T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

# Çevre Dostu Bir Yaklaşım İle Plazmonik Nanopartiküllerin Yüzeyler Üzerinde Sabitleştirilmesi Ve Desenlenmesi

**Proje No**: FBA-2016-6711

Normal Araştırma Projesi

## SONUÇ RAPORU

**Proje Yürütücüsü:**
Doç. Dr. M. Serdar ÖNSES (Mühendislik Fak./Malzeme Bilimi Müh.)

**Araştırmacılar**

Prof. Dr. Fatih DUMAN (Fen-Edebiyat Fak./Biyoloji Bölümü)

Arş. Gör. Hasan Hüseyin İPEKCİ (Mühendislik Fak./Malzeme Bilimi Müh.)

Arş. Gör. Sami PEKDEMİR (Mühendislik Fak./Malzeme Bilimi Müh.)

Kasım 2017

KAYSERİ

**TEŞEKKÜR**

FBA-2016-6711 numaralı proje Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Projemize finansal desteklerinden dolayı Erciyes Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine teşekkürlerimi sunarım. Projenin çalışma süresince araştırmacı olarak önemli katkıları olan, Prof. Dr. Fatih DUMAN, Arş.Gör. Hasan Hüseyin İPEKCİ ve Arş.Gör. Sami PEKDEMİR'e teşekkür ederim. Projede görev almamakla birlikte, deneylerin gerçekleştirilmesindeki katkılarından doktora öğrencisi Sema Karabel'in projenin yürütülmesindeki katkılarından dolayı müteşekkiriz.

# İÇİNDEKİLER


| | Sayfa No |
|---|---|
| ÖZET | 5 |
| ABSTRACT | 6 |
| 1. GİRİŞ | 7 |
| 2. GENEL BİLGİLER | 8 |
| 3. GEREÇ VE YÖNTEM | 12 |
| 4. BULGULAR | 17 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ | 37 |
| 6. KAYNAKLAR | 38 |
| 7. EKLER | 41 |

## ÖZET

Metalik nanopartiküllerin (NPlerin) plazmon rezonansları ve diğer optik özellikleri hassas biyolojik sensörlerin geliştirilmesinden yapısal renk oluşuma kadar uzanan geniş bir uygulama alanı için büyük umut vaat etmektedir. Birçok uygulama için bu partiküllerin katı bir yüzey üzerinde sabitleştirilmesi ve desenlenmesi gerekmektedir. NPlerin yüzeyler üzerinde sabitleştirilmesi ve desenlenmesi için, kolektif özellikleri de kontrol edebilecek şekilde çeşitli yöntemler bulunmakla birlikte, bunların pek çoğu çevreye zararlı organik çözücüler veya toksik özelliği olan kimyasallar ve prosesler içermektedir. Bu durum, bu yöntemlerin pratik uygulamalarda kullanımlarını zorlaştırmakta veya ekstra çalışma ve çevre güvenlik tedbirleri gerektirmesi nedeniyle maliyetlerini arttırmaktadır. Bu doğrultuda, bu projede çevreye duyarlı ve yeşil yöntemler kullanarak plazmonik özelliklere sahip altın NPlerinin yüzey üzerinde sabitleştirilmesi ve desenlenmesi amaçlanmıştır.

Bu projede, plazmonik özellikteki NPlerin sabitleştirilmesi ve desenlenmesinde bir uçlarından yüzeye aşılanmış poli(etilen glikol) (PEG) zincirleri kullanılmıştır. Polimer fırça olarak adlandırılan bu kaplamalar, hem NPlerle aralarındaki ayarlanabilir etkileşimlerle hem de sağlamlık ve uzun dönem dayanıklılık gibi açılardan öne çıkmaktadırlar. PEG biyouyumlu bir malzeme olup şampuandan ilaçlara kadar birçok farklı alanda kullanılmasına karşın, bu polimerden oluşan kaplamaların hazırlanması ve desenlenmesi genellikle çevreye zararlı kimyasallar ve prosesler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu projede öncelikle PEG aşılanmış yüzeylerin hazırlanması için çözücü olarak sadece suyun kullanıldığı bir proses geliştirilmiştir. Yüzey üzerinde plazmonik yapılar ise su ortamından kolloidal altın NPlerinin PEG aşılanmış yüzey üzerinde sabitleştirilmesiyle elde edilmiştir. Proje kapsamında bitki ekstraktlarından yeşil yöntemler ile elde edilen NPler ile de yüzey üzerinde plazmonik yapıların üretilebildiği gösterilmiştir. Üretilen yapılar, yüzey zenginleştirilmiş Raman saçılmasında yüksek plazmonik etki göstererek moleküllerin düşük konsantrasyonda tayinini mümkün kılmıştır. Proje kapsamında PEG fırçaların tamamen su bazlı bir şekilde desenlenmesi için elektrohidrodinamik püskürtmeli yazıcı ve elastomerik kalıplama yöntemleri kullanılmıştır. Bu şekilde mikrometre mertebesinde genişliğe sahip noktasal ve çizgisel desenlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Projenin son kısmında ise atık sularda yaygın bir şekilde bulunan antiinflamatuar iki ilacın aynı anda tayinini mümkün kılan ve mikroakışkan esaslı bir sensör geliştirilmiştir. Proje kapsamında geliştirilen yöntem, tamamen su esaslı bir prosese dayanması ve PEG'in biyouyumluluğu ile plazmonik aygıtların çevre dostu ve düşük maliyetli bir şekilde üretilmesinde umut vaat etmektedir.

## Abstract

Plasmonic properties of metallic nanoparticles (NPs) show great promise for a variety of applications that range from structural colors to biological sensors. Such applications rely on metallic nanostructures that are uniformly placed on a substrate. A highly critical concern about the large-scale fabrication of plasmonic devices with this route relates the vast use of toxic chemicals including organic solvents and strongly acidic/basic solutions. These constraints result in need for waste management and ventilation of the working place, increasing the cost of the processes and preventing the practical application of plasmonic nanostructures. The aim of this project was development of environmentally benign and green methods for immobilization and patterning of plasmonic NPs.

