
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

LAZER ABLASYON TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN AU NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Barış BAYRAM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARALIK 2019

Barış BAYRAM tarafından hazırlanan "LAZER ABLASYON TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN Au NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Semran SAĞLAM

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi ……..……..

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

Başkan: Prof. Dr. Celal BAYRAK

Fizik Eğitimi Ana Bilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi ...……

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

Üye: Prof. Dr. Hakan ATEŞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi ...……

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

Tez Savunma Tarihi: 16/12/2019

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

……..…….

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Barış BAYRAM
16/12/2019

LAZER ABLASYON TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN Au NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Barış BAYRAM

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2019

ÖZET

Altın nanoparçacıklar (Au NP ’ler), mükemmel biyouyumluluk, kimyasal stabilite ve teşvik edici optik özellikleri sebebiyle nanotıpdaki araştırma ve uygulamaların odak noktasıdır. Tez çalışmasının amacı, su veya polimer çözeltilerinde hazırlanan, lazerle sentezlenmiş Au NP ’lerin insan hücre dizilerindeki güvenilirlik, yükleme ve biyolojik davranışlarını karşılayacak üretim yapılmasıdır. Bu Au NP ’lerin üretimi, sıvı ortamda darbeli lazer ablasyon tekniği ile yapılmıştır. Lazer ablasyon işlemi, fiber lazer kullanan lazer nanoparçacık sentez sistemi (lazer ablasyon) ile yapılmıştır. Au NP numunelerinin saf deiyonize suda, küçük boyut dağılımına sahip olarak elde edilmesi için, lazer ablasyonu ile üretilen NP ’lere lazer parçalanma aşaması uygulanmıştır. Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile mikroyapı, NP ’lerin UV / Vis spektrometresi ile optik absorbsiyon spektrumu ve NP ’lerin bir spektrofotometre kullanarak akış spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen spektrum sonuçlarının literatür ile uygunluğu değerlendirilmiştir.

Bilim Kodu	:	20215
Anahtar Kelimeler	:	Au Nanoparçacık, Biyouyumluluk, Optik Özellikler, Nano Teknoloji
Sayfa Adedi	:	45
Danışman	:	Prof.Dr.Semran SAĞLAM

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Au NANOPARTICLE BY LASER ABLATION TECHNIQUE

(M. Sc. Thesis)

Barış BAYRAM

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2019

ABSTRACT

Gold nanoparticles (Au NPs) are the focus of research and applications in nanomedicine because of their excellent biocompatibility, chemical stability and stimulating optical properties. The aim of the thesis is to produce the safety, loading and biological behavior of laser synthesized Au NPs prepared in water or polymer solutions in human cell lines. This production has been prepared for pulsed laser ablation technique in Au medium with Au NPs. Laser ablation was performed with laser nanoparticle synthesis system (laser ablation) using fiber laser. In order to obtain Au NP samples in pure deionized water with small size distribution, the laser fragmentation step was applied to the NPs produced by laser ablation. Microstructure were investigated by using high resolution transmission electron microscopy (TEM), optical absorption was examined using UV / Vis spectrometry of NPs and flow spectra of NPs were characterized by a spectrophotometer. The suitability of the obtained spectrum results with the literature was evaluated.

Science Code	:	20215
Key Words	:	Au Nanoparticle, Biocompatibility, Optical Properties, Nanotechnology
Page Number	:	45
Supervisor	:	Prof.Dr.Semran SAGLAM

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada hem bilimsel hem de manevi desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Semran Sağlam hocam ’a teşekkür ederim, saygı ve sevgilerimi sunarım.

Deneysel çalışma ortamımın oluşturulmasını sağlayan, manevi ve bilimsel desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Hakan Ateş hocam ’a teşekkür ederim, saygı ve sevgilerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen eşim Ayşe Gül Bayram, babam Savaş Bayram, annem Uğur Bayram ’a da ayrı ayrı teşekkür eder saygı ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR xiv

1. GİRİŞ 1

2. NANOPARÇACIK SENTEZLEME YÖNTEMLERİ 3

2.1. Lazer Ablasyonu 4

2.1.1. Darbeli lazer ablasyon metodu 8

2.2. Literatürde Darbeli Lazer Ablasyonu ile Altın Nanoparçacık Üretimi 13

3. DENEYSEL ÇALIŞMA 21

3.1. Nanoparçacık Üretim Düzeneği 21

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları 24

3.2.1. Yapısal karakterizasyon 24

4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI 27

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 33

KAYNAKLAR 35

ÖZGEÇMİŞ 45

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.1. Kullanılan Lazer Parametreleri……....21

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Lazer ablasyon süreçleri ve her biri sırasında meydana gelen mekanizmalar.....5

Şekil 2.2. Lazer ablasyon ’un şematik gösterimi 7

Şekil 2.3. PLA mekanizmasının sıvı içindeki değişimi 10

Şekil 2.4. Sıvı içinde lazer ablasyon yoluyla nanoparçacıkların oluşum safhaları 11

Şekil 2.5. Lazer ablasyonla Au nanoparçacık üretim düzeneği 14

Şekil 2.6. Üretilen Au nanoparçacıkların TEM görüntüleri 15

Şekil 2.7. Üretilen Au nanoparçacıkların TEM görüntüsü ve küresel şekli 16

Şekil 2.8. 1064 nm dalgaboyunda lazer akışlarında üretilen Au NP ’lerin TEM görüntüsü……18

Şekil 2.9. 532 nm dalga boyunda lazer akışlarında üretilen Au NP ’lerin TEM görüntüsü……....18

Şekil 2.10. Farklı dalgaboylarında hazırlanan Au NP ’lerin optik sönüm spektrumları.....19

Şekil 3.1. Okyay Research & Technology tarafından geliştirilen Lazer sistemi 22

Şekil 3.2. Sıvı içerisinde Darbeli Lazer Ablasyon ile Nanomalzeme üretim düzeneği.....23

Şekil 3.3. Okyay Research & Technology tarafından geliştirilen Lazer sistemi 23

Şekil 3.4. Okyay Research & Technology tarafından geliştirilen Lazer sistemi 24

Şekil 4.1. Au NP ’lerin 40 mJ/cm^2 Lazer akışındaki TEM görüntüsü.....28

Şekil 4.2. Au NP ’lerin 100 mJ/cm^2 Lazer akışındaki TEM görüntüsü.....28

Şekil 4.3. 40-70-100 mJ/cm^2 farklı lazer değerlerinde üretilen Au NP ’ler……...……29

Şekil 4.4. Üretilen Au NP ’lerin absorbsiyonu.… .....…30

Şekil 4.5. Üretilen Au NP ’lerin iletim spektrumları.… 31

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklamalar**
Ag	Gümüş
Au	Altın
fs	Femtosaniye
λ	Dalga boyu
mJ	Milijoule
nm	Nanometre
ns	Nanosaniye

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
LIBS	Lazer Kaynaklı Analiz Spektroskopisi
Nd: YLF	Neodimyum Katkılı İtriyum Lityum Florür
NP	Nanoparçacık
PLA	Darbeli Lazer Ablasyon
PLAL	Sıvı İçerisinde Darbeli Lazer Ablasyon

1. GİRİŞ

İnorganik, organik ve hibrit nanoparçacıklar (NP 'ler) nanotıptaki çeşitli araştırma faaliyetlerinin odağı olmuş, özel boyutlarından, şekillerinden, yüzey kimyasından ve fizikokimyasal özelliklerinden yararlanarak, geleceğe yön vermede dikkatleri üzerine çeken malzeme adayları olarak ortaya çıkmışlardır [1,2]. Biyomoleküller (nano taşıyıcılar olarak), biyolojik görüntüleme ve teşhis amacıyla [3,4] özellikle onkoloji alanında kullanılmaktadır [5,6]. Bunlardan bazıları hedefleme için modern bir "yön verme" mekanizması nedeniyle antikanser ilaçlara daha yüksek bir tedavi edicilik sağlar [7]. Küçük moleküller için membran geçirgenliğine dayanamayan tümörler, pasif hedefleme modunda NP 'lerin fiziksel özelliklerine ve boyutuna bağlı geliştirilmiş geçirgenlik ve tutma etkisinden dolayı tercih edilir [8]. Aktif modda yüzey kimyası (NP biyomoleküler korona dahil) biyolojik yüzeyler ve sistemler için hedefleme ve biyouyumluluk açısından uygundur [8].

En önemli özellikleri olarak; küçük ebat, geniş yüzey alanı-hacim oranı ve çoklu bir fonksiyonalizasyon, ayırt edici olan biyolojik özelliklerine katkıda bulunmasıdır. NP 'ler bağlayabilir, absorbe edebilir, kapsüllenebilir ve ilaçlar; deoksiribonükleik asit, ribonükleik asit, proteinler ve biyolojik problar gibi bileşikleri iyi verimlilikle taşırlar [9].

Kimyasal stabiliteleri ve öne çıkan optik özellikleri nedeniyle, altın nanoparçacıkları (Au NP 'ler) nanotıpta ilgi odağı haline gelmiştir [9]. Bu nanoyapılar, bir dizi iletkenliği sağlayan serbest elektronların kolektif salınımlarını desteklemekte benzersizdirler. Güçlü rezonans, emme-saçılma [10], özel bir alan geliştirme [11,12], optik rehberlik ve kırınım sınırının ötesinde görüntüleme [13] ve ultra hassas biyolojik algı dahil yeni fonksiyonelliklerinden dolayı [14,15] tipik olarak ~ 10^5 kat daha yüksek kesite sahip verimli optik absorbe edici boyalardan daha fazla, katı tümörlerin ışığa bağlı hipertermisi için kullanılmışlardır [16-18]. Au NP 'ler ayrıca fotoakustik [19] veya ışık saçılımı [20] ile aynı zamanda hareketli yüzeyi arttırılmış Raman saçılma bazlı etiketler oluşturarak kanser görüntüleme için [12] kontrast sağlayabilmiştir. Kanser hedeflemesi ve teşhisi için bununla birlikte, geleneksel sentetik koloidal metal nanoyapı yöntemleri (NP 'ler, nanorods, çekirdek kabukları) her zaman hedefli biyomedikal uygulamalarla tutarlı olmamaktadır. Örneğin, Au NP sentezlerinin çoğu, genel olarak artık anyonlar, ligandlar ve indirgeyici ajanlar tarafından bir yüzey kontaminasyonuna neden olan bir kimyasal indirgeme [21] ve dengeleyici ligandlara

bağlıdır [22,23]. Bu tür nanoyapıların sonuçta ortaya çıkan toksisitesi, in vivo uygulamalarını zorlaştırmaktadır [23,24].

Son sentezlerde, Au NP ’ler, yüzey kimyasını, fiziksel ve biyolojik özellikleri güçlü bir şekilde değiştiren sulu biyo-uyumlu ortamdaki lazer ablasyonu ile hazırlanmaktadır [25]. Ortak bir deney düzeneğinde, sulu ortama batırılmış bir Au hedefi yoğun lazer ile parçalanabilir. Doğal bir Au nanokümesi oluşumuna neden olan radyasyon [26] sulu ortama salındığında, bu nanokümeler NP ’lerin kolloidal bir çözeltisini oluşturur. Deiyonize sudaki lazerle ablasyon, ligandları ve reaktifleri stabilize etmeden, neredeyse monodispers bir durumda [27,28] son derece dengeli NP çözeltilerini oluşturur, böylece bu ligandların ve reaktiflerin önlenmesi daha da iyi bir biyo uyumluluk sağlar. Bu mükemmel denge, üretilen NP ’lerin önemli bir negatif yüklenmesinden kaynaklanan elektriksel itme etkisinden kaynaklanmaktadır [29]. Kimyasal türler, lazer sentezleri sırasında çözelti halinde bulunduğunda, büyümelerini durduran, lazerle oluşturulmuş nanokümelerle etkileşime gireler [30,31]. Böylece lazerle sentezlenmiş NP ’ler, onları çeşitli yeni biyo uyumlu malzemelerle reaktif kılan benzersiz yüzey kimyası sergilerler [32]. Örneğin, yüksek pH ’da bazı yüksek oksidasyon durumlarının varlığı nedeniyle, “O” işlevselliğine sahip olup; hidrojen bağlama etkileşimleri gösterirler [29-32].

Bu çalışmada, Sıvı içerisinde Darbeli Lazer Ablasyonu metodu ile altın nano parçacıklar üretilmiş olup, optik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Tezin birinci bölümünde Au NP ’lerin önemi, kullanım alanlarından özellikler, nanotıp ve görüntüleme çalışmalarındaki yeri verilerek bir giriş yapılmıştır. İkinci bölümde Au nanoparçacık sentezleme yöntemleri ve özellikle çalışma konusu olan Lazer ablasyon yöntemi tanıtılmıştır. Üçüncü bölümde yöntem, methot ve karakterize tekniklerinin içeriği oluşturduğu deneysel çalışma verilmiştir. Sonuçlar ve tartışma kısımları bölüm dörtte ve sonuç ve öneriler de beşinci bölümde verilmiştir.

2. NANOPARÇACIK SENTEZLEME YÖNTEMLERİ

Nano malzeme sentezleri için uygulanan birden fazla metot bulunmaktadır. Bu metotlar, Yukarıdan – Aşağı Metodu ve Aşağıdan – Yukarı Medtodu olarak bir bütün şeklinde iki başlık altında derlenebilir [33].

1. Yukarıdan – Aşağı Metodu (Top Down Method) : Büyük bir parçacıktan daha küçük bir parçacığın elde edilmesi olayıdır [34]. Bir kayayı biçimlendirerek bir heykel elde etmek olarak da örneklenebilir. Yukarıdan – Aşağı metodunda küçük parçacıklar oluşturulurken; Lazer Ablasyon, Mekanik Alaşımlama ve Aşındırma (Etching) vb. teknikler kullanılır.

2. Aşağıdan – Yukarı Metodu (Bottom Up Method) : Ufak parçacıkları birleştirerek daha büyük bir yapı haline getirilmesi olayıdır. Örneğin Atomik Katman Biriktirme (ALD), Kimyasal buhar biriktirme, Fiziksel buhar biriktirme vb. verilebilir [34].

Burada deneysel çalışmaların nanoparçacık üretim metodu olması bakımından lazer ablasyonu üzerinde durulacaktır.

2.1. Lazer Ablasyonu

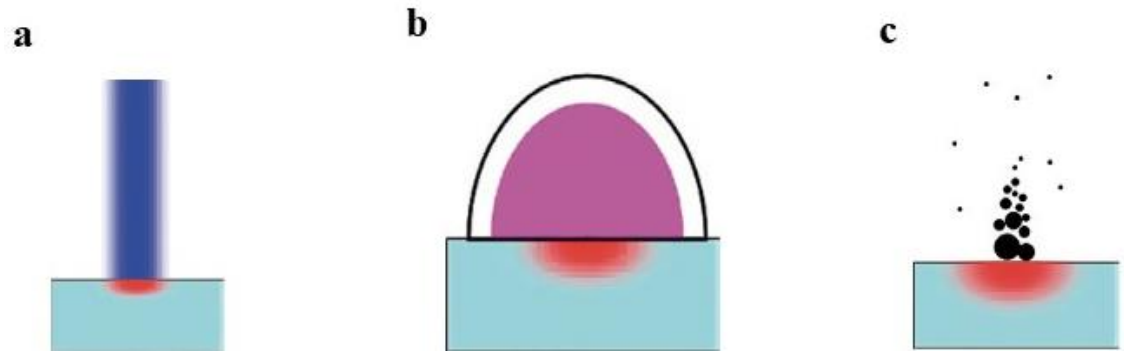
Lazer ablasyonu, çeşitli doğrusal olmayan mekanizmalar tarafından yönetilir. İlk olarak lazer ışını numuneyi aydınlatır, elektronlar kütle biçiminde bir numunenin yüzeyinden çıkar. İyonlar, atomlar, moleküller, kümeler ve parçacıklar her biri zamanla ayrışırlar. Bunların her birinde yer alan temel mekanizmaların bilinmesi lazer ışınını numuneye verimli bir şekilde bağlanmak ve çıkartmak için kritik öneme sahiptir. Analiz için uygun kütlede, Lazer-malzeme etkileşiminin anlaşılmasına, stokiyometrik buharın ablasyonuna ve lazer kaynaklı plazma özelliklerinin Optimum LIBS (Lazer Kaynaklı Analiz Spektroskopisi) performansı için kontrolüne izin verir [35].

