro- and Nano-Structured Surface Plasmon Resonance Sensors. *Sensors*. **11(2)**, 1565-1588.
- [59] Jha R., Sharma A.J. (2009). High-Performance Sensor Based on Surface Plasmon Resonance with Chalcogenide Prism and Aluminum for Detection in Infrared. *The Optical Society*. **34**, 749-751.
- [60] Schuster T., Neumann N., Schaffer C.G. (2010). A Fiber-Optic Surface-Plasmon-Resonance Bio-Sensor. *Optical Society of America*. **309**, 8964.
- [61] Choudhary M., Mishra V N., Dwivedi R. (2013). *Proceedings of SPIE*. 8760 87601X.
- [62] Mevold A.HH., Liu J.Y, Huang L.Y., Liao H.L., Yang M.C., Chan T.Y., Wang K.S., Wang J.K., Wang Y.L., LiuT.Y. (2015). Core-Shell structure of Gold Nanoparticles with Inositol Hexaphosphate Nanohybrids for Label-Free and Rapid Detection by SERS Nanotechnology. *Journal of Nanomaterials*. **2015**, 9.
- [63] Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A. J. (1974). Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. *Chemical Physics Letters*. **26**, 163-166.

- [64] Roy D., Chhowalla M., Wang H., Sano N., Alexandrou I., Clyne T.W., Amaratunga G.A.J. (2003). Characterisation of Carbon Nano-Onions Using Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*. **373**, 52-56.
- [65] Agrawal H., Awasthi K., Saraswa V.K. (2015). Poly (Ethylene Terephthalate)-ZnO Nanocomposites: Optical and Raman Studies. *Macromolecular Symposia*. **357**, 105-108.
- [66] Kusić D., Kampe B., Ramoji A., Neugebauer U., Rösch P., Popp J. (2015). Raman Spectroscopic Differentiation of Planktonic Bacteria and Biofilms. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **407**, 6803–6813.
- [67] Lin W.C., Liao L.S., Chen Y.H., Chang H.C., Tsai D.P., Chiang H.P. (2011). Size Dependence of Nanoparticle-SERS Enhancement from Silver Film over Nanosphere (AgFON) Substrate. *Plasmonics*. **6**, 201-206.
- [68] Zeren C., Açıkgöz G., Hamamcı B. (2015). Tıp ve Adli Bilimlerde Raman Uygulamaları. *Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*. **24**, 109-112.
- [69] Cialla D., März A., Böhme R., Theil F., Weber K., Schmitt M., Popp J.. (2012). Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Progress and Trends. *Anal Bioanal Chem*, **403**, 27-54.
- [70] Becht S., Ernst S., Bappert R., Feldmann C. (2010). Nanomaterialien Zum Anfassen. *Chemie Unserer Zeit*. **44(1)**, 14–23.
- [71] Love SA., Marquis B.J., Haynes CL. (2008). Recent Advances in Nanomaterial P: Fundamental Studies and Applications. *Appl Spectrosc*. **62(12)**, 346A–362A.
- [72] Fana M., Andradec G.F.S., Brodod A.G.(2011). A Review on the Fabrication of Substrates for Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Their Applications in Analytical Chemistry. *Analytica Chimica Acta*. **693**, 7-25.
- [73] Jeanmaire D.L., Vanduyne R.P., (1977). Surface Raman Spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **84**, 1-20.
- [74] Albrecht M.G., Creighton J.A. (1977). Anomalous Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode. *Journal of the American Chemical Society*. **99**, 5215–5217.
- [75] Haverkamp R.G., Marshall A.T. (2008). The Mechanism of Metal Nanoparticle Formation in Plants: Limits on Accumulation. *Journal of Nanoparticle Research*. **11**, 1453–1463.
- [76] Rodrigo D, Limaj O., Janner D., Etezadi D., Abajo F.J.G., Pruneri V., Altug H. (2015). Mid-Infrared Plasmonic Biosensing With Graphene. *Science*. **349**, 165-168.
- [77] Pease R.F.W. (2006). Electron Beam Lithography. *Journal Contemporary Physics*. **22**, 1981
- [78] Goia D.V., Matijevic E. (1998). Preparation of Monodispersed Metal Particles. *New Journal of Chemistry*. **22**, 1203-1215.

- [79] Lu A.-H., Salabas E.L., Schüth F. (2007). Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie*. **46**, 1222-1244.