This project employed end-grafted poly(ethylene glycol) (PEG) chains for immobilization and patterning of plasmonic NPs. These coatings are referred as polymer brushes and show great promise in the assembly of NPs due to the tunable interaction between the polymer chains and particles, as well as their robustness and long-term durability. PEG is a biocompatible and water soluble material which is extensively used in industrial applications that range from medicine to cosmetics. Despite the biocompatibility of the material itself, previous studies to prepare substrates functionalized with PEG involved the use of toxic organic solvents. In this project, an all-water based process was developed for preparation of substrates that were functionalized with end-grafted PEG chains. Plasmonic nanostructures on the surface of substrates were obtained by immobilization of colloidal gold NPs. In additional to citrate-stabilized ones, gold NPs that were synthesized with the use of natural reducing agents derived from plants were also utilized in fabrication of plasmonic nanostructures. The fabricated structures exhibited high levels of plasmonic activity and enabled sensing of molecules at low concentrations in surface-enhanced Raman scattering (SERS). Fabrication of patterned plasmonic nanostructures was achieved by the use of electrohydrodynamic jet printing and elastomeric molding methods. Spots and linear feature with dimensions at the micrometer length scale were fabricated with these methods. A microfluidics based device for detection of multiple molecules on the fabricated platform via SERS effects was constructed. This sensor enabled simultaneous detection of two different nonsteroidal anti-inflammatory drugs that are widely used in human medicine and found as contaminants in waste water. The present platform affords great promise for environmentally benign and inexpensive fabrication of plasmonic devices.

# 1. GİRİŞ

Plazmonik özellikleri nedeniyle metalik nanoyapılar (NYler) ileri teknoloji uygulamalar için büyük umut vaat etmektedir. Bu metalik NYlerin üretilmesinde temel olarak iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; "Yukarıdan Aşağı Üretim" (YA) ve "Aşağıdan Yukarı Üretim" (AY) yöntemleridir. Bu yöntemlerin birbirlerine göre üstünlükleri ve zayıflıkları mevcuttur. Fakat, çevreye toksik malzemeler salınımına sebep olmaları, her iki yönteminde ortak bir zayıf noktasıdır. Bu yüzden ileri teknoloji aygıt uygulamaları için sürdürülebilir ve çevre dostu yaklaşımlarla bu yöntemlerin toksik etkilerinin azaltılması gerekmektedir.

Önerilen projenin amacı plazmonik özelliklere sahip kolloidal metalik nanopartiküllerin (NPlerin) katı bir yüzey üzerinde sabitleştirilmesi ve desenlenmesi için çevreye zararlı kimyasal maddeler ve prosesler içermeyen çevre dostu yaklaşımların geliştirilmesidir. Projede elde edilmesi hedeflenen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmektedir.

1. Uçlarında fonksiyonel gruplar bulunan poli(etilen glikol) (PEG) ince filmlerinin, su ortamından silisyum alttaş üzerine düzgün ve yeterli kalınlıkta kaplanması için gerekli koşul ve kaplama yöntemlerinin tespit edilmesi hedeflenmektedir.
2. Su ortamından yüzeye kaplanmış polimer filmlerinin yüzeye aşılanmasıyla elde edilecek polimer fırçaların karakterize edilmesi ve organik çözücüler kullanarak elde edilmiş fırçalarla karşılaştırılması hedeflenmektedir.
3. Su ortamında hazırlanmış polimer fırçalarla fonksiyonlandırılmış yüzeyler üzerinde farklı boyutlara sahip altın NPlerin sabitleştirilmesi hedeflenmektedir.
4. Plazmonik özelliklerin değerlendirilmesi amacıyla, yüzey üzerinde sabitleştirilmiş NPlerin yüzey zenginleştirilmiş Raman spektroskopisinde (SERS) altlık olarak kullanılması hedeflenmektedir.
5. Sabitleştirilmiş NPlerin yüzey üzerindeki homojenliğinin Raman spektroskopisinden elde edilecek haritalar ve SEM görüntüleriyle incelenmesi hedeflenmektedir.
6. Farklı boyutlarda küresel altın NPlerininin fırçalarla fonksiyonlandırılmış yüzey üzerinde ardışık olarak sabitleştirilmesiyle, heteroyapı olarak adlandırılan kompleks yapıların üretilmesi ve SERS özelliklerinin karakterizasyonu hedeflenmektedir.
7. Desenlenmiş PEG fırçalarının elde edilmesi için elastomerik bir kalıp yardımıyla polimerin yüzey üzerine su ortamına biriktirilmesi ile çevre dostu bir mikro desenleme yönteminin geliştirilmesi hedeflenmektedir.

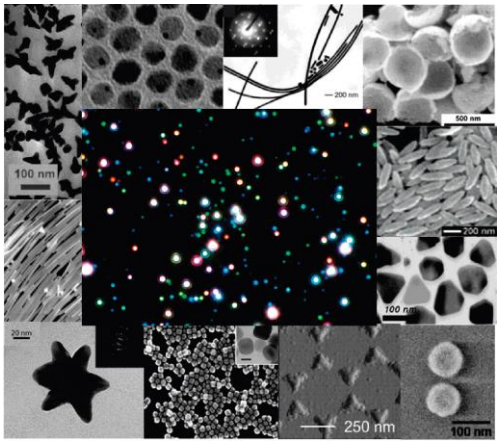
8. Eklemeli bir imalat yöntemiyle, yüzey üzerinde desenlenmiş PEG fırçalarının elde edilmesi için, elektrohidrodinamik püskürtmeli yazıcı (EHDP) sistemiyle polimerlerin su ortamından yüzeye mekânsal olarak kontrollü bir şekilde biriktirilmesi hedeflenmektedir.
9. Bitkilerden elde edilmiş kimyasalların kullanımıyla altın NPlerinin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi hedeflenmektedir.
10. Bitkilerden elde edilen kimyasallar ile sentezlenmiş NPlerin su ortamından hazırlanmış PEG fırçalar üzerinde sabitleştirilmesinin araştırılması hedeflenmektedir.