Lazer ablasyonu üç aşamada meydana gelir:
1- Plazma ateşlemesi
2- Plazma soğutması ve genleşmesi
3- Parçacık fırlatma ve yoğunlaşma

Lazer ablasyon işlemleri birkaç büyüklük değerine göre gerçekleşir. Zamanla (10^{-15} saniye) partikül, lazer optik enerjinin elektronik soğurumu ile başlayarak lazer atımı tamamlandıktan sonra (10^{-3}saniye) yoğunlaşır. Şekil 2.1. bu mekanizmaların özetini gösterir. Plazma ateşleme işlemi sırasında mekanizmalar ve plazma özellikleri lazer ışınımına ve atım süresine bağlıdır [35].

Bir nanosaniye (10^{-9} s) lazer darbesi için 10^8 W/cm^2 den daha az ışınlama ile oluşan mekanizma termal buharlaşmadır. Katı yüzeyin sıcaklığı artarak ve iyi tanımlanmış bir faz geçişiyle katıdan sıvıya, sıvıdan buhara ve buhardan plazmaya kadar gerçekleşir.

Bir pikosaniye (10^{-12} s) için 10^{10}-10^{13} W/cm^2 arasında olan lazer darbesi, hem coulomb patlaması, hem termal hem de termal olmayan mekanizmaları oluşturur.



Şekil 2.1. (a-b-c) Lazer ablasyon süreçleri [35].

Lazer ablasyon süreçleri sırasında meydana gelen çeşitli mekanizmalar şu şekildedir;

Plazma Ateşlemesi (Şekil 2.1.a.):

FS lazer ($10^{12} - 10^{17}\ W/cm^2$)

- Elektronik uyarma ve iyonlaşma ($10^{-15} - 10^{-13}\ s$)
- Coulomb patlaması ($10^{-13}\ s$)
- Elektron-kafes ısıtma ($10^{-12}\ s$)

NS lazer ($10^{7} - 10^{11}\ W/cm^2$)

- Termal buharlaşma ($10^{-9} - 10^{-8}\ s$)
- Termal olmayan ablasyon ($10^{-9} - 10^{-8}\ s$)
- Plazma koruyucu ($10^{-9} - 10^{-8}\ s$)

Plazma soğutması ve genleşmesi (Şekil 2.1.b.):

- Şok dalgası yayılımıyla plazma genişlemesi ($10^{-11} - 10^{-6}\ s$)
- Plazma radyasyonla soğutma ($10^{-6} - 10^{-4}\ s$)

Parçacık fırlatma ve yoğunlaşma (Şekil 2.1.c.) :

- Nanopartiküller oluşumu ($10^{-4} - 10^{-3}\ s$)
- Sıvı damlacık fırlatılması ($10^{-8} - 10^{-6}\ s$)
- Katı pul pul dökülme ($10^{-6} - 10^{-5}$)

10^{13} W/cm^2 'den yüksek ışınlamalar femtosaniye (10^{-15}) lazer darbesiyle Coulomb patlamasının ana bağ kırma mekanizmasıdır. Lazer atım süresi nanosaniye zaman bölgesinde olduğunda lazerin daha sonraki atım kısmı, plazma koruyucu denilen, lazer kaynaklı plazma tarafından absorbe edilebilir. Pikosaniye darbeli lazer ablasyonu için, lazer darbesi plazma koruma tarafından absorbe edilemeyecek kadar kısadır. Plazma koruma, katı kütlenin ne kadarının buhara dönüştürüleceğini etkiler ve bununla birlikte pikosaniye sırasında bir hava plazması oluşabilir [35].

İkinci lazer darbe süresinde, hedef yüzeyinde tohum elektronlarından kaynaklanan hava plazması pikosaniye darbesinin bir kısmını soğurabilir. Femtosaniye lazer darbeleriyle plazma koruyucu ihmal edilebilir çünkü, hiçbir kütle kısa darbe süresi boyunca yüzeyden alınamaz [35].

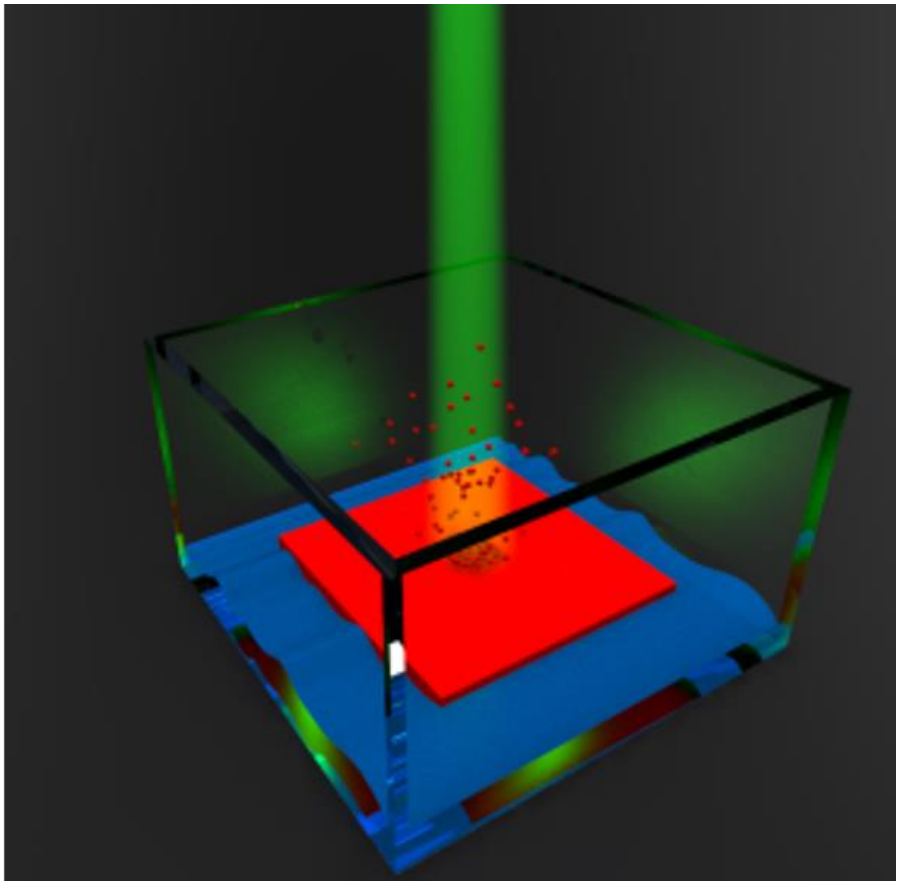
Plazma ateşleme işleminden sonra plazma genleşmesi başlar. Plazma genleşmesi prosesin ilk plazma özelliklerine göre ve genleşme ortamına göre yönetilecektir. Plazmanın özellikleri başlangıçta lazer özelliklerine (elektron sayısı yoğunluğu, sıcaklık ve genleşme hızı) büyük ölçüde bağlıdır. Plazma genleşmesi, gaz ortamındaki ilk kütle ve enerji ile ilgili olacaktır. Lazer darbesinden sonra plazma genleşmesi yaklaşık 1 mikrosaniye kadar adyabatik olacaktır. Bu süreden sonra çizgi ışınımı sıcaklık düşüş kaybını etkileyip, baskın bir enerji olacaktır [35].

Parçacık oluşumu bu birincil işlemlerden etkilenecektir. Nano boyutlu parçacıklar buharın yoğunlaşmasından oluşacaktır. Yoğunlaşma buhar olduğunda başlar, buhar bulutu sıcaklığı malzemenin kaynama sıcaklığına ulaşır (~3000 K) ve malzemenin yoğunlaşma sıcaklığında durur (< 2000 K). Parçacıkların sıvı atılması çok genleşen, erimiş yüzey olarak görev yapan buhar bulutu içindeki yüksek basınçlı gradyan kuvvetleri ile oluşabilir. Katı örneğin termal işlemde pul pul dökülmeleri büyük ısıl gerilmelerle oluşur. Hızlı ısıtma işlemlerinin sebep olduğu gerilmedeki gradyanlar; numuneyi parçalayabilir, böylece düzensiz şekilli parçacıklar yüzeyden çıkarılır [35].

Lazer Ablasyonu sıvı ortam, gaz ortamı ve vakum ortamı şeklinde birçok değişik ortamlar içinde uygulanmaktadır. Gaz ortamı içindeki Lazer Ablasyon 'un, sıvı ortamda bulunan Lazer Ablasyonu ile karşılaştırıldığı durumda, sıvı ortamında yapılmış olan Lazer Ablasyonu sıvı ile hedef arasındaki etkileşimlerle sınırlı haldedir. Böyle olmasının nedeni;

lazer darbesinin sıvı ortam içerisinde olan katı ile arasında bulunan etkileşimini açıklama durumu, lazer darbesi ile vakum ortamında ya da gaz ortamında olan durumun açıklanmasından çok daha zor olduğu anlaşılmıştır [36].

Şekil 2.2. de Lazer ablasyon şematik olarak gösterilmiştir. Lazer ışınının hedef üzerine düşürülüşü, sadece düşürüldüğü noktaya etki sağladığı ve hedefi parçalara ayırma biçimi görsel olarak şematik bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Lazer ablasyon ’un şematik gösterimi.

2.1.1. Darbeli lazer ablasyon metodu

Darbeli lazer ablasyon (PLA), 1960 'ta T. H. Maiman [37] tarafından darbeli yakut lazerinin icadından sonra geliştirilmiştir. Bu buluştan kısa bir süre sonra, Brech ve Cross ışığın metal yüzeyden saçıldığını gözlemlemek için yakut taşı kullandılar ve buda lazer ile malzeme etkileşiminin ilk uygulamalarından olmuştur [38]. PLA ile ilgili ilk çalışmalar 1980 'lerin sonunda seyreltilmiş gaz ve vakum ortamlarında yapılmış, PLA 'nın katı-sıvı ara yüzeyindeki ilk çalışması da Patil ve arkadaşları tarafından 1987 de bildirilmiştir [39]. Patil ve arkadaşları, sıvıda yüksek güçlü darbeli lazer kullanarak yarı kararlı demir oksit formunu sentezlemişler [39]. Temel olarak, PLA 'nın ortamına göre üç alternatif tekniği vardır. Bunlar; vakum, gaz ve sıvıdır. Bunlar arasında bulunan sıvı ortamı en yenisi ve diğerlerine göre daha özgün bir NP üretim tekniği olarak dikkat çekmiştir.

PLAL (Sıvı İçerinde Darbeli Lazer Ablasyon) 'ın diğer NP sentezleme yöntemlerine göre birçok avantajı vardır. Her şeyden önce, kimyasal olarak maddeler içermez ve lazerin mevcut olması ve kolayca kontrol edilebilen parametreleri olması koşuluyla deneysel kurulumu ucuzdur. İkinci olarak, metaller [40], soy metaller [41], yarı iletkenler [42], nanoalyajlar [43], manyetik [44] ve çekirdek-kabuk nano yapıları [45] gibi çeşitli NP türleri kolayca PLAL tarafından sentezlenebilir. Ek olarak, kristalize edilmiş NP 'ler PLAL tarafından ısıl işlemler olmadan kolayca elde edilebilir [41]. Bu avantajlar, bir üreticinin, istenen sentez parametrelerine karşılık gelen farklı hedef ve sıvı seçeneklerinin sayısını kullanmasını da sağlar.

Solventler, darbe süresi ve bir lazerin gücü, PLAL 'in parametreleridir. Bu parametrelerden birinin değişmesi ile nanoparçacıkların boyutu ve şekli değişebilir. Örneğin, suda sentezlenen Au NP 'ler, 1064 nm dalga boyu, 9 nanosaniye darbe süresi ve 10-20 Joule/cm^2 gücünün kullanılması durumunda 8 nm çaptan (% 64 standart sapma) oluşur [46]. Diğer yandan 800 nm dalga boyu, 120 femtosaniye darbe süresi ve 60-1000 Joule/cm^2 güç kullanıldığında 4-130 nm çapa sahiptirler [47].

Çözücü değişirse, sıvı ve hedef arasındaki tüm termodinamik ilişki de değişir. Örneğin, Ag NP 'ler Dimetilsülfoksit içinde 7.8 nm (% 49 standart sapma ile), Tetrahidrofuran içinde 4.8 nm (% 46 standart sapma ile) ve 1064 nm dalga boyu, 9 nanosaniye darbe olduğunda

Asetonitrit ’te 3.8 nm (% 79 standart sapma ile) çapına sahiptir. Süre ve 10 Joule/cm^2 lazer gücü kullanılır [47].

Gaz içerisinde darbeli lazer ablasyonu

Gazdaki PLA ürünleri doğrudan plazmanın yoğunlaşmasından meydana gelir [48]. Bu nedenle, gaz ortamındaki PLA, özel gaz haznesi bileşeni ve sentezlenmiş parçacıkların toplandığı bir kapsül gerektirir. Bu teknik, Darbeli Lazer Biriktirme (PLD) için ana mekanizmadır ve hem NP üretimi hem de ince film birikimi için yeni bir yöntemdir.

Gazdaki PLA, NP ’lerin ve ince filmlerin oluşumu için plazma bulutlarının dönüşümünde ve yoğunlaşmasında önemli kimyasal reaksiyonlara sahiptir. Gaz-katı arayüz bölgesinde meydana gelebilecek iki kimyasal reaksiyon vardır. İlk durumda, plazma sıvısından ve ortam gazından iyon-iyon etkileşimleri vardır. Ortam gazının molekülleri, bulutun yüksek sıcaklığı tarafından uyarılarak iyonlara dönüşebilir [48]. Daha sonra, ortam gazı ve plazma bulutlarının iyonları etkileşime girebilir ve moleküller oluşturabilir. İkinci durumda, iyon molekülü reaksiyonları vardır. Plazmanın oluşan iyonları, kimyasal reaksiyonları başlatmak ve yeni moleküller oluşturmak için gaz molekülleriyle çarpışabilecekleri ortam gazına yayılırlar [48].

Sıvı içerisinde darbeli lazer ablasyonu

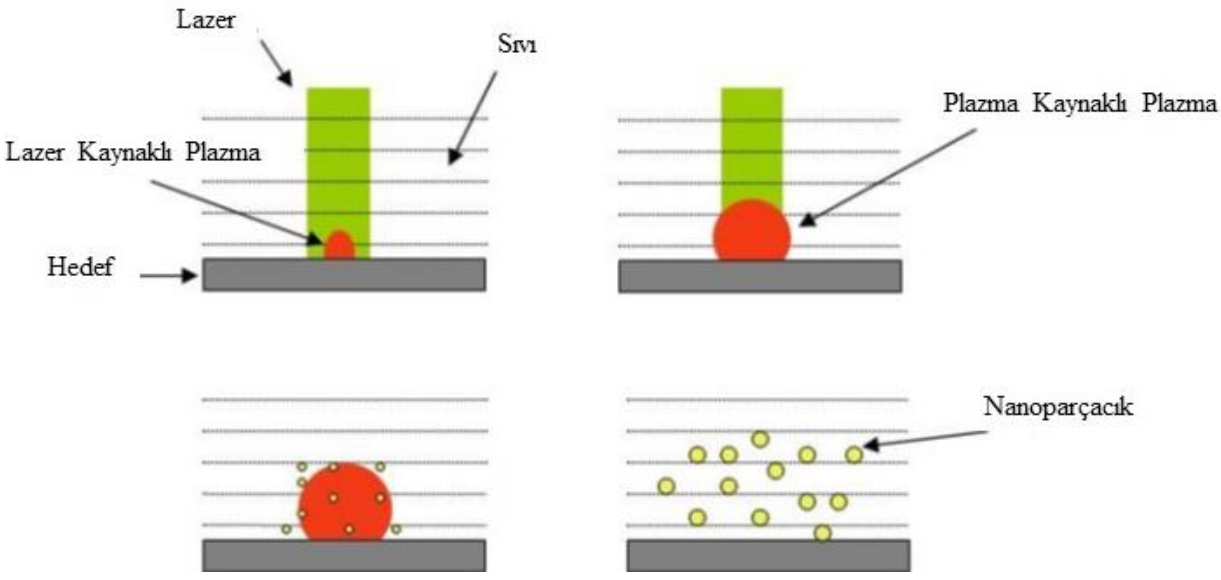
Sıvıda darbeli lazer ablasyon yöntemi temel olarak basittir, vakum sistemi gerektirmez ve ucuzdur. Bir sıvı, hedef ve bir lazer sistemi gerektirir. Bununla birlikte, NP oluşumu ve ince film biriktirme mekanizması oldukça karmaşıktır ve hala tam olarak anlaşılmamıştır. Bu bölümde PLAL mekanizmasının aşamaları ve termodinamik yönü kısaca açıklanmıştır [49].