- [80] Rao C.N.R., SVivekchand .R.C., Biswas K., Govindaraj A. (2007). Synthesis of Inorganic Nanomaterials. *Dalton Transactions*. **0**, 3728-3749.
- [81] Park J., Joo J., Kwon S.G., Jang Y., Hyeon T. (2007). Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angewandte. Chemie*. **46**, 4630-4660.
- [82] Vollmer C., Janiak C. (2011). Naked Metal Nanoparticles From Metal Carbonyls in Ionic Liquids: Easy Synthesis and Stabilization. *Coordination Chemistry Reviews*. **255**, 2039-2057.
- [83] Ma X., Wang C.. (2010). Fullerene Nanoparticles Affect the Fate and Uptake of Trichloroethylene in Phytoremediation Systems. *Environmental Engineering Science*. **27(11)**, 989-992.
- [84] Kruss S., Hilme A.J., Zhang J., Reuel N.F., Mu B., Strano M.S. (2013). Carbon nanotubes as Optical Biomedical Sensors. *Advanced Drug Delivery Reviews*. **65**, 1933-1950.
- [85] Bisker G., Minai L., Yelin D. (2012). Controlled Fabrication of Gold Nanoparticle and Fluorescent Protein Conjugates. *Plasmonics*. **7**, 609–617.
- [86] 76] Claudio L.D.C., Brian S.M. (2002). Nanoparticles From Mechanical Attrition Synthesis Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles. *American Scientific Publishers*. **7**, 11.
- [87] Suryanarayana C. (2004). Mechanical Alloying And Milling. *Progress in Materials Science*. **46**, 1-184.
- [88] Dictionary of nanotechnology (Nanodictionary)
http://www.nanodic.com/nanofabrication/Mechanical_alloying.html
 May 2015.
- [89] Huang X., El-Sayed I.H., Qian W., El-Sayed M.A. (2006). Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*. **128**, 2115–2120.
- [90] Zhang B., Kumar R.B., Dai H.J., Feldman B.J. (2014). A Plasmonic Chip For Biomarker Discovery and Diagnosis of Type 1 Diabetes. *Nature Medicine*. **20**, 948–953.
- [91] Murphy C.J., Gole A.M., Stone J.W., Sisco P.N., Alkilany A.M., Goldsmith E.C., Baxter, S.C. (2008). Gold nanoparticles in Biology: Beyond Toxicity to Cellular Imaging *Accounts of Chemical Research*. **41**, 1721–1730.
- [92] Southern Š.O., Mentzer M.A., Rodriguez-Chavez I., Wotring V.E., Holler S., Dantham, V.R., Keng D., Kolchenko V., Arnol S. (2014). Label-Free Single Cancer Marker Protein Detection Using a Nanoplasmonic-Photonic Hybrid Whispering Gallery Mode Biosensor. *Third Asia Pacific. Opt. Sens. Conf.* **9112**
- [93] Velev O.D., Gupta S. (2009). Materials Fabricated by Micro- and Nanoparticle Assembly – The Challenging Path from Science to Engineering. *Advanced Materials*. **21**, 1897-1905.

- [94] Menceloğlu Y.Z., Kırca M.B. Nanoteknoloji ve Türkiye, TÜSİAD. Kasım 2008.
- [95] Luther W. International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology. Nanotechnology. Technical Report. March 2004.
- [96] Chen L., Shen Y., Bai J., Wang C. (2009). Novel Symmetrical Coralloid Cu 3D Superstructures: Solid-State Synthesis From a Cu-Carboxylate MOF and Their in-Situ Thermal Conversion. *Journal of Solid State Chemistry*. **182**, 2298-2306.
- [97] Jensen T.R., Malinsky D, Haynes M., Van Duyne R. P. (2000). Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry*. **104**, 10549–10556.
- [98] Jensen T.R, Duval M.L, Kelly K.L., Lazarides A.A, Schatz G.C., Van Duyne R.P. (1999) Nanosphere lithography: Effect Of the External Dielectric Medium on the Surface Plasmon Resonance Spectrum of a Periodic Array of Silver Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry*. **103**, 9846–9853.
- [99] Chan G.H., Zhao J., Hicks E.M., Schatz G C. VanDuyne R.P. (2007). Plasmonic Properties of Copper Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography. *Nano Letters*. **7**, 1947–1952.