## 2. GENEL BİLGİLER

Metalik NPlerin optik özellikleri hem teknolojik uygulamalar hem de temel bilimsel çalışmalar açısından son yıllarda büyük ilgi görmektedir [1]. Bu ilginin temelini, metalik nanoyapıların ışık ile alışılmadık şekildeki etkileşimleri oluşturmaktadır. Plazmonikler (plasmonics) olarak da bilinen bu çalışma alanının temelinde lokalize yüzey plazmonları yer almaktadır. Metallerdeki serbest elektronların ışık ile tetiklenmesi sonucu salınımından oluşan bu lokalize plazmon rezonansları NPün boyutu, şekli, kompozisyonu ve de diğer partiküllerle arasındaki mesafe ile değişiklik göstermektedir. Lokalize plazmon rezonanslarının en kayda değer özelliklerinden birisi nanometrik küçük hacimler içersinde elektromanyetik alanın güçlü bir şekilde sınırlandırılmasıdır [2]. Nano odaklama etkisi olarak da bilinen bu etki, özellikle NPlerin etrafında konumlanmış moleküllerin ışığın absorplaması, yansıtması, Raman saçılması ve flüoresansında kritik rol oynamaktadır [3]. Bu yönüyle plazmonik yapılar, tek molekül mertebesinde tayinden [4], yapısal renk oluşumuna [5] kadar uzanan geniş bir uygulama alanı için elverişli bir platform sunmaktadır.

Plazmonik nanoyapıların üretimi genel olarak iki farklı şekilde gerçekleştirilmektedir. Bunlardan ilkinde yukarıdan aşağı (top-down) prensibine göre çalışan litografi teknikleri kullanılmaktadır. Elektron demeti litografisi gibi nanodesenleme yöntemleriyle rezist olarak adlandırılan malzemelerde oluşturulan desenler daha sonra havalandırma (lift-off) ve aşındırma (etching) gibi teknikler kullanılarak metalik malzemelere aktarılmaktadır [6]. Bu yöntemin en önemli avantajı nanoyapıların tasarlanan koordinatlarda, istenen boyut ve geometride yüksek bir doğruluk ile üretilebilmesidir. Buna karşın bu yöntemin dezavantajlarını yüksek maliyet ve uzun proses sürelerinin yanında elde edilen yapıların pürüzlü ve çok kristalli yapıda olması oluşturmaktadır [7].

Plazmonik yapıların üretiminde kullanılan ikinci bir yaklaşım ise aşağıdan yukarıya (bottom-up) yaklaşımlarla, kolloidal NPlerin ıslak kimyasal yöntemler ile sentezlenmesidir. Son yıllarda kimyasal sentez yöntemindeki gelişmeler ile istenen şekil, boyut ve yapıdaki NPler tek kristalli ve pürüzsüz bir şekilde üretilebilmektedir [8, 9]. Basit sentez yöntemlerine dayanması nedeniyle bu yaklaşımda istenen nanoyapılar ölçeklenebilir şekilde ve düşük maliyetler ile sentezlenebilmektedir. Sentezlenebilecek NPlerin çeşitliliği Şekil 1'de sunulmaktadır. Bu partiküllerin sahip olduğu üç boyutlu ve kompleks yapıların en gelişmiş litografi yöntemleriyle bile üretilmesinin çok zor olduğu (veya mümkün olmadığını) belirtmek gerekir.




**Şekil 1.** Kollodial NPlere örnekler. İlgili referanstan alınmıştır [8].

Islak kimyasal yöntemlerdeki bu gelişmelerin birçok uygulama için anlam kazanabilmesi için bu NPlerin yüzey üzerinde sabitleştirilmesi gerekmektedir. Yine cihaz ve benzeri pek çok uygulama için NPlerin yüzey üzerindeki konumlarının da kontrol edilebilmesi gerekmektedir [10]. NPlerin yüzey üzerinde hem sabitleştirilmesinde hem de desenlenmesinde göz önünde bulundurulması gereken diğer önemli bir unsur ise kullanılacak yöntemlerin partiküllerin birbirilerine göre konumlarını kontrol etmesine diğer bir deyişle belirli kompleks yapılar oluşturacak şekilde düzenlenmesine (assembly) müsaade etmesidir [11]. Çünkü metalik NPler, aralarındaki mesafe yaklaşık olarak çaplarının 2,5 katının altına indiğinde, kolektif olarak nitelendirilen yeni veya zenginleştirilmiş özellikler kazanmaktadırlar [9]. Dolayısıyla NPlerin yüzeye sabitleştirilmesi ve desenlenmesinde kullanılan yöntemler ile yüzey üzerinde kompleks nanoyapılar oluşturulabilmeli ve kolektif özellikleri kontrol edilebilmelidir.