Sıvı içerisinde darbeli lazer ablasyon gelişimi

Bir lazer ışını sıvıdaki katı bir hedefin üzerinde düşürüldüğünde, plazma üretilir. Sonra hedefin yüzeyi hızlı buharlaşma sürecine neden olan kritik sıcaklığa ulaşacak şekilde ısıtılır [50]. Bu hızlı buharlaşma iyonize atomlar ve elektronlar, yani; hedef üzerindeki plazmadır [50]. Plazma oluşturulduktan sonra, sıvı ile reaksiyona girmeye başlar ve Şekil 2.3. ’te şematik olarak gösterilmektedir. Şekil bize, lazerle ablasyon ’un sıvıdaki gelişimini

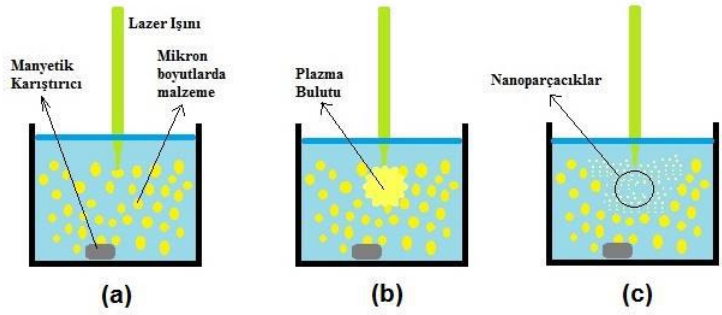
göstermektedir. Lazer ışını ile ilk oluşturulan plazmaya "lazerle uyarılmış plazma" denir ve bu, Şekil 2.1.a.) ’da gösterilmektedir. Plazma, lazer tarafından sağlanan daha fazla enerji nedeniyle lazer kaynaklı plazma tarafından büyütülürse, plazma kaynaklı plazma [48] olarak adlandırılır. Başka bir deyişle, ilk önce, lazer sıvı ve katı madde arayüzünde plazmaya neden olur, daha sonra oluşan plazma büyür ve daha büyük plazma oluşur. (Şekil 2.1.b.) Plazma kaynaklı plazma meydana geldikten sonra, nano ölçekli zaman aralığında plazma ve sıvının plazma ve arabirim katmanında dört kimyasal reaksiyon meydana gelir [48]. Birinci aşamada, plazma fazında yüksek sıcaklıkta kimyasal reaksiyonlarla metastaz faz oluşturulabilir [48]. Daha sonra, ikinci reaksiyon grubu, hedef ve sıvıdan gelen reaktif türlerin birbiriyle temas etmeye ve onu etkilemeye başladığı bir rol oynamaktadır. Üçüncü bölümde, bu oluşan reaktan türleri sıvı içindeki moleküller ile yüksek sıcaklıkta kimyasal reaksiyonlara girerler [48]. Plazma kaynaklı plazma içindeki yüksek basınç ablasyondaki türleri sıvıya itmektedir ve bu işlem dördüncü aşama olarak adlandırılmaktadır [48]. Bu dört tür işlem tamamlandıktan sonra, soğutma sıvısı ve kapalı sıvıda yoğunlaşma başlar ve NP ’ler oluşmaya başlar.

Çekirdeklenme, faz geçişi ve sıvılarda lazer ablasyonu üzerine nanokristallerin büyümesinde rol oynayan mekanizmaların tam detaylı olarak ifade edilebilmesi için, faz geçişi ve termodinamik yöntem kullanılarak nanometre ölçeğinde kararlı ve kararlı fazların büyümesiyle ilgili deneysel çalışma örnekleri verilmiştir [48-53].



Şekil 2.3. PLA mekanizmasının sıvı içindeki değişimi [49].

Sıvı içindeki katı hedeflerin lazer ile olan etkileşimleri uzun zamandan bu yana ilgileri çeken bir konudur. Birinci çalışmayı Fabbro ve grubu [54] termodinamik açıdan PLA ile oluşturulmuş plazma bulutlarının oluşumunda muhtemel mekanizma ile ilgili araştırmalar yapmışlardır. Sonralarında ise Grigoropoulos ve grubu [55] optiksel teknikleri kullanmak suretiyle çekirdekleşmenin (nucleation), sentezlenmenin ve çökmenin (collapse) termodinamik davranışlarının ve kinetik davranışlarının kapsamlı halinde tanımlarını verdiler. Ogata ve grubu da [56] sıvılar ile plazma bulutları arasındaki önemli kimyasal reaksiyonlar ve bunların meydana gelişleri hakkında önemli bilgiler verdiler. Ayrıca yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınçta farklı türde bileşiklerinde sentezlenebileceklerini belirttiler. Bunun yanında da plazma bulutlarının termodinamik parametrelerinin ölçümlerini de yaptılar. Yang ve grubu [57] tarafından da yeni olan lazer tabanlı malzemelerin yönteminede Darbeli Lazer Uyarımlı Sıvı-Katı arayüz reaksiyon (Pulsed Laser Induced Liquid-Solid Interface Reaction) adı verilmiştir.



Şekil 2.4. Sıvı içinde Lazer Ablasyon yoluyla Nanoparçacıkların oluşum safhaları, a) Toz parçacıkların Lazer ile ilk etkileşimi, b) Plazma bulutunun oluşumu, c) Plazma bulutunun sönmesi sonucu oluşan nanoparçacıklar [58].

Sıvı içinde toz halindeki parçacıklarla Lazer Ablasyon sonucunda nanoparçacıkların oluşumlarıyla ilgili mekanizma temsil edilmek üzere Şekil 2.4. ’te aşamalar halinde gösterilmiştir. Burada Lazerden çıkan ilk ışın öncelikli halde sıvı içinde bulunan merceğin yardımıyla odaklanmasını sağlar (Şekil 2.4.a). Tam bu anda Lazerin odaklandırıldığı kısımdan geçmekte olan toz şekildeki malzeme, Lazerden gönderilen ışınla etkileşim sağlayarak plazma bulutunun oluşumunu sağlar (Şekil 2.4.b). Oluşmuş plazma bulutu da sıvıdaki yoğunluk ve soğutma etkisiyle de nanoparçacıklar halinde katılaşma meydana gelir (Şekil 2.4.c).

Sıvı içindeki lazer ablasyon ’un gaz ortamındaki ya da vakum ortamındaki lazer ablasyondan ayırt edilmesini sağlayan en önemli fark, plazma bulutundaki (plasma plume) hareketin sınırlandırılmış olmasıdır. Burada lazer ablasyonu sırasındaki gerçekleşmiş olan sentezlemede, dönüşüm olayı ile yoğunlaşma olayı gibi olayların, sıvının etkisiyle plazma bulutu üzerindeki sınırlanmalara neden oluşturur. Büyütmede kullanılan sıvı özellikleri de oluşmuş plazma bulutunda büyütme olayı, dönüşüm olayı ve yoğunlaşma olayında değişmeler meydana getirecektir [58].

Sıvının sınırlandırması ve etkileri

Fabbro ve grubunun çalışmalarındaki [54] kıstaslar temel alınmak suretiyle; lazer ile uyarılmış olan plazma tarafından sıvı sınırlandırılmasına bağlı olacak şekilde plazma bulutu üzerinde bir şok dalgası oluşturulur. Lazerle uyarılmış plazma yalıtılmış bir şekilde sıvının sınırlandırma etkisi altında bir şok edici dalga oluşturabilmek için süpersonik dalga (sesten hızlı dalga) adı verilen hızla genişler. Bu sırada lazer darbesinden bir kısmı soğurulurken bir diğer kısmı da palet halde bulunan katı hedef tarafından sürekli olarak kaynak gibi davranır. Devamında ise şok dalgası lazer ile uyarılmış halde olan plazmadan basınç indüklemesi yapar. Bundan dolayı ek olarak sıcaklıkta artış meydana gelir. Meydana çıkan yüksek sıcaklıkta, daha yüksek basınçta ve daha yüksek yoğunlukta lazer ile uyarılmış olan plazmayı termodinamiksel durum ifade eder.

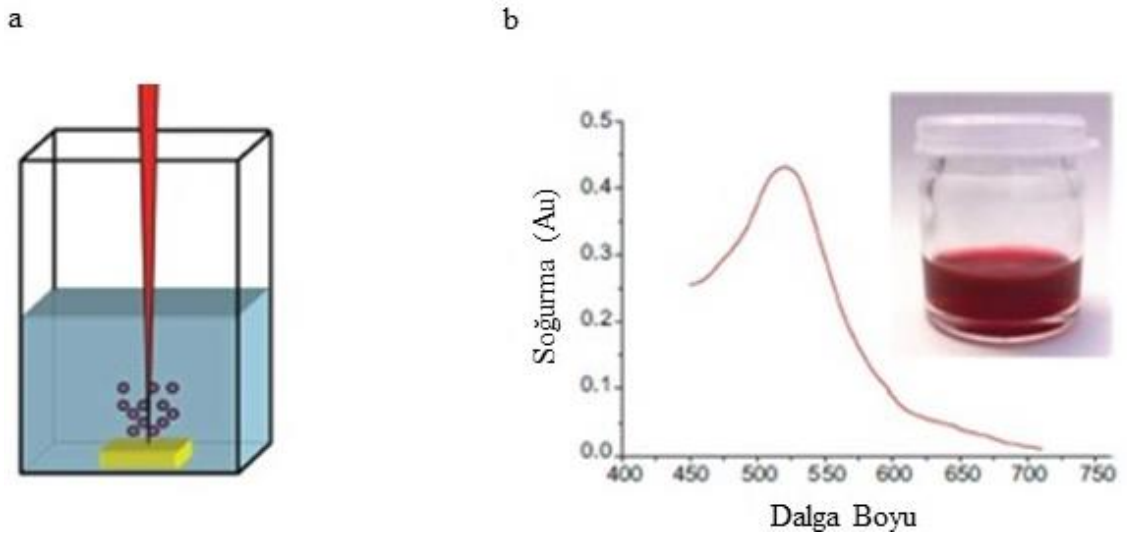
Sıvı içinde dört farklı halde kimyasal tepkime olur. İlk olarak kimyasal tepkime lazer ile uyarılmış olan plazma içinde olur. Lazer ile uyarılmış olan yüksek yoğunlukta, yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınçta bulunan plazma, katı hedef ile arasında olan etkileşimden dolayı Meta – Kararlı durumdadır. İkinci olarak kimyasal tepkime lazer ile uyarılmış olan plazma içinde sırası ile katı olan hedef ve sıvı olan hedef ile reaksiyona girenler arasında gerçekleşir. Üçüncü olarak kimyasal reaksiyon ise lazer ile uyarılmış olan plazmayla sıvı arasında gerçekleşir. Son olarak da dördüncü tür kimyasal tepkime de sıvı içinde meydana gelir [58].

Bu şekildeki kimyasal tepkimelerden çıkarılması gereken sonuç, lazer ile yapılmış ablasyon neticesinde katı halde olan hedef türünün önemli bir kriter olduğu kadar sıvı türü de büyük önem teşkil ettiğidir. Ayrıca yine değişik katı ve değişik sıvılarda farklı değerler ortaya koyacaktır.

PLA ile üretilmiş olan plazma bulut oluşumundaki son safha, soğuma ile sınırlandırıcı olan sıvıda yoğunlaşma meydana gelmesidir. Plazma bulutunda bir kısım yoğunlaşırken, sınırlandırıcı olan sıvının da soğutması ile birlikte plazma sönmesi meydana gelir ve dip çökelme olur. Diğer kısmı ise, oda yine yoğunlaşma gösterir ve yüzey gerilimi nedeni ile sıvının içinde yayılma gösterir ve netice olarak da batmaz [58].

2.2. Literatürde Darbeli Lazer Ablasyonu ile Altın Nanoparçacık Üretimi

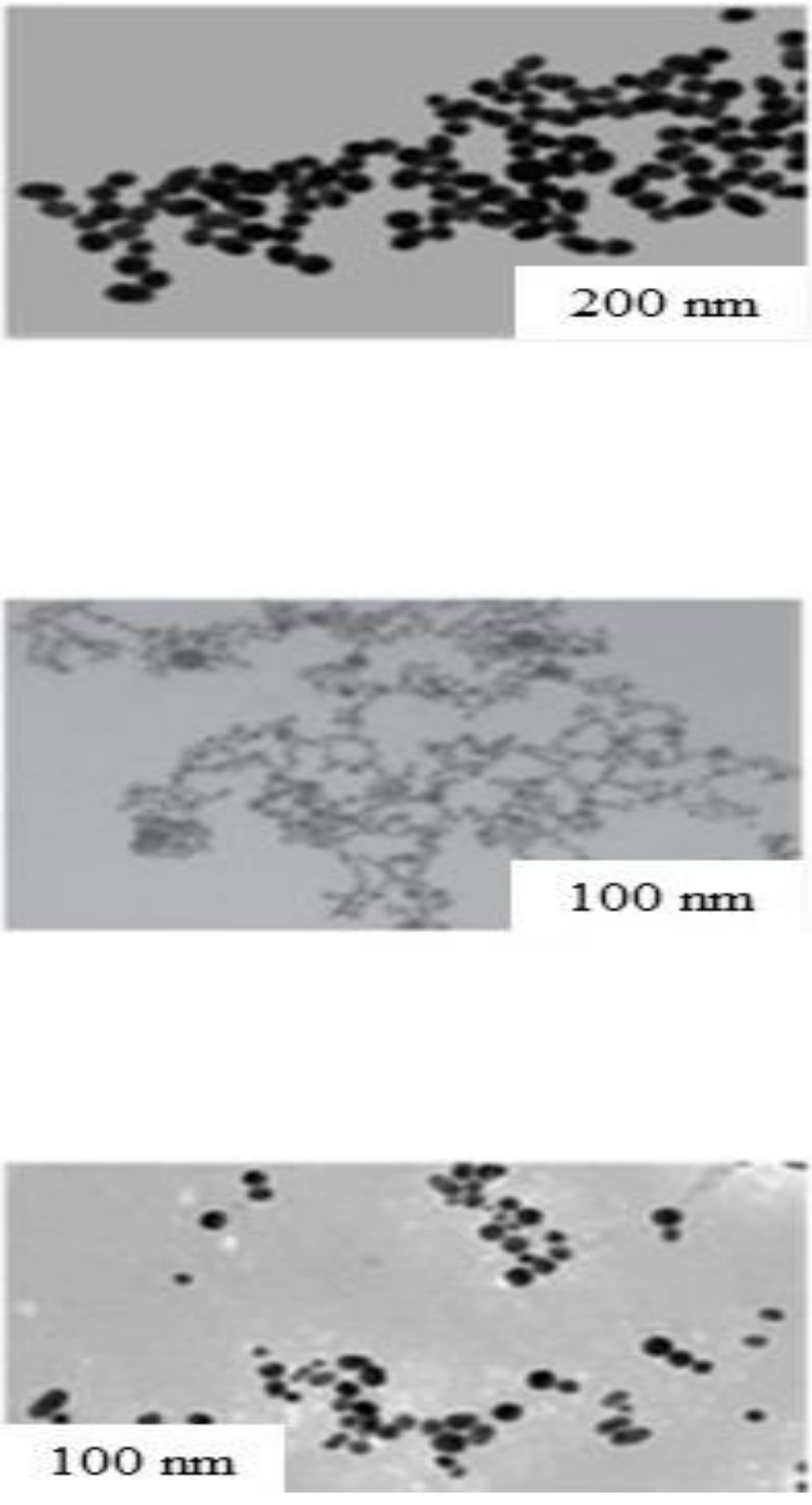
Sulu çözeltiyle doldurulmuş bir cam kabın tabanına yerleştirilmiş bir Au disk PEG (deiyonize su veya çözeltisinin) veya dekstran, Şekil 2.5.a. 'da gösterildiği gibi bir Yb: KGW lazerinden (dalga boyu 1025 nm, darbe uzunluğu 480 fs, darbe başına enerji 95 μJ, tekrarlama hızı 1 kHz) odaklanmış ışınımla aydınlatılması çalışmayı yapanlar tarafından sağlanmıştır. Lazer ışınının yoğunluğu, Au hedefini kesmek için seçilmiş ve Au nanokümeleri, koloidal bir NP çözeltisi oluşturarak sıvı ortama salınmıştır. Hedefin aynı alandan aşınmasını önlemek için küresel parçalama sistemi sürekli hareket etmiştir. Ablasyon işlemi, aydınlatmanın başlamasından birkaç saniye sonra sulu çözeltinin görünür bir şekilde kırmızı renge dönmesini sağlamıştır. PEG ve dekstran çözeltilerinde lazer ablasyonu ile hazırlanan NP çözeltileri koyu kırmızı görünmüştür (Şekil 2.5.b.) Deiyonize su içinde hazırlanan çözeltilerin yansımadan dolayı NP boyut dağılımının hafif bir genişlemesi ile bağlantılı olarak da hafif sarı bir ton gösterebileceği söylenilmiştir [59].