- [100] Bisker G.; Yelin D. (2012). Noble-Metal Nanoparticles and Short Pulses for Nanomanipulations: Theoretical Analysis. *Journal of the Optical Society of America*. **29**, 1383–1393.
- [101] Kumar A., Xu S., Xu O. (2013). Synergistic Catalysis over Bimetallic Alloy Nanoparticles. *Chemical and Electronic Properties, and their Catalytic Consequences*. **5**, 652-675.
- [102] Chen H. M., Liu R.-S. (2011). Architecture of Metallic Nanostructures: Synthesis Strategy and Specific Applications. *Journal of Physical Chemistry*. **115**, 3513 –3527.
- [103] Chen S., Yang Y.(2002). Magnetoelectrochemistry of Gold Nanoparticle Quantized Capacitance Charging. *Journal of the American Chemical Society*. **124**, 5280 –5281.
- [104] El-Sayed M. A. (2001). Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes. *Accounts of Chemical Research*. **34**, 257– 264.
- [105] Chen H. M., Liu R.-S., Li H., Zeng H. C. (2006). Generating Isotropic Superparamagnetic Interconnectivity for the Two-Dimensional Organization of Nanostructured Building Blocks. *Angeandte Chemie*. **45**, 2713-2717.
- [106] Peyser L.A., Vinson A.E., Bartko A.P., Dickson R.M. (2001). Individual Water-Soluble Dendrimer-Encapsulated Silver Nanodot Fluorescence. *Science*. **291**, 103 –106.
- [107] Nie S., Emory S. R. (1997). Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science*. **275**, 1102– 1106.
- [108] Tessier P.M., Velez O.D., Kalambur A.T., Rabolt J.F., Lenhoff A.M., Kaler E. W. (2000). Assembly of Gold Nanostructured Films Templated by Colloidal

- Crystals and Use in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*. **122**, 9554–9555.
- [109] Yia Z., Tan X., Niub G., Xua X., Li X., Ye X., Luo J., Luo B., Wub W., Tang Y., Yia Y. (2012). Facile Preparation of Dendritic Ag–Pd Bimetallic Nanostructures on the Surface of Cu Foil For Application As a SERS-Substrate. *Applied Surface Science*. **258**, 5429-5437.
- [110] Tao F., Grass M.E., Zhang Y., Butcher D.R., Aksoy F., Aloni S., Altoe V., Alayoglu S., Renzas J.R., Tsung C.K., Zhu Z., Liu Z., Salmeron M., Somorjai G.A. (2010). Evolution of Structure and Chemistry of Bimetallic Nanoparticle Catalysts under Reaction Conditions. *Journal of the American Chemical Society*. **132**, 8697-8703.
- [111] Cheng F.Y., Chen C.T., Ye C.S. (2009). Comparative Efficiencies of Photothermal Destruction of Malignant Cells Using Antibody-Coated Silica@Au Nanoshells, Hollow Au/Ag Nanospheres and Au Nanorods. *Nanotechnology*. **20**, 425-104.
- [112] Kumar G.V.P., Shruthi S., Vibha B., Reddy B.A.A., Kundu T.K., Narayana C. (2007). Hot Spots in Ag Core–Au Shell Nanoparticles Potent for Surface-Enhanced Raman Scattering Studies of Biomolecules. *Journal of Physical Chemistry*. **111**, 4388-4392.
- [113] Yi Z., Xu X.B., Li X.B., Luo J.S., Wu W.D., Tang Y.J., Yi Y.G. (2011). Facile Preparation of Au/Ag Bimetallic Hollow Nanospheres and its Application in Surface-Enhanced Raman Scattering. *Applied Surface Science*. **258**, 212-217.
- [114] Wang D. S., Li Y. (2011). Bimetallic Nanocrystals: Liquid-Phase Synthesis and Catalytic Applications. *Advanced Materials*. **23**, 1044 – 1060.
- [115] Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E. F., Moya X., Manosa L., Planes A. (2005). Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn Alloys. *Nature Materials*. **4**, 450–454.
- [116] Gschneidner K., Russell A., Pecharsky A., Morris J., Zhang Z. H., Lograsso T., Hsu D., Lo C.H.C., Ye Y.Y., Slager A., Kesse D. (2003). A Family of Ductile Intermetallic Compounds *Nature Materials*. **2**, 587– 591.