NPlerin yüzeyler üzerinde sabitleştirilmesi ve desenlenmesi için, kolektif özellikleri de kontrol edebilecek şekilde çeşitli yöntemler bulunmakla birlikte, bu yöntemlerin pek çoğu çevreye zararlı organik çözücüler veya toksik özelliği olan kimyasallar ve prosesler içermektedir. Örneğin, litografi prosesinde rezist malzemesinin ortamdan uzaklaştırılması için organik veya asidik/bazik çözücüler kullanılmaktadır [12]. Yine kullanılan havalandırma ve aşındırma prosesleri oldukça zararlı kimyasallar veya prosesler içerebilmektedir [13]. Öte yandan ıslak kimyasal yöntemlerle metalik NPlerin sentezlenmesi genellikle su ortamında ve rölatif olarak güvenli kimyasallar ile gerçekleştirilebilmektedir. Kolloidal NPlerin çok hassas ve üç boyutlu bir şekilde kontrol edilebilmesi, partiküllerin pürüzsüz ve tek kristalli olması ile nanolitografi tekniklerinin gerektirdiği altyapı ve proses maliyetleri birlikte düşünüldüğünde, ıslak kimyasal yöntemler öne çıkmaktadır [14]. Bununla birlikte NPlerin birbirilerine göre konumlarını kontrol edebilecek şekilde yüzeye sabitleştirebilecek ve aynı zamanda partiküllerin yüzey üzerindeki konumlarını kontrol edebilecek yöntemlerin birçoğu da yine çevreye zararlı kimyasallar ve prosesler içermektedir. NPlerin yüzey üzerinde sabitleştirilmesinde sıklıkla kullanılan kendiliğinden düzenlenen tabaklar, partiküllerin kolektif özelliklerini kontrol etmede yetersiz kalmaktadır. Bu yöntemler ancak litografi yöntemleriyle birleştirildiklerinde sentezlenmiş partiküllerin düzenlenmesini ve pozisyonlarını kontrol edebilmektedir [15].

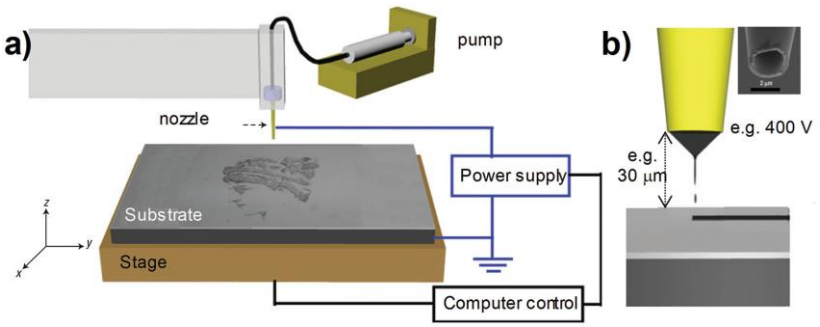
Son yıllarda, NPlerin yüzey üzerinde sabitleştirilmesi ve organizasyonunda oldukça öne çıkan bir malzeme ise uçlarından yüzeye aşılanmış polimer zincirleridir. Moleküler oryantasyonları nedeniyle polimer fırça olarak da adlandırılan bu kaplamaların önemli bir avantajı, partikül ile polimer arasındaki etkileşimlerin çeşitli yollarla hassas bir şekilde ayarlanabilmesidir [16]. Polimer zincir uzunluğunun yanısıra, dış etkilerle de kontrol edilebilen bu etkileşim partiküllerin düzenlenmesinin dinamik şekilde kontrolü gibi eşsiz bir takım kabiliyetler sunmaktadır [17]. Örneğin, bu projenin yürütücüsün de aralarında olduğu araştırmacılar tarafından farklı kimyasal yapıda polimer fırçaların nano boyutta farklı teknikler kullanılarak desenlenebileceğini ortaya konulmuştur [18-20]. Fakat polimer fırçaların hazırlanmasında ve desenlenmesinde kullanılan birçok teknik de yine çevreye zararlı kimyasallar ve prosesler içermektedir. Örneğin, bu projenin yürütücüsünün gerçekleştirdiği çalışmalarda NPlerin yüzey üzerinde organizasyonu için oldukça etkin bir platform sunan PEG fırçaların hazırlanmasında klorobenzen ve kloroform gibi kimyasallar kullanılmaktadır

[16]. Mesela, klorobenzen insan sağlığına oldukça olumsuz etkileri bulunan zararlı bir çözücüdür. Dolayısıyla bu yöntemlerin pratik uygulamalara geçmesi halinde bu çözücülerin kullanımı birçok önlem alınmasını gerektirecektir.

Bu projenin amacı, ıslak kimyasal yöntemlerle sentezlenen NPlerin yüzey üzerinde sabitleştirilmesi, organizasyonu ve desenlenebilmesi için çevre dostu proseslerin geliştirilmesidir. Bu doğrultuda, projede çözücü olarak sadece su kullanılmıştır. Bu doğrultuda suda çözünen bir polimer fırça olan PEG ile çalışılmıştır. Burada önemli bir zorluk PEG fırçaların etkin bir şekilde oluşmasıdır. Suyun yüksek yüzey gerilimi, düzgün kaplamalar elde edilmesini engelleyebilir. Yine suyun PEG ile etkileşime girmesi, ucundaki hidroksil grupları araçlığıyla yüzeye aşılanmasını engelleyebilir. Bu nedenlerle projede ilk olarak farklı koşullarda su kullanımı ile PEG fırçaların hazırlanması araştırılmıştır.

Metalik NPlerin plazmonik özelliklerinden yararlanılacak birçok uygulama, partiküllerin yüzey üzerinde sabitleştirilmesinin yanında konumlarının da kontrol edilebilmesini gerektirmektedir. Projenin, genel temasına uygun olarak, çevreye zararlı kimyasal ve proseslerin minimum seviyede kullanıldığı iki farklı desenleme yöntemi kullanılmıştır. Bunlardan ilkinde elastomerik kalıplar vasıtasıyla PEG fırçaların yüzeye seçici olarak biriktirilmiştir. Yöntemin bu proje açısından en önemli avantajı hem kalıpların hem de kalıpları üretmede kullanılan ve litografi yöntemleriyle hazırlanan şablonların çok defa kullanılabilmesi oluşturmaktadır [21]. PEG fırçaların tamamen su ortamından biriktirilmesi ve sonrasındaki yıkama işleminin de yine su ortamında gerçekleştirilmesiyle mikrometre mertebesinde desenlerin çevre dostu bir şekilde üretilmiştir.