Şekil 2.5. a) Lazer ablasyonla Au nanoparçacık üretim düzeneği b) Soğurmanın dalga boyuna bağlı grafiği [59].

Correard F. ve arkadaşları tarafından [59], tüm numuneler cam şişelerde birkaç ay saklandıktan sonra herhangi bir NP çökmesi belirtisi göstermediklerinden olağanüstü denge gösterdikleri belirlenmiştir.

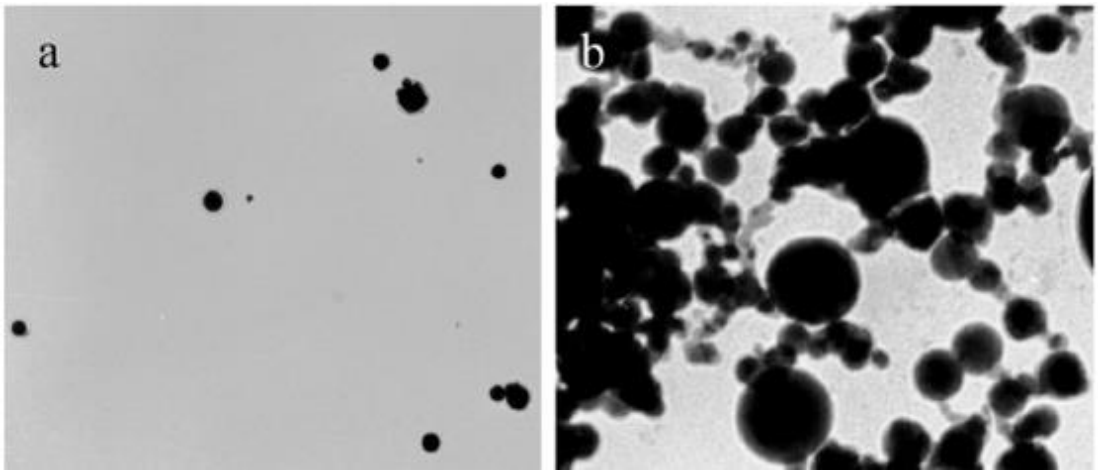
Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntülerinde (Şekil 2.6.), bir PEG veya bir dekstran çözeltisinden hazırlanan parçacıklar aynı koşullar altında deiyonize suda üretilenlerden daha küçük (20-30 nm ve 27 ± 1 nm) çıkmıştır [59].



Şekil 2.6. Au nanoparçacıkların TEM görüntüleri [59].

Üretilen Au NP ’lerin küresel şekli her iki aşağıda gösterilen TEM görüntüsünde (Şekil 2.7. a) ve b)) açıkça görülmektedir. Bu işlem, görüldüğü gibi yüksek lazer gücü (15.5 J/cm^2) ile daha iyi ifade edilmiştir. Şekil 2.7. b) ’de de görüldüğü gibi her iki durumda da ortalama parçacık büyüklüğü yaklaşık olarak aynıdır. Altın nanoparçacıklar için 523 nm ve 529 nm ’deki görünümleri tipiktir [60].

Lazer dalga boyunun etkisi ve parçacık üzerindeki güç-boyut dağılımı da A.S. Nikolov ve arkadaşları tarafından [61] incelenmiştir. Ortalama parçacık büyüklüğü pratikte lazer gücünden bağımsız kalırken, dalga boyunun artması sayesinde her iki malzeme içinde lazer gücü belirleyici olmuştur. Yani burada da Lazer gücü arttıkça parçacıkların daha heterojen bir yapı gösterdiği ve daha da küreselleştiği görülmüştür.



Şekil 2.7. Üretilen Au nanoparçacıkların a) TEM görüntüsü ve b) küresel şekli [61].

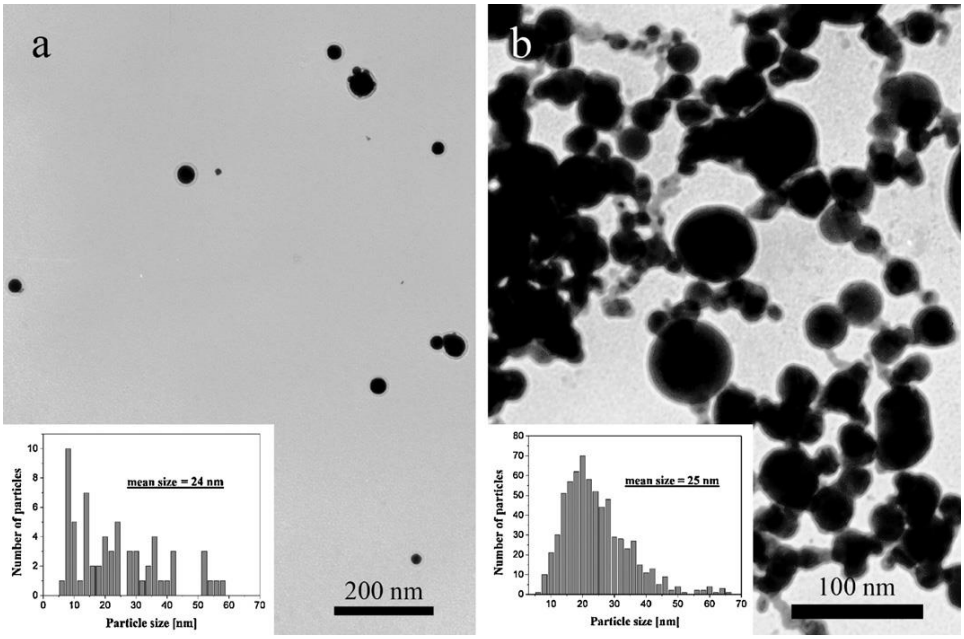
Nanoteknolojideki ilerlemelerin bir sonucu olarak, son 20 yıldan bugünlere kadar nanosistemler ’in birçok ülkede kimya (kataliz [62]), optik (fotoğrafçılık [63]), biyoloji (biyobelirteçler [64]), tıp (antibakteriyel uygulamalar [65]), ve mikroelektronik (bilgi depolama [66]) vb. gibi alanlarda uygulamaları bulunmaktadır. Bu çok taraflı nanoparçacıkların (NP ’lerin) kullanımı, temel yapılarının nanoteknolojideki benzersiz özelliklerine dayanmaktadır. Metalik NP ’lerin karakteristik görünümleri, soğurma spektrumundaki bantları ile ilişkilidir (404 nm ve 398 nm). Soy metaller için (Ag, Au) bu bantlar, görünür ve UV bölgesindedir [67].

Toplu elektronların salınımları boyuta, şekle ve NP ’lerin çevre ortamına bağlıdır [68]. Parçacık boyut artışlarına karşılık gelen soğurma bantlarının kırmızıya kaymasına neden olur [69]. Ölçekteki değişimin değerlendirilmesine izin veren hem gümüş hem de altın NP ’leri bölgedeki yüzey plazmon rezonansı ve soğurma spektrumlarının spesifik ve çok önemli özelliklerinden dolayı Nanobiyoteknolojide bulunan uygulamaları yoğun ilgi görmüştür. İlk tip antibakteriyel koruma için kullanılıp, ikinci tip ise düşük toksisiteye sahip olup ve kolayca biyolojik olarak moleküllere eklenebilir [70].

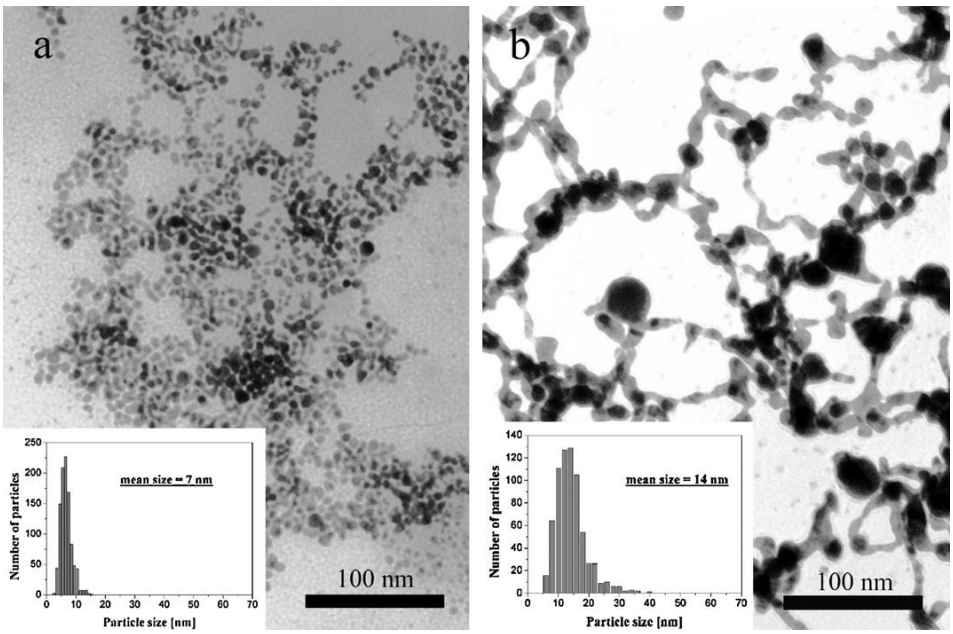
Ag ve Au NP ’leri üretmek içinde çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bunlar; kimyasal [71] elektrokimyasal [72], fotokimyasal [73] ve fizikseldir [74]. Son yıllarda ise darbeli lazer ablasyon, farklı sıvı ortamlarında NP ’lerin üretiminde yeni bir yöntem olarak karşımıza çıkmıştır. Yüzeyi kalıntı iyonlarla kirlenmemiş, kaynak reaktanlardan ve işleme kurulumunun son derece düşük maliyetinden dolayı NP ’lerin üretilmesi biyolojik uygulamalar için çok önemli bir avantaj olmuştur.

Nikolov A.S. ve arkadaşları [61] Bu çalışmalarında darbeli lazer ablasyon ile üretilen, çift damıtılmış suya daldırılmış Ag ve Au NP ’lerin büyüklük dağılımının araştırılmasını göstermektedirler. Lazer ışınımının etkisi altında dalga boyu, akıcılığı ve süresi, her iki malzemenin de NP ’lerinin boyut dağılımını etkilediğini söylemişlerdir.

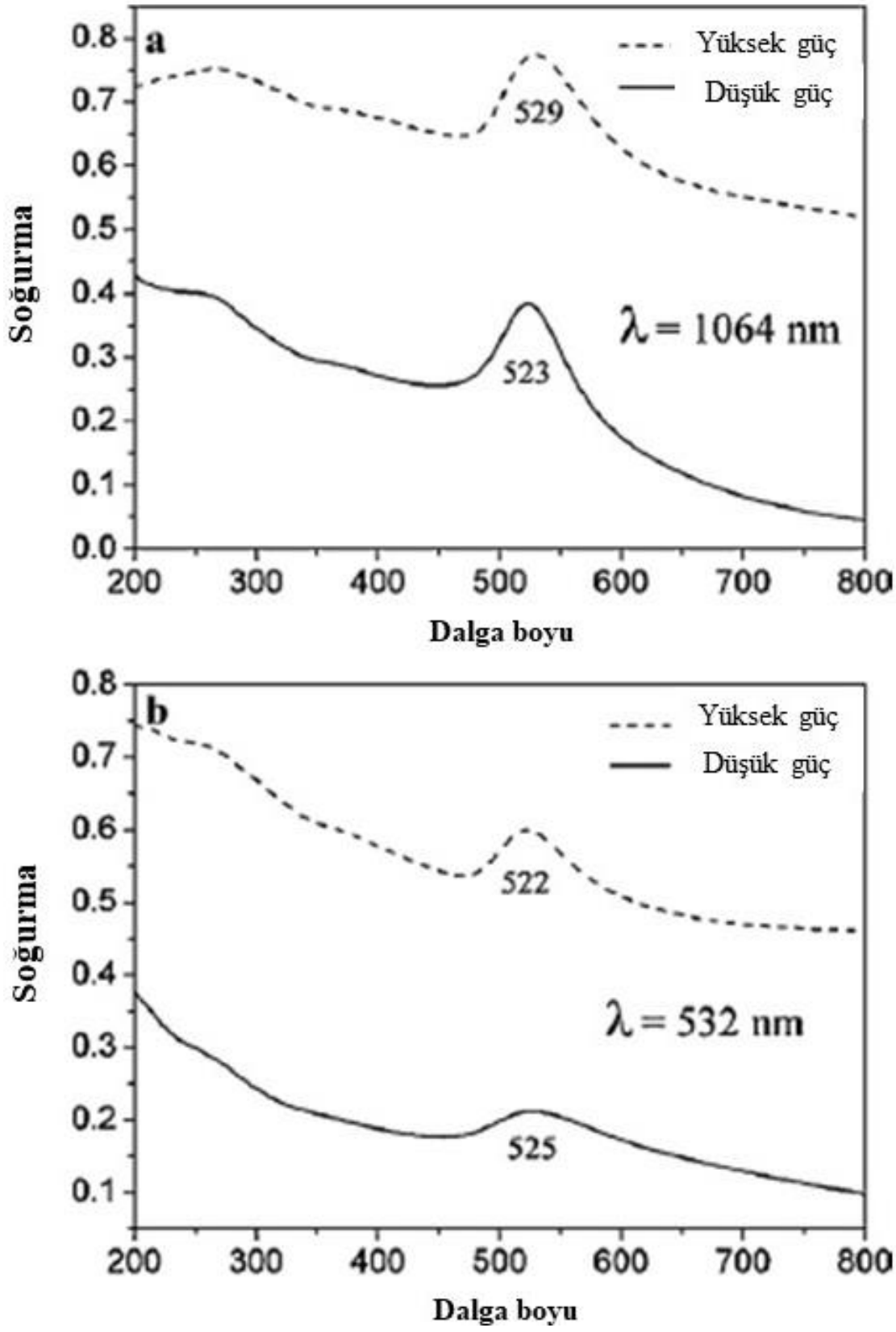
TEM görüntüsü ve partikül büyüklüğü dağılımının histogramı, temel dalga boyu tarafından üretilen Au NP ’lerin her ikisinde de düşürülen lazer akışkanları, sırasıyla Şekil 2.8. a) ve b) ’de gösterilmiştir. Şekil 2.9. a) ve b), de de üretilen Au NP ’lerin benzer görüntülerini göstermişlerdir. İkinci ve birinci üretimdeki Au NP ’lerin tükenme spektrumları arasındaki karşılaştırma ve temel dalga boyunda lazer akışının her iki değeri (1064 nm ve 532 nm) de Şekil 2.10. a) ’da verilmiştir. Şekil 2.10. b) ’de elde edilen her iki spektrumda aynı akışı göstermektedir. Üretilen Au NP ’lerin küresel şekilleri de açıkça görülmektedir. Ayrıca her iki TEM görüntüsü deneyi yapanlar tarafından Şekil 2.8. ’de gösterilmiştir [61]. Bu sonuçlar neticesinde de üretilen NP ’lerin küresel şekillerinin de sırasıyla 523 nm ve 529 nm ’de kanıtlandığı ve bununda Au nanoparçacıkların tipik bir örneği olduğu gösterilmiştir [67].