- [117] Jiang H.-L., Xu Q. (2011). Recent Progress in Synergistic Catalysis Over Heterometallic Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*. **21**, 13705 – 13725.
- [118] Hsu K.H., Fang N., Fung K.H. (2014). A study on The Spectral Characteristics of Surface Enhanced Raman Scattering Based on Far-Field Extinction and Near-Field Electromagnetic Field Intensity of 2D Nanostructures. *Journal of Raman Spectroscopy*. **46**, 59-63.
- [119] Haynes C.L., VanDuyne R.P. (2003). Plasmonic Materials For Surface-Enhanced Sensing and Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*. **107**, 7426–33.
- [120] McFarland A. D., Young M. A., Dieringer J. A., Van Duyne R. P. (2005). *Journal of Physical Chemistry*. **109**, 11279–85.

- [121] Pang S., Yang T., He L. (2016). Review of Surface Enhanced Raman Spectroscopic (SERS) Detection of Synthetic Chemical Pesticides. *Trends in Analytical Chemistry*. **85**, 73-82.
- [122] Han S. (2015). Optimization of Aggregating Agents and SERS Substrates for SERS Detection of Cotinine and Trans 3'-hydroxycotinine. *Published by ProQuest*. **48**, 1346.
- [123] Ouara Neumann. 2013. Plasmonic Nanostructures for Solar and Biological Application. Published by ProQuest LLC. UMI Number: 3577556.
- [124] Li C, Yang C., Xu S., Zhang C, Li Z, Liu X, Jiang S., Huo Y., Liu A., Man B. (2017). Ag₂O@Ag core-shell structure on PMMA as Low-Cost and Ultrasensitive Flexible Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate. *Journal of Alloys and Compounds*. **695**, 1677-1684.
- [125] Talley C.E., Huser T., Hollars C.W., Jusinski L, Laurence T., Lane S. (2005). Intracellular pH Sensors Based on Surface-Enhanced Raman Scattering. *National Library of Medicine National Institutes of Health*. **76(23)**, 7064.
- [126] Haynes C.L., McFarland A. D., Duyne, R. P. V. (2005). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Anal. Chem.*, **77**, 338A.
- [127] Junmei Li, Xiaoxuan Xu, Yufang Wang, Meng Wang, Zhifu Dong, Wanhui Tian, Jiaming Sun, Cunzhou Zhang and Bin Wang. (2011). The Observation of The Localized Surface Plasmons and Its Coupling, *Raman Spectroscopy*, **43**, 863–868.
- [128] Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L. T., Itzkan I., Dasari R. R., Feld M. S. (1997). Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Physical Review Letters*, **78**, 1667.
- [129] Faulds K., Jarvis R., Smith W. E., Grahama D., Goodacre R. (2008). Multiplexed Detection of Six Labelled Oligonucleotides Using Surface Enhanced Resonance Raman scattering (SERRS). *Analyst*. **133**, 1505.
- [130] Stokes R. J., McKenzie F., McFarlane E., Ricketts A., Tetley L., Faulds K., Alexander J., Graham D. (2009). Rapid Cell Mapping Using Nanoparticles and SERRS. *Analyst*. **134**, 170.
- [131] Zhang H., Yang S., Zhou Z., Yang L., Wang P, Fang Y. (2017). The Suitable Condition of Using LSPR Model in SERS: LSPR Effect Versus Chemical Effect on Microparticles Surface-Modified with Nanostructures, *Plasmonics*, **12**, 77-81.
- [132] Hong K.Y., Brolo A.G. (2017). Polarization-dependent surface-enhanced Raman scattering (SERS) From Microarrays, *Analytica Chimica Acta*, **972**, 73-80.
- [133] Gupta R., Weimer W.A. (2003). High Enhancement Factor Gold Films for Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, **374**, 302-306.
- [134] Chit Yaw Fu, Dinish U. S, Kiang Wei Khoa, Douglas Goh Wenda, Malini Olivo. (2011). Development of Au/Ag Substrate with Alternating Nanosphere Array for SERS-based Biosensing, *Spie-Osa*, **8090**, 8090B5.

- [135] Keren S., Zavaleta C., Cheng Z. (2007). "Noninvasive Molecular Imaging of Small Living Subjects Using Raman Spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **105**(15), 5844-5849.
- [136] Kelly K. L., Coronado E., Zhao L. L. (2003). The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *Journal of Physical Chemistry* .**107**(3), 668-677.