PEG fırçaların desenlenmesinde kullanılacak ikinci yöntem ise EHDP sistemidir. Bu özel yazıcı sistemiyle boyutları 100 nm'ye varan yapılar eklemeli bir şekilde elde edilebilmektedir [22, 23]. Şekil 2'de şematik olarak gösterilen bu yazıcı sisteminin önemli bir avantajı hedeflenen malzemelerin doğrudan tek bir aşamayla yüzey üzerine biriktirilmesidir. Yine hedeflenen kaplamanın yüzey üzerinde sadece gerekli alanlara yapılması nedeniyle, yöntem malzeme ve çözücülerin etkin kullanımını sağlamakta ve projenin genel temasıyla örtüşmektedir. PEG içeren mürekkebin toksik çözücüler olmadan formüle edilerek, fırça desenlerinin çevre dostu bir şekilde elde edilmiştir.




**Şekil 2.** EHDP sisteminin şematik gösterimi. İlgili referanstan alınmıştır [22].

Son yıllarda nanomalzemelerin yeşil yöntemlerle sentezlenmesi oldukça büyük ilgi görmektedir. Bitkilerden elde edilen kimyasalların genel olarak indirgeyici ve stabilize edici ligand olarak kullanıldığı bu yaklaşımlar ile atık maddelerin değerlendirilmesi, zararlı maddelerin kullanımının azaltılması ve nanomalzemelerin biyouyumluluğunun arttırılması hedeflenmektedir [24]. Metalik NPlerin yeşil yöntemler ile sentezlenmesi ile ilgili çok sayıda çalışma [25-27] bulunmakla beraber, bu partiküllerin yüzey üzerinde sabitleştirilmesi ve desenlenmesi ile ilgili çalışmalara rastlanmamıştır. Bu projede altın NPler yeşil yöntemler ile sentezlenmiş ve PEG fırçalar üzerinde sabitleştirilmiştir. Çevre dostu bir yaklaşım geliştirmenin yanı sıra, bu çalışma PEG fırçalar ile NPlerin arasındaki etkileşimin anlaşılmasına da katkıda bulunmuştur.

## 3. GEREÇ VE YÖNTEM

Projede uygulanan yöntemler ve araştırma teknikleri aşağıda gruplar halinde verilmiştir.

**1. PEG fırçalarla fonksiyonlandırılmış yüzeylerin çevreye zararlı kimyasallar kullanılmadan üretilmesi ve karakterizasyonu**

PEG fırçalarla fonksiyonlandırılmış yüzeylerin konvansiyonel olarak hazırlığı genel olarak şu şekilde gerçekleştirilmektedir. İlk olarak klorobenzen içerisinde ağırlıkça %2 PEG olacak şekilde polimer çözeltisi hazırlanmaktadır. Bu çözelti temizlenmiş silisyum alttaş üzerine döndürerek kaplama yöntemiyle biriktirilmektedir. Bunun ardından, üzerinde film bulunan alttaş ısıtılarak polimerin ucundaki hidroksil grupları ile silisyumun üzerindeki silanol grupları arasındaki kondensasyon reaksiyonu gerçekleştirilmektedir. Bu ısıtma işlemi genel olarak oksijensiz ortamda (glove box) bir ısı plakası üzerinde (ör: 180 $^{o}$C 5 dakika) gerçekleştirilmektedir. Bunu takiben yüzeyde reaksiyona girmemiş ve fazla polimer kloroform

ile sonikasyon altında yıkanarak uzaklaştırılmaktadır. Bu işlemin sonucunda sadece yüzeye uçlarından kimyasal olarak bağlanmış polimer zincirleri yüzey üzerinde kalmaktadır.

Projenin bu aşamasında organik çözücülerin iki aşamada su ile yer değiştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan ilki kaplamada kullanılan çözeltinin klorobenzen yerine su ile hazırlanmasıdır. Klorobenzen, rezist ve benzeri malzemelerin kaplanmasında da kullanılan ideal bir döndürerek kaplama çözücüsüdür. Öte yandan su yüksek yüzey gerilimi ile düzgün film elde edilmesi zor bir çözücüdür. Bu nedenle projede farklı miktarlarda PEG içeren çözeltiler ile kaplama üretilmesi üzerinde çalışılmıştır. Araştırmada öncelikle, kütlece %2 ile % 10 arasında PEG içeren çözeltiler ile çalışılmıştır. Alt limit olarak %2'nin seçilmesinin nedeni bu değerin altındaki konsantrasyon değerlerinde yüzeyde homojen olmayan dağılımların oluşması ve döndürerek kaplama için yeterli viskozitenin elde edilememesidir. Burada polimer fırçaların yüzeye aşılanmasındaki bir avantaj, yüzeydeki sonuç moleküler tabakanın, yüzeye kaplanan madde miktarının düşük bir fraksiyonu olmasıdır. Bu durumda film düzgün olmasa bile her bölgede minimum kalınlığın üstünde bir maddenin yüzey üzerine biriktirilmiş olması yeterli olabilmektedir. Bu şekilde de düzgün filmlerin elde edilememesi durumunda, polimer çözeltisine ilave katkı maddeleri (örneğin; reaktif olmayan ilave polimer) eklenecekti. Fakat bu denemelere gerek kalmadan %6'lık ve %10'luk sulu PEG çözeltisinde homojene yakın kaplamalar elde edildi. Projede her iki ucu hidroksil fonksiyonlu PEG (35000 kg/mol) polimerle çalışılmıştır.

Üzerinde polimer film bulunduran silisyum alttaşları inert ortamda 180 $^{o}$C'de 5 dakika süreyle ısıtılmıştır. Bu işlem ile PEG zincirleri silisyum alttaşı üzerine kimyasal olarak uçlarından bağlanmıştır. Bu işlemi takiben ise yüzeydeki fazla ve aşırı miktardaki polimer, su ile sonikasyon ortamında yıkanmıştır. Standart proseste kullanılan kloroform PEG için iyi bir çözücü olmasının yanısıra düşük kaynama noktasına sahip olması nedeniyle yüzeyden kurutma ile uzaklaştırılması oldukça kolaydır. Yıkama işleminin sonucunda, sadece yüzeye uçlarından kimyasal olarak bağlı polimer zincirlerinin (polimer fırçaların) kalmaktadır. Fakat kloroform çevreye zararlı bir çözücü olduğu için polimer fırça üretim işleminin bu kısmı da su ile gerçekleştirilmiştir.