Şekil 2.8. 1064 nm dalga boyunda lazer akışlarında üretilen Au NP 'lerin TEM görüntüsü a) düşük = 5.8 J/cm^2 , b) yüksek = 15.5 J/cm^2 [61].



Şekil 2.9. 532 nm dalga boyunda lazer akışlarında üretilen Au NP 'lerin TEM görüntüsü a) düşük = 5.3 J/cm^2 , b) yüksek = 19.9 J/cm^2 [61].



Şekil 2.10. Farklı dalga boylarında hazırlanan Au nanoparçacıklarının soğurma spektrumları: a) 1064 nm, b) 532 nm [61].

Nanobilimin ve nanoteknolojinin ortaya çıkışıyla, soy metal olan nanoparçacıklar (NP 'ler), özellikle Altın (Au) ve Gümüş (Ag), Optik, kimyasal ve elektronik özellikleri nedeniyle büyük ölçüde araştırılmıştır. Altın (Au) NP 'leri kataliz [76], elektrokimyasal gibi çeşitli uygulamalar için çok faydalıdır. Sensörler [77], güneş hücreleri [78-80], ilaç ve gen dağıtımı sistemleri [81] ve kanserli hücreleri hedefleme sistemleri [82] olarak Au NP 'ler üretilebilir. Ayrıca kimyasal indirgeme gibi farklı yöntemler kullanılarak da nanoparçacık üretilebilir.

Ancak, bu tekniklerin kontrol zorlukları da dahil olmak üzere çeşitli sınırlamaları vardır. Bunlar NP morfolojisi (şekil ve boyut), sürdürülebilirlik, tekrar üretilebilirlik, NP 'lerin ayrılması ve yüzey işlevselliğidir [83]. Son zamanlarda, sıvıda (PLAL) darbeli lazer ablasyonu ortaya çıkmıştır. Organik ve inorganik NP 'lerin üretimi için çok yönlü ve yeşil yöntemlerden (çevreci yöntemlerden) birisidir. Sadeliği ve mali ekonomikliği nedeniyle geniş bir popülerlik kazanmıştır. Benzersiz yüzey kimyası, kirletici içermeyen numune tekrarlanabilirliği ve üretilen NP 'lerin mükemmel stabilitesi [84-86] sebebiyle sıkça tercih edilmeye başlamıştır. Çeşitli NP 'lerin yapısı ve morfolojisi [87,88], teşvik edici ve gelecek vaat eden uygulamalar olduğu için, Amendola ve Meneghetti tarafından kontrolleri yapılarak sonuçlarına ulaşıldı. Lazerin dalga boyu gibi çeşitli değiştirilebilir olan parametreleri, darbe genişliği, akıcılık ve tekrarlama hızı ile birlikte büyüme ortamı, fiziksel koşullar değiştirildiğinde PLAL tekniği [89-92] ile ilgili Amendola ve Meneghetti, temel PLAL [85], mekanizmalarını anlatmışlardır. Hedef malzeme, sıkıştırılmış toz veya tek bir halde parça olabilir. Lazer darbelerinin sıvıya batırılmış bir hedefe odaklanması sağlanır. Bu süreçte, enerjik lazer darbeleri, malzemeyi hedefler ve plazma huzmeleri ve kavitasyon kabarcıkları oluşturur, buradaki hedeften çıkarılan malzeme yoğunlaşır. Sonra tekrardan kavitasyon baloncuklarının çökmesine izin verir ve sıvının içindeki dağılmış NP 'lerin büyüme ortamı olarak işlev görür [86-93]. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, NP 'lerin üretimi için PLAL yolu: saflık ve morfoloji ile ilgili avantajlar sağlar. Alternatif olarak da NP 'lerin şekilleri ve boyutları [94] yöntemin daha az esnekliğe sahip olduğu gösterilmiştir. Lazer akışının ve lazerin fiziksel özellikleri dalga boyu kontrolünde en önemli rolü oynamaktadır. Bunun yanında hazırlanan NP 'lerin morfolojisi, stabilitesi ve büyümesi [95-98] PLAL yönteminin avantajlarından yanında, uzun sürede istikrar ve düşük üretim verimliliği gibi konularından dolayı, az da olsa tedirginlik oluşturuyordu. Bu sorunu çözmek için [99-102], Au NP 'lerinin PLAL tekniğiyle boyut dağılımı, sentezi ve bunların karakterizasyonu önem arz etmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada lazer ablasyon tekniği ile altın nanoparçacık sentezi ve karakterizesi yapılmıştır. Bu amaçla çalışmada Nanosaniye de oluşan değişik darbe zamanlarına sahip Okyay Research & Technology tarafından geliştirilen Okyay Lazer Ablasyon sistemi kullanıldı. Böylece Ablasyon etkisi altında bulunan malzemelerde lazer etkisi de araştırma sonucunda incelendi. Darbeli Lazer sisteminin detaylı parametre bilgisi Çizelge 3.1. ’de gösterildi.

Çizelge 3.1. Kullanılan Lazer parametreleri

	Nanosaniye lazer
Lazer	NUQA-1064-NA-0030-F1
Dalga boyu, λ (nm)	1064
Ortalama çıkış gücü (W)	16
Darbe süresi	100 ns
Darbe enerjisi, 1 Khz için, (mJ)	1

NS PLA için piyasada gram altın olarak bilinen 22 ayar altın temin edilerek deiyonize suya batırılarak oda sıcaklığında parçacık üretimi yapıldı. Büyütme işleminde küçük cam kap içine büyütme ortamının oluşmasını sağlayacak sıvı / sıvı-polimer karışımı (deiyonize su) doldurulma işlemi yapıldı.

3.1. Nanoparçacık Üretim Düzeneği

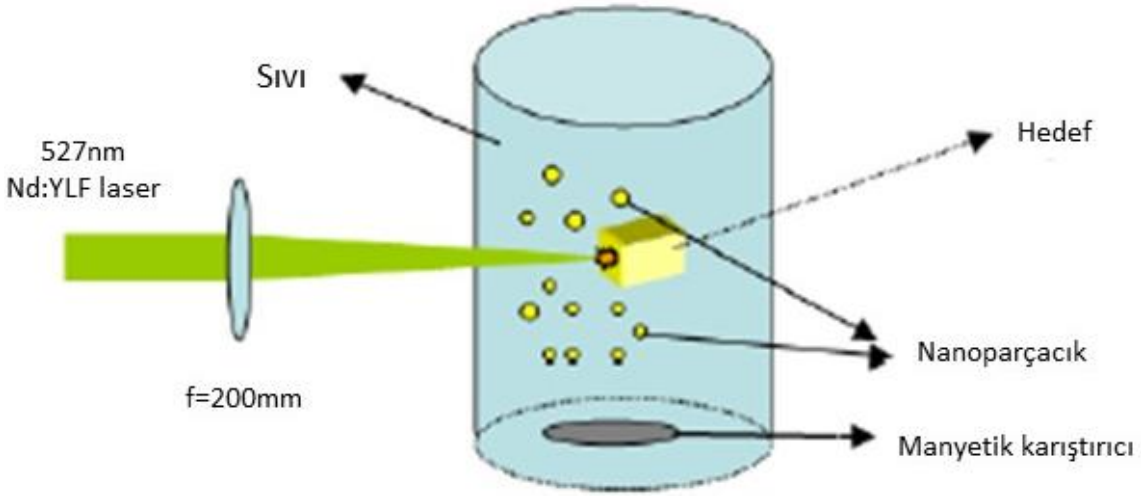
Üretim düzeneğinde bulunan kap deiyonize sıvı ile dolduruldu. Hedef olarak gösterilmiş olan numune (gram altın) sıvı içine bırakıldı. Gönderilmiş olan lazer ışınları ile numune parçalanmaya başlanıldı. Manyetik karıştırıcı yardımı ile de parçalara ayrılan numune parçacıkları da tekrar tekrar lazer ışınlarının hedefi olarak daha da küçük parçacıklar haline getirildi.

Nanosaniye de Darbeli Lazer Ablasyonu tekniğinin kullanılmasıyla yapılmış olan üretimin normal oda şartlarında yapılması sağlandı. Üretim için Şekil 3.1. de gösterilmiş olan Okyay Research & Technology tarafından geliştirilmiş Okyay Lazer Ablasyon sistemi kullanılarak

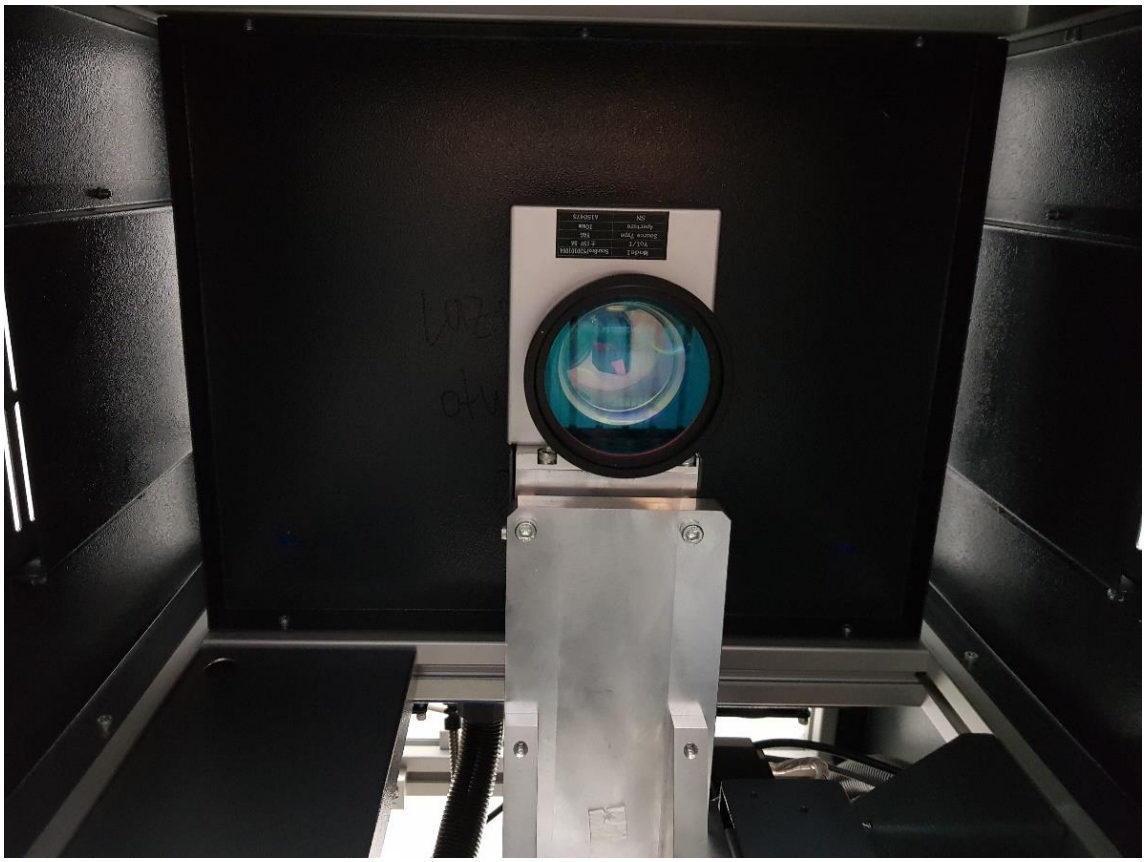
Nanoparçacık üretimi yapılan cihazın, Şekil 3.2. ’de detaylı olarak çalışma prensibi gösterildi. Şekil 3.2. ’de de görüldüğü gibi lazerden çıkışı sağlanan 527 nm dalga boylu lazer ışını Şekil 3.3. ’te gösterilmiş olan ince kenarlı merceğe gönderildi. Burada odak uzaklığı 200 mm olan mercek kap içinde bulunan numune üzerine odaklandırıldı. 1 cm^2 alanda 3.8 mm çapında bir spot büyüklüğünde de tarama yaptırıldı.



Şekil 3.1. Lazer Ablasyon kullanarak Nanomalzeme üretim yapılan Okyay Research&Technology tarafından geliştirilen Lazer sistemi.



Şekil 3.2. Sıvı içerisinde Darbeli Lazer Ablasyon ile nanoparçacık üretim düzeneği [49].



Şekil 3.3. Lazer ablasyon kullanarak nanoparçacık malzeme üretimi yapılan Okyay Research & Technology tarafından geliştirilmiş lazer sisteminin içerisinde bulunan optik mercek.



Şekil 3.4. Lazer Ablasyon kullanarak nanoparçacık üretim yapılan Okyay Research & Technology tarafından geliştirilen lazer sistemi cihazında sırasıyla; Cihazın ve filtresinin tersten görünüşü, kullanılan malzemelerin üzerine konulduğu altlık, yazılımsal olarak kullanılan arayüz.

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Deiyonize su içinde Altın nanoparçacıklarının yapısal ve optik karakterizasyonları TEM ve UV spektrometreleri ile incelendi. Nanosaniye de yapısal analizleri TEM (Geçişli Elektron Mikroskopisi) ve UV-Vis (Ultraviyole ve Görünür Işık) spektrometresi ile yapıldı.