- [137] Kahraman M., Mullen E.R., Korkmaz A. Wachsmann-Hogiu S. (2017). Fundamentals and Applications of SERS-Based Bioanalytical Sensing. *Nanophotonics*.**6**(5), 831–852
- [138] Ko H., Singamaneni S., Tsukruk V. V. (2008). Nanostructured Surfaces and Assemblies as SERS Media. *Small*, **4**(10), 1576-1599.
- [139] Qian X., Peng X. H., Ansari D. O. (2008). In Vivo Tumor Targeting and Spectroscopic Detection with Surfaceenhanced Raman Nanoparticle tags. *Nature Biotechnology*. **26**(1), 83-90.
- [140] Pal A.K, Mohan D.B. (2017). SERS Enhancement, Sensitivity and Homogeneity Studies on Bimetallic Ag-Cu Films Through Tuning of Broad Band SPR Towards Red Region, *Journal of Alloys and Compounds*, **698**, 460-468.
- [141] Dong X., Zou X., Liu X., Lu P., Yang J., Lin D., Zhang L., Zhaa L. (2014). Temperature-Tunable Plasmonic Property and SERS Activity of Themonodisperse Thermo-Responsive Composite Microgels Withcore–Shell Structure Based on Gold Nanorod as Core. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **452**, 46-52.
- [142] Scaglione F., Paschalidou E.M., Rizzi P., Bordiga S., Battezzati L. (2015). Nanoporous Gold Obtained From a Metallic Glass Precursor used as Substrate for Surface-Enhanced Raman Scattering. *Philosophical Magazine Letters*, **95**, 474-482.
- [143] Vinod M., Gopchandran K.G. (2014). Au, Ag and Au:Ag Colloidal Nanoparticles Synthesized by Pulsed Laser Ablation as SERS Substrates. *Progress in Natural ScienceMaterials International*, **24**, 569-578.
- [144] Qiu H.J., Xu H.T., Liu L., Wang Y. (2015). Correlation of the Structure and Spplications of Sealloyed Nanoporous Metals in Catalysis and Energy Conversion/storage. *Nanoscale*. **7**, 386-400
- [145] Kumar A., Xu O.. (2013). Synergistic Catalysis Over Bimetallic Alloy Nanoparticles, *Chem Cat Chem*, **5**, 652-676.
- [146] Lin W.C., Liao L.S., Chen Y.H., Hung H.C., Tsai D.P., Chiang H.P. (2010). Size Dependence of Nanoparticle-SERS Enhancement from Silver Film over Nanosphere (AgFON) Substrate. *Plasmonics*. **6**, 201-206.
- [147] Galisteo-López J.F, Ibisate M., Sapienza R., Luis S., -Pérez F., Blanco A., López C. (2011). Self-Assembled Photonic Structures. *Advenced. Material*, **23**, 30-69.

- [148] Guo X., Guo Z., Jin Y., Liu Z., Zhang W., Huang D.. (2012). Silver–Gold Core-Shell Nanoparticles Containing Methylene Blue as SERS Labels for Probing and Imaging of Live Cells. *Microchim Acta*, **178**, 229-236.
- [149] Huang Y., Yang Y., Chen Z., Li X., Nogami M. (2008). Fabricating Au–Ag core-shell composite films for surface-enhanced Raman scattering. *Mater Sci*, **43**, 5390-5393.
- [150] Qian H., Xu M., Li X., Ji M., Cheng L., Shoaib A., Liu L., Jiang L., Zhu H., Zhang J. (2016). Surface micro/nanostructure evolution of Au–Ag Alloy Nanoplates: Synthesis, Simulation, Plasmonic Photothermal and Surface-Enhanced Raman Scattering Applications, *Nano Research*, **9**, 876-785.
- [151] Luo Z., Chen K, Lu D, Han D, Zou H. (2011). Synthesis of p-Aminothiophenol Embedded Gold/Silver Core-Shell Nanostructures as Novel SERS Tags For Biosensing Applications, *Microchim Acta*, **173**, 149-156
- [152] Kahraman M., Ozbay A., Yuksel H., Solmaz R. Demir B., Caglayan H. (2017). Tunable Plasmonic Silver Nanodomes for Surface-Enhanced Raman Scattering. *Plasmonics*. **13**, 785–795.