Çözücü olarak tamamen su kullanımı ile üretilen PEG fırçaları, organik çözücüler ile üretilen fırçalarla kıyaslanmıştır. Polimer fırçaların en önemli ölçütlerinden birisi yüzey üzerindeki polimer kalınlığı ve bu kalınlıktan hareketle hesaplanan birim alana düşen polimer zincir sayısıdır. Bu ölçümler elipsometre ile gerçekleştirilmiştir. Bunun dışında goniyometre ile su temas açısı ölçümleri ile de yüzeyin su ıslatma özelliği tespit edilmiştir. Polimer fırçanın

düzgün bir şekilde oluştuğunun anlaşılması için yüzeyin pürüzlülüğü AFM ile karakterize edilmiştir.

Önerilen projede PEG fırçaların en önemli özellikleri altın NPleri bağlayabilmeleridir. Bu nedenle, su ortamından üretilen PEG fırçalar üzerinde 20 nm boyutundaki küresel Au NPlerin yüzeye sabitlenmesi incelenmiştir. Bu sabitleştirme işlemi partikülleri içeren süspansiyonun yüzey üzerine 1 saat süreyle damlatılması ve takiben su ile 2 dakika süreyle sonikasyon altında yıkanması ile gerçekleştirilmiştir. Yıkma işleminin ardından kurutulan numunelerin farklı bölgelerinden SEM resimleri alınmıştır ve yüzeydeki Au NP yoğunluğu tespit edilerek PEG fırçaların yüzeye aşılanma yoğunlukları hakkında yardımcı bilgiler elde edilmiştir.

**2. Çevreye zararlı kimyasallar kullanılmadan üretilen PEG fırçalar üzerinde heteroyapıların üretilmesi ve SERS etkilerinin incelenmesi**

Projenin bu aşamasında, su ortamından üretim koşulları önceki iş paketinde belirlenmiş olan PEG fırçalar üzerinde farklı boyutlarda altın NPlerin bağlanmasıyla heteroyapı olarak adlandırılan kompleks NYler oluşturulmuştur. Bu amaçla öncelikle farklı boyutlarda (60 nm, 40 nm ve 20 nm) altın NPleri fırçalarla fonksiyonlandırılmış yüzeyler üzerinde yukarıda tarif edildiği şekilde sabitleştirilmiştir. Öncelikle SEM ile numuneler incelenmiş, yüzeyler üzerindeki partikül bağlama yoğunlukları tespit edilmiştir. Organik çözücüler ile hazırlanan, PEG fırçalarda birim alana bağlanan partikül sayısının NPün boyutu arttıkça azaldığı görülmektedir. Yapılan çalışmalarda su ortamında da benzer şekilde birim alana bağlanan partikül sayısının NPün boyutu arttıkça azaldığı görülmüştür.

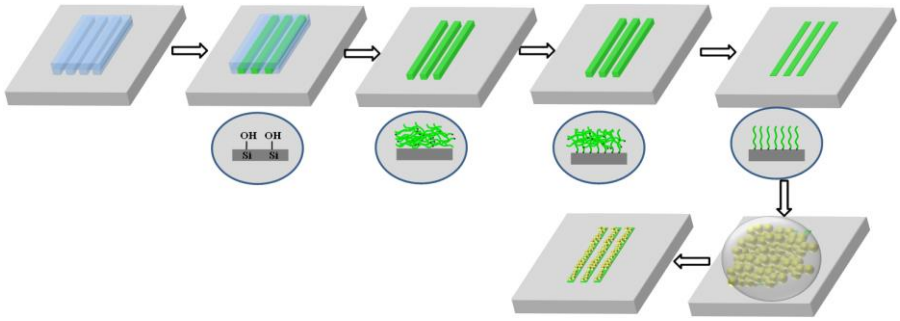
Heteroyapıların oluşturulması için sıralı biriktirme yaklaşımı kullanılmıştır. Buna göre öncelikle büyük boyutlu NP yüzey üzerine sabitleştirilip, yıkama ve kurutma işlemini takiben ise küçük boyutta partikül yüzey üzerine sabitleştirilmiştir. Farklı kombinasyonlardaki heteroyapıların oluşumu SEM ile karakterize edilmiştir.

Yan yana konumlanmış asimetrik boyutlardaki NPlerin ilginç plazmonik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Özellikle elektromanyetik alanının iki partikül arasındaki aktif nokta (Hot spot) olarak anılan bölgelerde yoğunlaşması beklenmektedir. Bu elektromanyetik alanının direkt bir sonucu Raman spektroskopisinde moleküllerden elde edilen sinyallerin zenginleştirilmesi ve böylece çok düşük konsantrasyonlardaki moleküllerin bile tespit edilebilmesidir. Bu doğrultuda, yüzey üzerinde sabitlenmiş farklı boyutlara sahip Au NPlerin oluşturduğu heteroyapıların, SERS özelliklerinin incelenmesi için yüzey üzerine model bir molekül olan 100 μM konsantrasyonunda rhodamine 6G damlatılmıştır. Molekül, 0.5 mW 532 nm lazer ile Raman spektrometresinde analiz edilmiştir. Farklı partikül boyut

kombinasyonlarında analizler yapılarak spektrum şiddetleri kıyaslanarak zenginleştirme etkisinin en fazla olduğu durum tespit edilmiştir.