3.2.1. Yapısal karakterizasyon

Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu, görüntüleme ve kırınım yöntemlerini birlikte kullanarak malzemelerin mikroyapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen çok özel bir malzeme karakterizasyon cihazıdır. Bir başka deyişle, nanometre mertebesinde küçük ve ince alanlardan, milyon katı büyütmelerde malzemenin kristalografik ve morfolojik bilgilerine aynı anda ulaşılmasını olanaklı kılan bir tekniktir. Yüksek ayırma gücü, aynı anda kırınım ve görüntü bilgilerinin alınabilmesi gibi üstünlüklerine rağmen, bu tekniğin de belli sınırlamaları vardır: Üç boyutlu bir numuneden alınan iki boyutlu ve kırınım kökenli görüntülerin yorumlanması uzmanlık gerektirir. Özellikle biyolojik ve polimerik malzemelerde öne çıkan ışın hasarı (beam damage) etkisi

numune özelliklerinin değişmesine yol açabilmektedir. En büyük kısıtlama ise numune hazırlamada ortaya çıkar. Elektron mikroskopta incelenecek numune kesinlikle katı malzeme olmak zorundadır ve 3 mm çapında, 100 mm 'den daha ince ve elektron geçirgenliğine sahip (birkaç mm) bir disk olarak hazırlanma zorunluluğu sorun yaratabilir. Dolayısıyla elektron geçirgenliğine uygun olarak hazırlanamamış bir numuneden bir görüntü kontrastı elde etmek mümkün olamamaktadır. TEM 'de görüntü ve kırınım bilgisini elde etmenin temel prensibi, ortasında çok küçük bir delik bulunan numuneye paralel bir elektron demeti göndermek ve numuneden doğrudan geçen kırınıma uğramamış ışınları (TB) ve numunenin belirli düzlemlerinden Bragg şartlarına uygun açılarda kırınıma uğramış (DB) ışınları numunenin altında toplamak esasına dayanır. Sırasıyla sadece geçen ışın demetini ve kırınıma uğramış ışınlardan birini kullanılarak yapılan görüntüleme tenknikleri olan Aydınlık Alan ve Karanlık Alan görüntüleri numunelerdeki mikron altı boyutlardaki oluşumların incelenmesinde, var olan ikinci fazların ayırt edilmesinde en çok kullanılan yöntemlerdir. Yüksek çözünürlüklü kafes görüntülemesi (HRLI) kristal numunelerdeki atomik düzlemlerin izdüşümlerini görüntülemede kullanılan daha ileri bir tekniktir. Malzemelerin kristal yapılarının belirlenmesinde ise Seçilmiş Alan Kırınım yöntemi kullanılır. Yüksek açılı huzme kırınımı (CBED) ise malzemelerin tam kristalografik analizinde (nokta ve uzay guruplarının belirlenmesi) kullanılabilen çok gelişkin bir başka kırınım tekniğidir. Yüksek açılı açısal karanlık alan (HAADF) dedektörüne sahip Taramalı-Geçirimli Elektron Mikroskobu (STEM) HAABF ve HAADF görüntülerinin eldesinde kullanılır. STEM görüntülerinde taramalı elektron mikroskobuna benzer bir mantıkla numuneyi tarayan bir ışından alınan sinyallerle görüntü eldesi biraz zaman almakla birlikte, mercek hatalarından arındırılmış görüntüler elde edilmesiyle önemli bir avantaj olarak görülebilir [28].

TEM, ince (10 μm – 24 μm) bir numuneyi tutan yer (grid) üzerinde bulunan örneklerden (damlatılmış ve kurutulmuş), elektron demetlerinin geçiş sağladığı bir mikroskobik bir tekniktir. Görüntüleme cihazlarının (fotografik film üzerinde flüoresan ekran ya da CCD kamera) üzerlerinde büyütülmüş ve odaklanmış olan görüntülerin, elektron demetlerinden geçiş sağladığı örnekler ile etkileşimlerinden meydana gelir.

Geçirmeli Elektron Mikroskop cihazlarında elektronların "de Broglie" dalga boylarına bağlı olduklarından dolayı ışık mikroskoplarından çok çok daha iyi çözünürlüklerde görüntüler almaları mümkündür. Elektronların küçük dalga boylarında bulunmaları nedeniyle nm altı

ölçümler yapılmasını mümkün kılar. Ölçümlerde yüksek çözünürlükte olan TEM cihazlarıyla 47 pm gibi nm altında ölçümlerin alınabilmesi mümkün olmuştur [38].

Kristal özellikli malzemelerde elektron kırınımları sayesinde kristal özellikli yapılar ile beraber kusur durumları, büyüme bilgileri gibi veriler oluşturulabilir.

Bu çalışmada F30 model TEM cihazı kullanılmış ve 20 nm çözünürlükte görüntüler elde edilmiştir. Toz halindeki numuneler etanol, aseton, distile su, hekzan gibi uygun çözücüler ile birlikte eppendorf tüplerin içerisine konuldu. Süspansiyonun içerisindeki katı numune miktarı %0,1 ile %1 arasında ayarlandı. Süspansiyon içindeki katı numune tam olarak homojen bir şekilde dağılana kadar ultrasonik su banyosu içerisinde tutuldu. Gözle görülebilecek topak kalmamasına özellikle dikkat edildi. Karbon kaplı ızgara (grid) cımbız ile tutulup sabitlendi. Elde edilen süspansiyon mikropipet yardımıyla sabitlenmiş olan karbon kaplı ızgara üzerine 3-5 µl kadar damlatıldı. Karbon kaplı ızgara üzerine konulan madde kurutuldu.

UV / Vis (ultraviyole ve görünür ışık) spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) soğurma spektroskopisi, bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Spesifik olarak, UV/Vis spektroskopisi belirli bir dalga boyundaki ışığın ne kadarının örneğin içinden geçtiğini ve ne kadarının emilime uğradığını belirler [103]. Işığın şiddetinin azalması soğurmanın arttığını gösterir. Belirli bir dalga boyundaki örneğin konsantrasyonunun ölçülmesini sağlayan cihazdır [104]. UV-Vis spektroskopisi genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır [105].

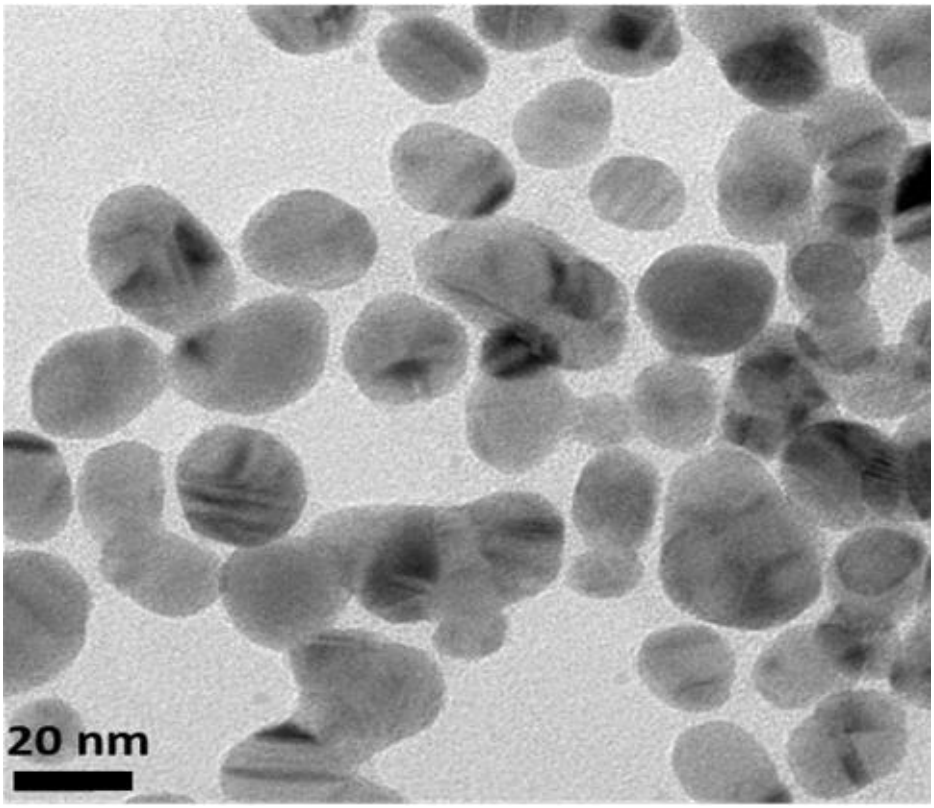
4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

Bu çalışmada lazer ablasyon tekniği ile Altın nanoparçacık sentezi ve karakterizesi yapılmıştır. Bu amaçla çalışmalarda nanosaniyede oluşan değişik darbe zamanlarına sahip Okyay Research & Technology tarafından geliştirilen Okyay Lazer Ablasyon sistemi kullanıldı. Böylece ablasyon etkisi altında bulunan malzemelerde değişik lazerlerin etkisi de araştırma sonucunda incelendi.

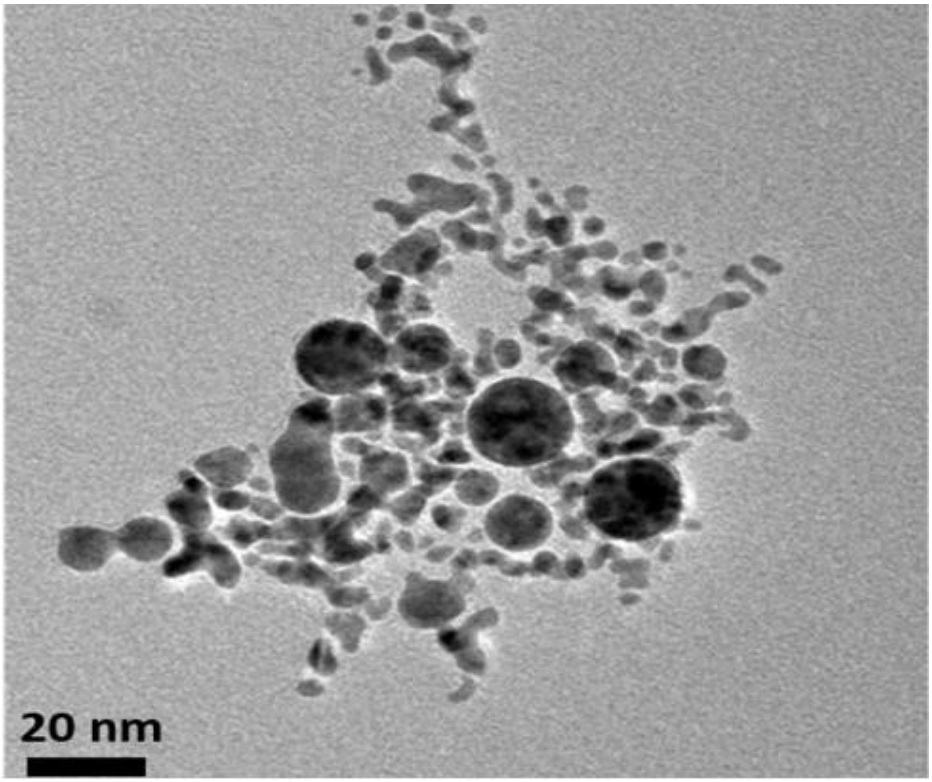
Nano saniye Darbeli Lazer Ablasyon kullanılarak bir buçuk saat sürede şartlar değiştirilmeden, deiyonize su içinde nanomalzeme üretimi yapıldı. Üretilen nanoparçacıkların yapısal ve optik özellikleri TEM ve UV-Vis cihazları kullanılarak analiz edildi.

4.1. TEM Sonuçları

Şekil 4.1. ve Şekil 4.2. 'de de görüldüğü gibi 40 mJ/cm^2 ve 100 mJ/cm^2 değerlerindeki TEM görüntüleri. Burada yüksek lazer gücünde üretimi sağlanmış olan parçacıkların boyutunun, düşük lazer gücünde üretilmiş olan parçacıkların boyutlarından çok daha küçük olduğu görüldü. Yüksek lazer gücünde üretim yaptığımızda daha heterojen bir yapının meydana geldiği, diğer bir ifadeyle lazer gücü arttıkça aşama aşama, nanoparçacık boyutunun daha da küçüldüğü, ayrıca lazer gücünü arttırdığımızda daha da küçülen nanoparçacıkların opak bir hale geldikleri ve bunun neticesinde de soğurma miktarının arttığı görüldü.

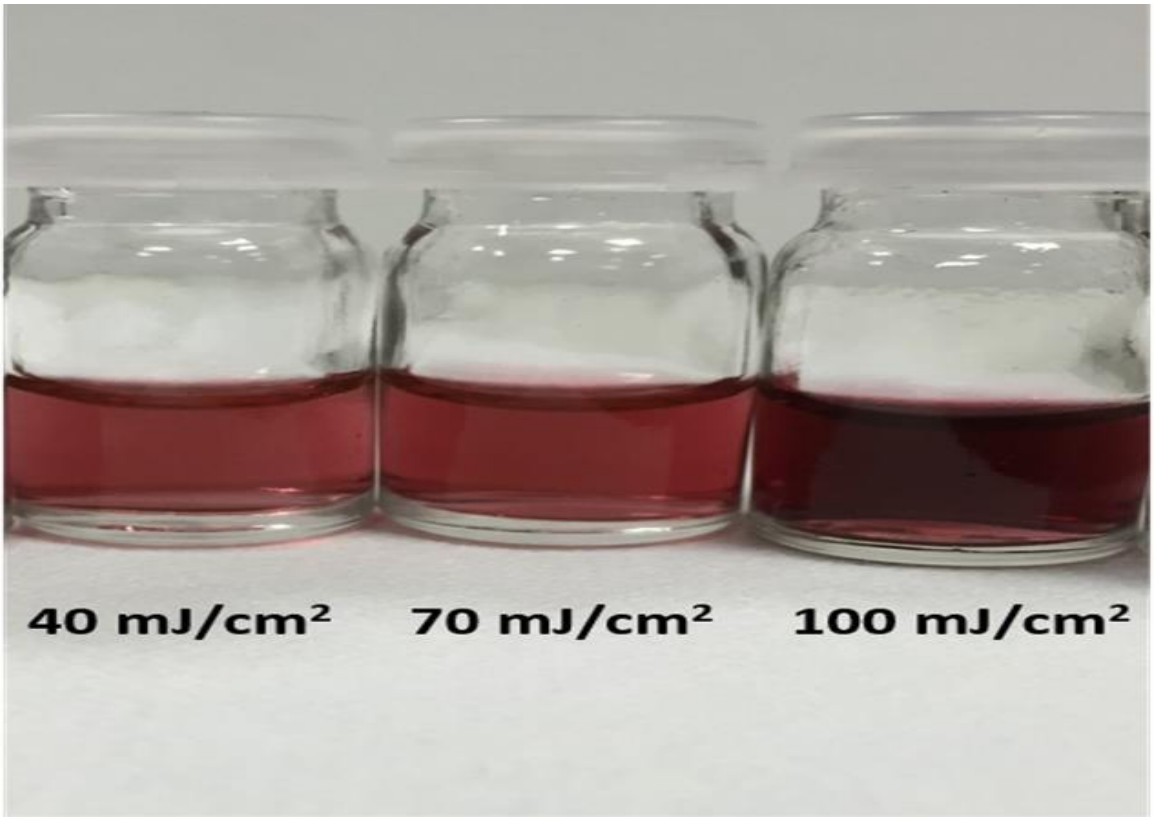


Şekil 4.1. Au NP ’lerin 40 mJ/cm^2 Lazer akışındaki TEM görüntüsü.



Şekil 4.2. Au NP ’lerin 100 mJ/cm^2 Lazer akışındaki TEM görüntüsü.

Lazer ablasyon paterni içe doğru sarmal olarak seçildi. Bunun nedeni spiral taramada her adımdaki ablasyona uğrayan nanoparçacıkların merkeze doğru toplanması ve bir sonraki döngüde tekrardan ablasyona uğramasıdır. Ablasyon işleminde döngü 300 ve akış oranları sırasıyla 40 mJ/cm^2, 70 mJ/cm^2 ve 100 mJ/cm^2, üretilen nanoparçacıkların birkaç erime-yeniden katılaşma döngüsüne girmesi sağlandı. Bunun neticesinde de koyu mor renkte olan kusurlu nananoparçacık oluşumu Şekil 4.3. 'teki (100 mJ/cm^2 olan numune) gibi gözlendi.