### 3. Desenlenmiş PEG fırçaların çevre dostu yöntemlerle üretimi

Projenin bu aşamasında PEG fırça oluşumunun belirli bölgeler ile sınırlandırılması ve böylece sabitleştirilen metalik NPlerin yüzey üzerindeki konumlarının belirlenmesi için desenleme üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu doğrultuda toksik kimyasal ve prosesler içermeyen iki yöntem desenleme için seçilmiştir. Bunlardan ilkinde, Şekil 3'te görüldüğü üzere elastomerik kalıplar kullanılmıştır. Elastomerik kalıplar, fotolitografi prosesi ile hazırlanmış şablonların üzerine elastomerik öncü maddesi (PDMS) dökülerek hazırlanmıştır. Negatif tonda bir fotorezist olan SU-8 ile fotolitografi ile şablon hazırlanmıştır. Proses içerisinde organik çözücülerin kullanıldığı tek aşama burasıdır. Bununla beraber hem üretilen şablonların hem de şablondan elde edilen kalıpların birden fazla defa kullanılabilir olması prosesin çevre dostu yönünü göstermektedir. Bir tarafı açık kalıplar silisyum yüzeyi üzerine yerleştirilmiş ve su içerisinden PEG moleküllerinin kapiler etki ile kanalın açık uçlarından içeri girmesi sağlanmıştır. Polimer çözeltisi kanal içerisine girdikten sonra, suyun buharlaşması için bir süre beklendikten sonra kalıp yüzeyden kaldırılmaktadır. Bunu takiben alttaş ısıtma işlemine tabii tutularak, polimerin yüzeye aşılanması sağlanmıştır. Isıtma işlemi sonrası, reaksiyona girmemiş ve aşırı polimer yüzeyden yine suda sonikasyona tabii tutularak uzaklaştırılmıştır. Ardından yüzeyin, altın NP solüsyonu ile muamele edilmesi, yıkanması ve kurutulması ile proses tamamlanmıştır.




**Şekil 3.** Elastomerik kalıplar ile PEG fırçaların su ortamından desenlenmesi prosesinin şematik gösterimi.

Projede ikinci bir desenleme yöntemi olarak ise EHDP ile PEG fırçaların desenlenmesi üzerinde çalışılmıştır. Şekil 3'teki şemada birinci ve ikinci aşamanın çıkartılarak, PEG zincirlerinin direkt olarak yazıcı ile baskılanması ile desenleme yapılmıştır. Alımı bu projeden

gerçekleştirilmiş olan üç farklı iç çapa (30 μm, 5 μm ve 1 μm) sahip nozül kullanılmıştır. Mürekkep olarak seyreltik % 0,25'lik PEG su çözeltilerinin kullanılmıştır. Daha Yüksek konsantrasyonlarda dar iç çapa sahip olan iğnelerde (1 μm) tıkanma yaşandığı için bu konsantrasyon seçilmiştir. Geri kalan ısıtma, yıkama ve altın NPle muamele işlemleri yukarıda tarif edildiği şekilde gerçekleştirilmiştir.

**4. Bitkilerden elde edilmiş kimyasalların kullanımıyla altın NPlerin sentezlenmesi ve PEG fırçalar üzerinde sabitleştirilmesi**

Projenin bu aşamasında ise altın NPlerin bitkilerden elde edilen maddelerin kullanılmasıyla yeşil bir yaklaşımla sentezlenmesi planlanmaktadır. Bitkilerin seçimi ve ektraktların eldesi Biyoloji Bölümü'nden araştırmacı Prof. Dr. Fatih Duman tarafından yapılmıştır. Sentez işleminde *Quercus* (meşe) ve *Salix alba* (Ak söğüt) bitkileri kullanılmıştır. Bitki özleri, literatürde yeşil yöntemlerle altın NPlerinin sentezi yapana makalelerden [26, 28] esinlenerek yapılmıştır. Önce bitki yaprağı belli bir miktar saf suyun içerisinde kaynatılarak öz elde edilmiştir. Bu öz filtre edilerek içerisindeki katı maddeler ayırılmıştır. Elde edilen bitki özü Au NP sentezi için hazırdır. NP sentezi için Altın öncü maddesi olarak $HAuCl_4$-$3H_2O$ kullanılmıştır. İçerisinde (ör: 30 mL $5x10^{-4}$ M) $HAuCl_4$-$3H_2O$ bulunan çözeltiye (ör: 5 mL) bitki özü eklenmiş ve renk değişimi olana kadar beklenmiştir. İki çeşit bitki özü için farklı altın konsantrasyonları ve farklı bitki özü miktarları ile Au NP sentezleri yapılmıştır. Ayrıntılı reçeteler Bulgular kısmında verilmiştir.

# 4. BULGULAR

Projede gerekli cihaz ve sarf malzemelerinin temininin tamamlanmasının ardından, 1. İş paketi doğrultusunda; PEG fırçalarla fonksiyonlandırılmış yüzeylerin çevreye zararlı kimyasallar kullanılmadan üretilmesi ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmalara başlanmıştır. Bunu takiben 2. İş paketi doğrultusunda; çevreye zararlı kimyasallar kullanılmadan üretilen PEG fırçalar üzerinde hetero yapıların üretilmesi ve SERS etkilerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalar doğrultusunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki iki başlık altında verilmektedir.

**PEG fırçalarla fonksiyonlandırılmış yüzeylerin çevreye zararlı kimyasallar kullanılmadan üretilmesi ve karakterizasyonu**

Bu iş paketinin ilk hedefi, hidroksil uç fonksiyonlu PEG'in, organik çözücüler yerine su kullanılarak hazırlanmasıdır. Daha önceki çalışmalarda, PEG kaplama işlemi klorobenzen, aşılama sonrası yıkama ise kloroform ile gerçekleştirilmektedir. Bu doğrultuda bu iki çözücü yerine su kullanımı araştırılmıştır.