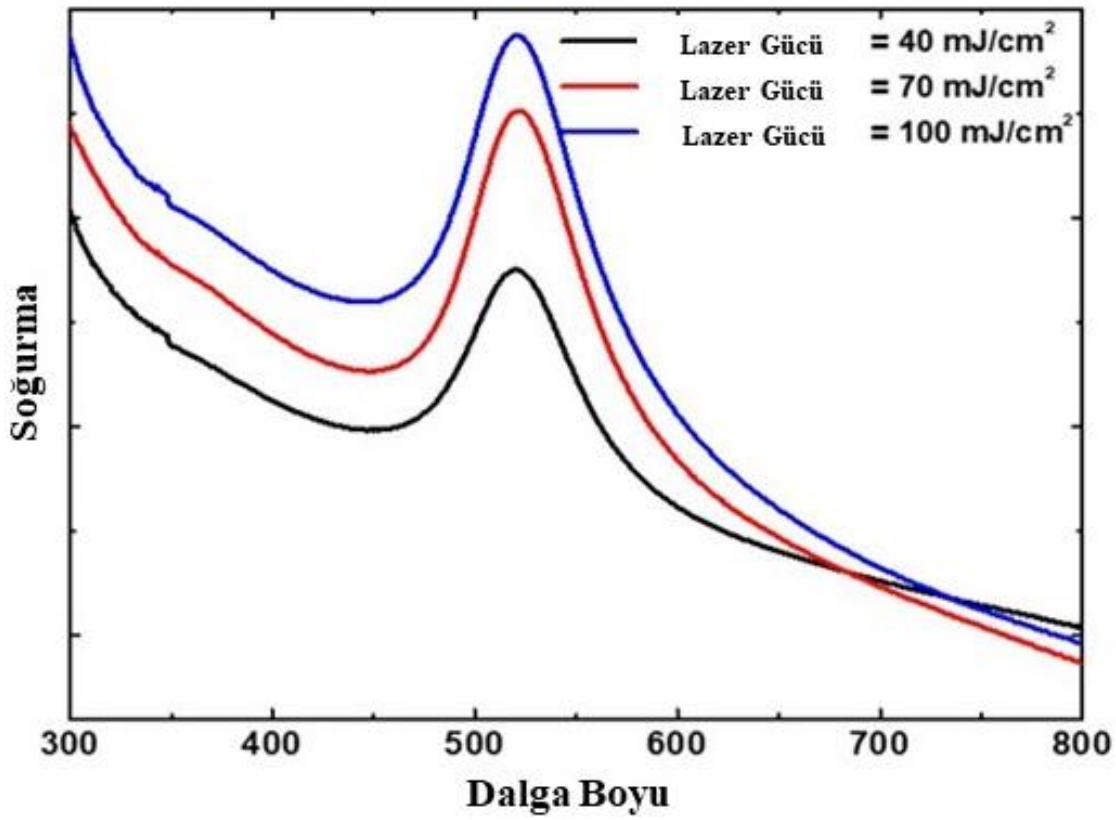
Şekil 4.3. 40 mJ/cm^2, 70 mJ/cm^2 100 mJ/cm^2 farklı lazer değerlerinde üretilen Au NP 'ler.

Au NP 'ler şekil 4.3. 'te de görüldüğü gibi değişik renklerde elde edilmişlerdir. 40 mJ/cm^2 en açık renk olurken, 70 mJ/cm^2 biraz daha koyu ve 100 mJ/cm^2 en koyu renkli solüsyon olarak görülmektedir. Altın nanoparçacıkların 40 mJ/cm^2 parametre ile üretildiklerinde en açık rengi aldığı yani ortalama 100 nm çapında ebat dağılımı gösterdiği söylenebilir. Bu sonucun literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Yeşil renge yaklaşsa idi 50 nm ve mavi renge yaklaştığında ise ortalama 40 nm ve altına indiği de anlaşılacaktı.

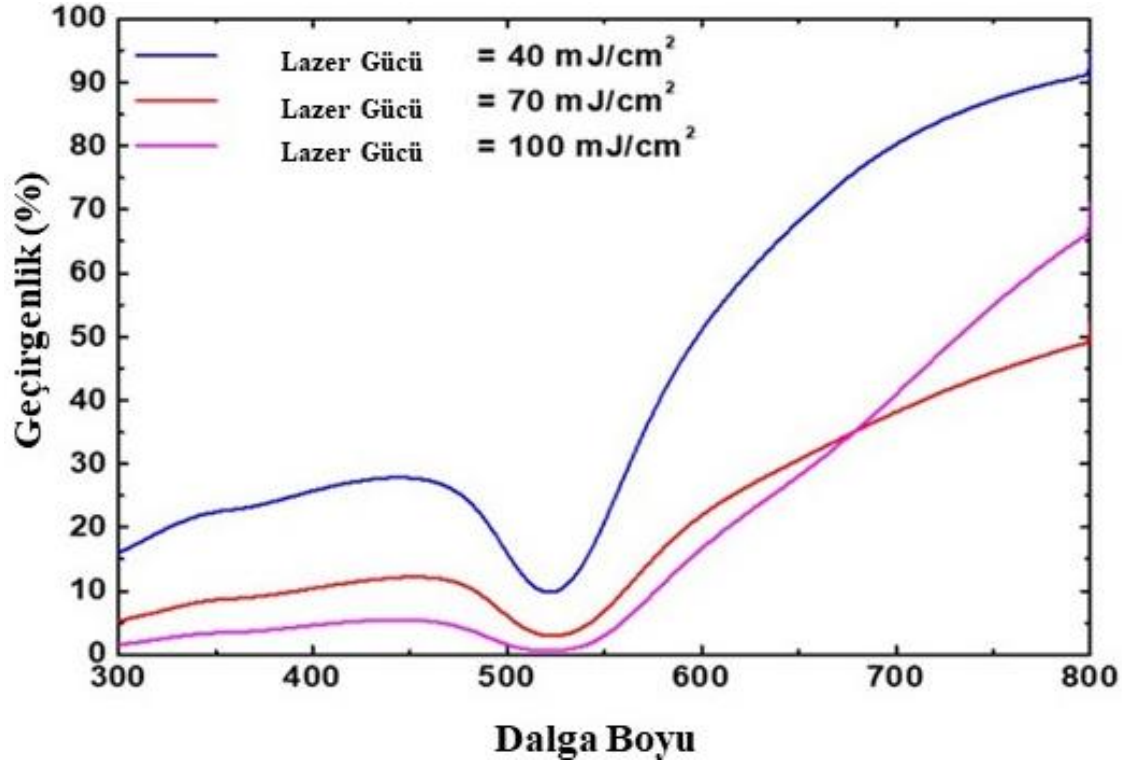
4.2. Optik Özellikler ve UV / Vis (Ultraviyole ve Görünür Işık) Spektrum Sonuçları

Lazer güçleri 40 mJ/cm^2, 70 mJ/cm^2 100 mJ/cm^2 değerlerinde numunelerin geçirgenlik ve soğurma spektrumlarının karakterize sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.), nanoparçacıkların gönderilen lazer ışınının dalga boyuna bağlı olarak değişim gösterdiği, diğer bir ifadeyle lazer gücü arttığında soğurma gücünün de arttığı görüldü. Bunun yanında da soğurma gücü ve geçirgenliğin ters orantılı olduğu anlaşılıp, yani lazer akış gücü arttıkça geçirgenliğin azaldığı (Şekil 4.5.) görüldü.

Dalga boyu değerinin 500 nm - 550 nm olduğu aralıkta soğurma şiddetinin Lazer güçleri 40 mJ/cm^2, 70 mJ/cm^2 ve 100 mJ/cm^2 olan her bir lazer için ayrı ayrı maksimum değerlerde olduğu (Şekil 4.4.), geçirgenliğin ise yine 40 mJ/cm^2, 70 mJ/cm^2 100 mJ/cm^2 olan her bir lazer için ayrı ayrı minimum değerlerde oldukları (Şekil 4.5.) görüldü. Yani burada enerji formülünden E = h.c/λ 'dan yola çıkarak, dalga boyunun artışında enerjinin azaldığına ve buna bağlı olarak (500 nm – 550 nm değerleri arsında pik yapan yerler hariç) soğurmanın da azaldığına (Şekil 4.4.), geçirgenliğin ise arttığı (Şekil 4.5.) gözlendi.



Şekil 4.4. Üretilen Au NP 'lerin soğurma spektrumu.



Şekil 4.5. Üretilen Au NP ’lerin geçirgenlik spektrumu.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak Au NP ’lerin sentezi için nanosaniye darbeli lazer ablasyonu (PLA) yöntemi kullanıldı. 1064 nm ışın dalga boyu, 100 ns darbe süresi, 30 kHz tekrarlama oranı/frekansı ve 1 darbe enerjisi ile ortam sıcaklığında çalışan bir Nufern NuQ fiber lazer (NUQA-1064-NA-0030-F1) gücü olarak mJ kullanıldı. Altın kolloidal nanoparçacıkları sentezlemek için ticari gram altın, deiyonize suya batırılmış toplu bir hedef olarak kullanıldı. Kurulum şematik olarak Şekil 3.2. ’de gösterildi. Lazer ışını, Altın hedefe 200 mm odak uzaklığı mesafesinde, (1 cm^2 aktif bir alanda) yaklaşık 3.8 mm çapında bir spot büyüklüğü ile gönderildi. Lazer ablasyon tarama paterni içe doğru sarmal olarak seçildi. Bunun nedeni, spiral taramada, her adımdaki ablasyonlu nanoparçacıkların merkeze doğru toplanması ve bir sonraki döngüde tekrar ablasyona uğramasıdır. Ablasyon ’un 300 döngü için (40-70-100 mJ/cm^2'lik bir akış oranında) gerçekleştirildiği göz önüne alındığında, üretilen NP ’lerin birkaç erime / yeniden katılaşma döngüsüne girdiği görüldü. Kusurlu küçük NP ’lerin oluşumu PLA ’nın çıkışı, Şekil 4.3. ’te gösterildiği gibi koyu mor olan bir çözeltidir. Şekil 4.2. ve Şekil 4.3. ’te üretilen NP ’lerin verilen TEM görüntülerinden, yüksek lazer gücünde üretilen parçacıkların boyutunun, düşük güçlerde üretilene göre çok daha küçük olduğu gözlendi.

40-70-100 mJ/cm^2 Lazer güçlerinde yapılan üç örneğin, geçirgenlik ve soğurma spektrumları Şekil 4.4. ve Şekil 4.5. ’te sunuldu. Bu spektrumlar incelendiğinde, parçacıkların soğurma gücü arttıkça geçirgenliklerinin de arttığı görüldü. Bunun nedeni, Au NP ’lerin boyutunu küçültürken, plazmonik dalganın uyarılmasının daha güçlü hale gelmesi ve ışığın çözelti tarafından verimli bir şekilde soğurulmasıdır. Ayrıca 500 nm ile 550 nm aralığında ki dalga boylarında vermiş oldukları piklerde ile de literatür taramasında da görüldüğü gibi [60] Au nanoparçacığı olduğunu ispatlamıştır.

Literatürdeki çalışmalar incelenip, karşılaştırmalar yapıldığında, çalışmamda bulunan sonuçlarla benzerlik gösterdiği, değerler arasında uyumsuzluk olmadığı görüldü. Altın ’ın nano boyuta indirildiğinde, yapısal özelliklerinde ciddi değişikler gösterdiği, görüldü. Üretilen nanomalzeme ’nin başta Nanotıp da hastalıkların tedavi ve teşhislerinde kullanılmak üzere, ayrıca farklı alanlarda çok geniş bir yelpazede kullanılabileceği günümüze ve geleceğe ümit verici bir çalışma olduğu görülmüştür.

Farklı sıvı ve çözeltilerde, değişik malzeme ve lazer güçlerinde çalışmalar yapılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

1. Kim B. Y., Rutka J. T., Chan WC. (2010). Nanomedicine. *The New England Journal of Medicine*, 363(25), 2434-2443.

2. Riehemann K., Schneider S. W., Luger T. A., Godin B., Ferrari M., Fuchs H. (2010). Nanomedicine: challenge and perspectives. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(5), 872–897.

3. De M, Ghosh P. S., Rotello V. M. (2008). Applications of nanoparticles in biology. *Advanced Materials*, 20(22), 4225–4241.

4. Gingras M., Roy M. (2012). Dendrimer-based drug delivery systems: from theory to practice. in: Cheng Y, editor. Degradable dendrimers for drug delivery. *New York, NY: John Wiley and Sons*, 239–303.

5. Thakor AS., Gambhir SS. (2013). Nanooncology. the future of cancer diagnosis and therapy. *CA: A Cancer Journal for Clinicians*. 63(6), 395–418.

6. Llevot A., Astruc D. (2012). Applications of vectorized gold nanoparticles to the diagnosis and therapy of cancer. *Chemical Society Reviews*, 41(1), 242–257.

7. Wang J., Byrne J. D., Napier M. E., DeSimone J. M. (2011). More effective nanomedicines through particle design. *Small*, 7(14), 1919–1931.

8. Maeda H. (2001). The enhanced permeability and retention effect in tumor vasculature: the key role of tumor-selective macromolecular drug targeting., *Advances in Enzyme Regulation*, 41(1), 189–207.

9. Khlebtsov N., Dykman L. (2011). Biodistribution and toxicity of engineered gold nanoparticles: a review of in vitro and in vivo studies. *Chemical Society Reviews*, 40(3), 1647–1671.

10. Jain P. K., Lee K. S., El. Sayed I. H., El. Sayed M. A. (2006). Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(14), 7238–7248.

11. Nie S., Emory S. R. (1997). Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering. *Science*, 275(5303), 1102–1106.

12. Qian X. M., Peng X. H., Ansari D. O., (2008). In vivo tumor targeting and spectroscopic detection with surface-enhanced raman nanoparticle tags. *Nature Biotechnology*, 26(1), 83 90.

13. Lal, S., Link, S., Halas N. J. (2007). Nano-optics from sensing to waveguiding. *Nature Photonics,* 26(1), 641–648.

14. Kabashin, A. V., Evans, P., Patskovsky, S. (2009). Plasmonics nanorod metamaterials for biosensing. *Nature Materials*, 8(11), 867–871.

15. Kravets, V. G., Schedin, F., Jalil, R. (2013). Singular phase nano-optics in plasmonic metamaterials for label-free single-molecule detection. *Nature Materials,* 12(4), 304-309.

16. Hirsch, L. R., Stafford, R. J., Bankson, J. A. (2003). Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proceedings of the National Academy of Sciences,* 100(23), 13549–13554.

17. Huang, X., El-Sayed, I. H., Qian, W., El-Sayed, M. A. (2006). Cancer cell imaging and photothermal therapy in near-infrared region by using gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 128(6), 2115–2120.

18. Gobin, A. M., Lee M. H., Halas, N. J., James, W. D., Drezek, R. A., West, J. L. (2007). Near-infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal cancer therapy. *Nano Letters*, 7(7), 1929–1934.

19. Wang, Y., Xie, X., Wang, X. (2004). Photoacoustic tomography of a nanoshell contrast agent in the in vivo rat brain. *Nano Letters*, 4(9), 1689–1692.

20. Sokolov, K., Follen, M., Aaron, J. (2003). Real-time vital optical imaging of precancer using anti-epidermal growth factor receptor antibodies conjugated to gold nanoparticles. *Cancer Research*, 63(9), 1999–2004.

21. Hayat, M. A. Colloidal gold: principles, methods, and applications. San diego, *California Academic Press*; 1989.

22. Huang, H. Z., Yang, X. R. (2004).Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method. *Carbohydrate Research,* 339(15), 2627–2631.

23. Mukherjee, P., Ahmad, A., Mandal, D. (2001). Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelial matrix: a novel biological approach to nanoparticle synthesis. *Nano Letters,* 1(10), 515–519.

24. James, W. D., Hirsch, L. R., West, J. L., O'Neal, P. D., Payne, J. D. (2007). Application of INAA to the build-up and clearance of gold nanoshells in clinical studies in mice. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,* 271(2), 455–459.

25. Kabashin, A. V., Delaporte, P., Perreira, A. (2010). Nanofabrication with pulsed lasers. *Nanoscale Research Letters,* 5(3), 454–463.

26. Nedderson, J., Chumanov, G., Cotton, T. M. (1993). Laser ablation of metals: a new method for preparing SERS active colloids. *Applied Spectroscopy*, 47(12), 1959–1964.

27. Kabashin, A. V., Meunier, M. (2003). Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water. *Journal of Applied Physics*, 94(12), 7941–7943.

28. Kabashin, A. V., Meunier, M. (2006). Femtosecond laser ablation in aqueous solutions: a novel method to synthesize non-toxic metal colloids with controllable size. *Journal of Physics: Conference Series*, 59(1), 354–357.

29. Sylvestre, J. P., Poulin, S., Kabashin, A. V., Sacher, E., Meunier, M., Luong, J. H. T. (2004). Surface chemistry of gold nanoparticles produced by laser ablation in aqueous media. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(43), 16864–16869.

30. Mafuné, F., Kohno, J. Y., Takeda, Y., Kondow, T. (2000). Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(39), 9111–9117.

31. Mafuné, F., Kohno, J. Y., Takeda, Y., (2001). Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(22), 5114–5120.

32. Sylvestre, J. P., Kabashin, A. V., Sacher, E., Meunier, M., Luong, J. H. T. (2004). Stabilization and size control of gold nanoparticles during laser ablation in aqueous cyclodextrins. *Journal of the American Chemical Society*.126(23),7176–7177.

33. Demirel, A. (2014). *Galyum Nitrür Nanoyapıların Lazer Ablasyonu Yöntemiyle Üretimi, Yapısal ve Optik Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Turgut Özal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 12-13.

34. Eren, E. (2016*). Polimer, İnorganik, Hibrit Sistemlere Dayalı Esnek Elektrokromik Filmlerin Hazırlanması ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 50-54.

35. Russo, R. E., Mao, X. L., Yoo, J. H., Gonzalez, J. J. (2007) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 1 Cyclotron Road, Lawrence Berkeley National Laboratory Berkeley, CA 94720, USA

36. Georgiou, S., Hillenkamp, F. (2003). Introduction: laser ablation of molecular substrates, *Chemical Reviews*, 103, 317-320.

37. Maiman, T. H. (1960). Stimulated optical radiation, *Nature*, 187, 493.

38. Brech, F., Cross, L. (1962). Optical micromission stimulated by a ruby maser, *Applied Spectroscopy*. 16, 59.

39. Patil, P. P. (1987). Pulsed-laser-induced reactive quenching at a solid-liquid interface: aqueous oxidation of iron, *Physical Review Letters*, 58, 238-241.

40. Liang, C. H. (2005). Preparation of ultrafine TiO2 nanocrystals via pulsed-laser ablation of Titanium metal in surfactant solution, *Applied Physics A*, 80, 819-822.

41. Deniz, A. K. (2011). Gold nanoparticle/polymer nanofibrous composites by laser ablation and electrospinning, *Material Letters*, 65, 2941-2943.

42. Svrcek, V. (2006). Blue luminescent silicon nanocrystals prepared by ns pulsed laser ablation in water, *Applied Physics Letters*, 89, 15.

43. Messina, E. (2011). Tuning the structural and optical properties of gold/silver nanoalloys prepared by laser ablation in liquids for ultra-sensitive spectrescopy and optical trapping, *Atti della Accademia Peloritana dei Pericolanti*, 89, 1. C1V89S1P064.

44. Nishi, T. (2010). Fabrication of palladium nanoparticles by laser ablation in liquid, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 5, 192-196.

45. Zeng, H. (2006). Violet photoluminescence from shell layer of Zn/ZnO core-shell nanoparticles induced by laser ablation, *Applied Physics Letters*, 88, 171910.

46. Wang, C. X., Yang, G.W. (2005). Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale, *Materials Science and Engineering R*, 49, 157-202.

47. Amendola, V., Meneghetti, M. (2009). Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticle, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11, 3805-3821.

48. Yang, G. W. (2007). Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals, *Progress in Material Science*, 52, 648-698.

49. Vural, A. H. (2012). *Synthesızatıon of Noble Metal Nanopartıcles By Pulsed Laser Ablatıon Method in Lıquıds and Thın Fılm Applıcatıons*, Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

50. Ali, A. K. (2010). *Preparation of Ag and Au Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation in Liquids*, PhD Thesis, Baghdad University.

51. Wang, C. X. (2004). Nucleation thermodynamics of cubic boron nitride upon high pressure and high-temperature supercritical fluid system in nanoscale, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 728-731.

52. Zhang, C. Y. (2004). Nanoscaled thermodynamic approach in nucleation of CVD diamond on nondiamond, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 2589.

53. Yang, G. W. (1998). Preparation of nano-crystalline diamonds using pulsed laser induced reactive quenching, *Silicon Nanomaterials Sourcebook,* 10, 7923-7927.

54. Sollier, A., Berthe, L., Fabbro, R. (2001). Numerical modeling of the transmission of breakdown plasma generated in water during laser shock processing. *The European Physical Journal Applied Physics,* 16, 131-140.

55. Kim, D., Park, H. K., Grigoropoulos, C. P. (2001). Interferometric probing of rapid vaporization at a solid–liquid interface induced by pulsed-laser iradiation, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44, 3843.

56. Furusawa, H., Sakka, T., Ogata, Y. H. (2004). Characterization of ablated species in laser-induced plasma plume, *Journal of applied physics*, 96, 975-982.

57. Wang, J. B., Liu, Q. X., Yang, G. W., Chen, X. Q., You, J. Q. (1998). Model of structural transformation in synthesizing nano-crystalline diamond with pulsed-laser induced liquid-solid interface reaction, *Chinese Journal Of High Pressure Physics,* 12(4), 303.

58. Demirel, A. (2014). *Galyum Nitrür Nanoyapıların Lazer Ablasyonu Yöntemiyle Üretimi, Yapısal ve Optik Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Turgut Özal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 12-13.

59. Florian, C., Ksenia., Estève, M. A., Claude, V., Myriam, R., Ahmed, A. K., Marc, S., Marc, G., Andrei, V. K., Diane, B., (2014). Gold nanoparticles prepared by laser ablation in aqueous biocompatible solutions: assessment of safety and biological identity for nanomedicine applications, *International Journal of Nanomedicine,* 4-5.

60. Tilaki, R., Zad, A., Mahdavi, S. (2006). Stability size and optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in different carrier media, *Applied Physics A* 84, 215–219.

61. Nikolov, A. S., Nedyalkov, N. N., Nikov, R. G., Atanasov, P. A., Alexandrov, M. T. (2010 November). Characterization of Ag and Au nanoparticles created by nanosecond pulsed laser ablation in double distilled water. *Applied Surface Science* 257, 5278–5282.

62. Mallick, K., Witcomb, M. J., Scurrell, M. S. (2006). Silver nanoparticle catalysed redox reaction: an electron relay effect. *Materials Chemistry and Physics*, 97, 283–287.

63. Ohko, Y., Tatsuma, T., Fujii, T., Naoi, K., Niwa, C., Kubota, Y., Fujishima, A. (2003). Multicolour photochromism of TiO2 films loaded with silver nanoparticles. *Nature Materials*, 2, 29–31.

64. Liu, X., Dai, Q., Austin, L., Coutts, J., Knowles, G., Zou, J., Chen, H., Huo, Q. (2008). A one-step homogeneous immunoassay for cancer biomarker detection using gold nanoparticle probes coupled with dynamic light scattering. *Journal of the American Chemical Society.* 130 (9), 2780–2782.

65. Murali Mohan, Y., Lee, K., Premkumar, T., Geckeler, K. (2007). Hydrogel networks as nanoreactors: a novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications. *Polymer* 48, 158–164.

66. Corbierre, M., Beerens, J., Beauvais, J., Lennox, R. (2006). Uniform one-dimensional arrays of tunable gold nanoparticles with tunable interparticle distances. *Chemistry of Materials.* 18 (11), 2628–2631.

67. Simakin, A., Voronov, V., Kirichenko, N., Shafeev, G. (2004). Nanoparticles Produced by laser ablation of solids in liquid environment. *Applied Physics A* 79, 1127–1132.

68. Yin, Y., Rioux, R., Erdonmez, C., Hughes, S., Somorjai, G., Alivisatos, A. (2004). Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale kirkendall effect. *Science* 304, 711–714.

69. Link, S., El-Sayed, M. (1999). Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (40), 8410–8426.

70. Jain, P., El-Sayed, I., El-Sayed, M. (2007). Au nanoparticles target cancer. *Nano Today* 2 (2), 18–29.

71. Bell, A. (2003). The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science* 299, 1688–1691.

72. Khaydarov, R., Khaydarov, R., Gapurova, O., Estrin, Y., Scheper, T., Nanopart. J. (2009). Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles. *Research Paper*, 11, 1193–1200.

73. Huang, H., Ni, X., Loy, G., Chew, C., Tan, K., Loh, F., Deng, J., Xu, G. Q. (1996). Photochemical formation of silver nanoparticles in poly (N-Vinylpyrrolidone). *Langmuir* 12 (4), 909–912.

74. Tien, D. C., Liao, C. Y., Huang, J. C., Tseng, K. H., Lung, J. K., Tsung, T. T., Kao, W. S., Tsai, T. H., Cheng, T. W., Yu, B. S., Lin, H. M., Stobinski, L. (2008). Novel technique for preparing a nano-silver water suspension by the arc-discharge method. *Reviews on Advanced Materials Science* 18, 750–756.

75. Simakin, A., Voronov, V., Kirichenko, N., Shafeev, G. (2004). Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment. *Journal of Physics A,* 79, 1127–1132.

76. Priecel, P., Adekunle. Salami, H., Padilla, R. H., Zhong, Z., Lopez-Sanchez, J. A. (2016). Anisotropic gold nanoparticles: preparation and applications in catalysis, *Chinese Journal of Catalysis*, 37, 1619–1650.

77. Ben Messaoud, N., Ghica, M. E., Dridi, C., Ben Ali, M., Brett, C. M. A. (2017). Electrochemical sensor based on multiwalled carbon nanotube and gold nanoparticle modified electrode for the sensitive detection of bisphenol A, *Sensors Actuators B* 253, 513–522.

78. Ali, A. K., Erten. Ela, S., Hassoon, K. I., Ela, Ç. (2019). Plasmonic enhancement as selective scattering of gold nanoparticles-based dye sensitized solar cells, *Thin Solid Films* 671, 127–132.

79. Amiri, O., Salavati. Niasari, M., Rafiei, A., Farangi, M. (2014). 147% İmproved efficiency of dye synthesized solar cells by using cds qds, Au nanorods and Au nanoparticles, *RSC Advances*, 4, 62356–62361.

80. Amiri, M., Salavati. Niasari, N., Mir, F., Beshkar, M., Saadat, F. (2018). Plasmonic enhancement of dye-sensitized solar cells by using Au-decorated Ag dendrites as a morphology-engineered, *Renewable Energy*, 125, 590–598.

81. Pissuwan, D., Niidome, T., Cortie, M. B. (2011). The forthcoming applications of gold nanoparticles in drug and gene delivery systems, *Journal of Controlled Release*, 149, 65–71.

82. Haume, K., Rosa, S., Grellet, S., Śmiałek, M. A., Butterworth, K.T., Solov'yov, A.V., Prise, K.M., Golding, J., Mason, N. J. (2016). Gold nanoparticles for cancer radiotherapy: a review, *Cancer Nanotechnology.* 7, 8.

83. Daniel, M. C., Astruc, D. (2004). Gold Nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chemical Reviews*, 104, 293–346.

84. Tarasenka, N., Butsen, A., Pankov, V., Velusamy, T., Mariotti, D., Tarasenko, N. (2017). Laser assisted preparation of doped ZnO nanocrystals, *Nano-Structures Nano-Objects* 12, 210–219.

85. Amendola, V., Meneghetti, M. (2013). What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution *Physical Chemistry Chemical Physics.* 15, 3027–3046.

86. Asahi, T., Sugiyama, T., Masuhara, H. (2008). Laser fabrication and spectroscopy of organic nanoparticles, *Accounts of Chemical Research.* 41, 1790–1798.

87. Neddersen, J., Chumanov, G., Cotton, T.M. (1993). Laser ablation of metals: a new method for preparing sers active colloids, *Applied Spectroscopy*. 47, 1959–1964.

88. Nancy, P., James, J., Valluvadasan, S., Kumar, R.A., Kalarikkal, N. (2018). Laser–plasma driven green synthesis of size controlled silver nanoparticles in ambient liquid, *Nano-Structures Nano-Objects* 16, 337–346.

89. Choudhury, K., Singh, R. K., Kumar, P., Ranjan, M., Srivastava, A., Kumar, A. (2019). Effect of confined geometry on the size distribution of nanoparticles produced by laser ablation in liquid medium, *Nano-Structures Nano-Objects* 17, 129–137.

90. Zhang, D., Gökce, B., Barcikowski, S. (2017). Laser synthesis and processing of colloids: fundamentals and appli cations, *Chemical Reviews*. 117, 3990–4103.

91. Rao, S.V., Podagatlapalli, G. K., Hamad, S. (2014). Ultrafast laser ablation in liquids for nanomaterials and applications, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 14, 1364–1388.

92. Liu, P., Cui, H., Wang, C. X., Yang, G. W. (2010). From nanocrystal synthesis to functional nanostructure fabrication: laser ablation in liquid, *Physical Chemistry Chemical Physics.* 12, 3942–3952.

93. Salim, A. A., Bidin, N., Lafi, A. S., Huyop, F. Z. (2017). Antibacterial activity of plal synthesized nanocinnamon, *Materials & Design*, 132, 486–495.

94. Amendola, V., Meneghetti, M. (2009). Size evaluation of gold nanoparticles by Uv-Vis spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 4277–4285.

95. Vinod, M., Gopchandran, K. G. (2014). Au, Ag and Au: Ag colloidal nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation as sers substrates, *Progress in Natural Science: Materials International*, 24, 569–578.

96. Tsuji, T., Iryo, K., Nishimura, Y., Tsuji, M. (2001). Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency , *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 145, 201–207.

97. Cesaria, M., Caricato, A. P., Beccaria, M., Perrone, A., Martino, M., Taurino, A., Catalano, M., Resta, V., Klini, A., Gontad. F. (2019). Physical insight in the fluencedependent distributions of Au nanoparticles produced by sub-picosecond Uv pulsed laser ablation of a solid target in vacuum environment, *Applied Surface Science.* 480, 330–340.

98. Mirghassemzadeh, N., Ghamkhari, M., Dorranian. D. (2013). 'Dependence of laser ablation produced gold nanoparticles characteristics on the fluence of laser pulse, *Soft Nanoscience Letters.* 3, 101.

99. Sylvestre, J., Kabashin, A. V., Sacher, E., Meunier, M., Luong, J. H. T., De Montre, Ä. P., Postale. C. (2004). Stabilization and size control of gold nanoparticles during laser ablation in aqueous cyclodextrins, *Journal of the American Chemical Society*. 126, 7176–7177.

100. Giorgetti, E., Muniz. Miranda, M., Marsili, P., Scarpellini, D., Giammanco, F. (2012). Stable gold nanoparticles obtained in pure acetone by laser ablation with different wavelengths, *Journal of Nanoparticle Research.* 14, 648.

101. Al. Azawi, M. A., Bidin, N. (2015). Gold nanoparticles synthesized by laser ablation in deionized water: influence of liquid layer thickness and defragmentation on the characteristics of gold nanoparticles, *Chinese Journal of Physics.* 53, 080803.

102. Yu, J., Nan, J., Zeng, H. (2017). Size control of nanoparticles by multiple-pulse laser ablation, *Applied Surface Science*. 402, 330–335.

103. UV-VIS Spektrofotometresi. URL: www.rotalab.com/tr/urunler/molekuler-spektroskopi/Uv-Vis-Spektrofotometri.html, Son Erişim Tarihi: 10.01.2020.

104. UV-VIS Spektrofotometresi. URL: http://merlab.kastamonu.edu.tr/cihazlar/uv-vis-spektrofotometresi/, Son Erişim Tarihi: 10.01.2020.

105. UV-VIS Spektrofotometresi. URL: https://merlab.metu.edu.tr/tr/uv-vis-spektrofotometresi, Son Erişim Tarihi: 10.01.2020.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler



Soyadı, adı : Bayram Barış
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 16.07.1988, Ankara
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (506) 338 78 57
e-mail : barisbayram@outlook.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Ana Bilim Dalı	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2012
Lise	Haymana Çok Programlı Lisesi	2005

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2017-Halen	Yenimahalle Belediyesi	Fizik Öğretmeni İdari Yönetici

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Bayram, B., Saglam S., Topalli K., Okyay A. K., Ates H., (2018). *Synthesıs And Laser Ablatıon Technıque*, Icens 2018, Kıev.

Hobiler

Masa tenisi, Teknolojik Gelişmeler, Güncel olayların takibi

GAZİ GELECEKTİR..