PEG fırçaların üretimi silisyum alttaşlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Silisyum alttaşlar kaplama öncesinde 20 dk. boyunca UV/ozonda temizlemeye tabi tutulmuştur. Böylece alttaş yüzeyinin hem organik kirlerden temizlenmesi hem de polimer fırçaların yüzeye yüksek yoğunlukta aşılanması için gerekli olan silanol gruplarının yoğunluğunun yüzeyde arttırılması sağlanmıştır. Molekül ağırlığı (35000 g/mol) olan hidroksil uçlu PEG'in su içinde çözünmesiyle farklı yüzdelerde çözeltiler (%2, %4, %6, %8 ve %10) hazırlanmıştır. Diğer taraftan referans teşkil etmesi itibariyle, önceki çalışmalarda kullanılan ağırlıkça %2 konsantrasyonda PEG (35000 g/mol) çözeltisi klorobenzen (KB) içerisinde hazırlanmıştır. PEG çözeltileri hazırlandıktan sonra yeni temizleniş silisyum alttaşların yüzeylerine döndürerek kaplama yöntemi ile 3000 rpm'de 30 s süreyle homojen bir şekilde kaplanmıştır.

Kaplama sonrası PEG zincirlerinin alttaş yüzeyine aşılanması ısıtma işlemi ile yapılmıştır. Isıtma işlemi sayesinde polimerin ucundaki hidroksil uç fonksiyonu ile alttaş yüzeyindeki silanol grupları arasında kondensasyon reaksiyonu meydana gelerek PEG fırçaları alttaş yüzeyine aşılanmıştır. Isıtma işlemi 180° C'de 5 dk süreyle argon atmosferinde olan eldivenli kabin içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonrası, alttaş üzerine kimyasal olarak bağlanmamış uç fonksiyonlu polimerlerin, yüzeyden uzaklaştırılması için, alttaşlar sonikatör yardımıyla de 3'er kez 3 dk süre ile yıkanmıştır. KB'de çözünmüş PEG kloroform'da (KF),

suda çözünmüş olan PEG ise saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrası yüzey azot gazı ile kurutulmuştur.

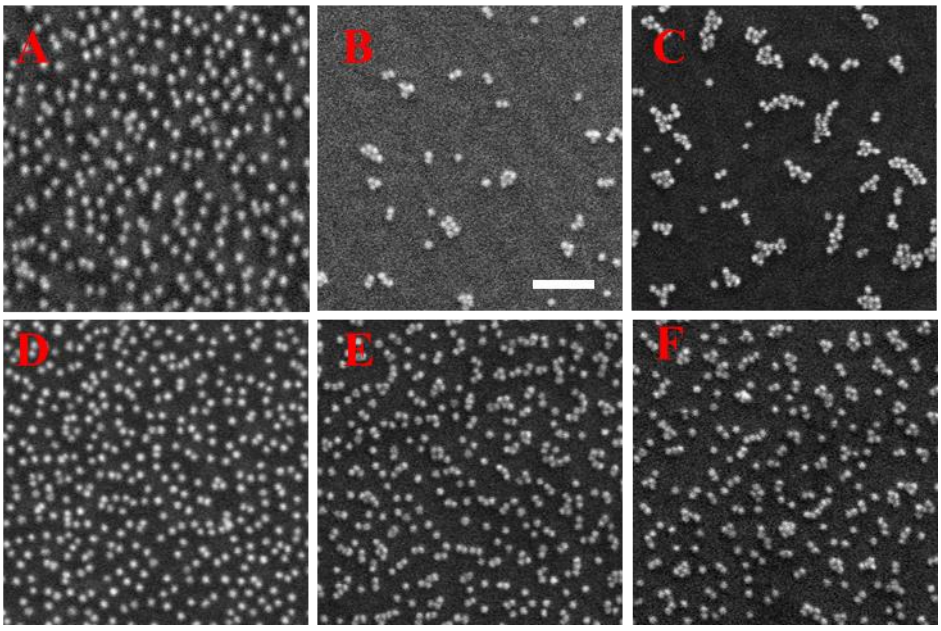
Yüzeye aşılanmış olan PEG fırçaların kalınlıkları elipsometre ile ölçülmüştür. Suda çözünmüş PEG çözeltileri ve KB'de çözünmüş PEG çözeltisi ile hazırlanmış olan polimer fırçaların kalınlıkları birbirleriyle kıyaslanmıştır. Tablo 1'e bakıldığında polimer fırça kalınlıklarının çözücü etkisi ve çözünen PEG miktarına göre değişimleri görülmektedir. Tabloda görüldüğü üzere referans numuneye (KB'de çözünmüş %2 PEG ile hazırlanmış polimer fırçalar) en yakın kalınlık suda çözünmüş %6 PEG (%6 PEG-SU) ile hazırlanmış polimer fırçaların kalınlığıdır.

**Tablo 1.** Numunelerin çözücü çeşitlerini, PEG oranlarını ve fırça kalınlıklarını gösteren tablo

| **ÇÖZÜCÜ** | **İÇERİK (%)** | **KALINLIK (nm)** | **NUMUNE İSMİ** |
|---|---|---|---|
| **KB** | **%2 PEG** | **12,7** | **A** |
| **SU** | **%2 PEG** | **10,9** | **B** |
| | **% 4 PEG** | **10,6** | **C** |
| | **% 6 PEG** | **11,8** | **D** |
| | **% 8 PEG** | **10,4** | **E** |
| | **% 10 PEG** | **8,3** | **F** |

Polimer fırçaların kalınlığının yanı sıra partikül bağlanma yoğunluğu da önemlidir. Bu yüzden polimer fırçaların yüzeyine 20 nm çapındaki Au NP solusyonu damlatılarak partikül sabitleştirme özelliği test edilmiştir. Partikül sabitleştirme işlemi, hazırlanmış olan PEG fırçaların üzerine NP solüsyonu damlatılarak yapılmıştır. Au NP solüsyonları 60 µl / $cm^2$ oranında polimer fırça aşılanmış yüzeyler üzerine mikropipet yardımıyla damlatılmıştır. Damlatma işleminden sonra solüsyonun buharlaşmasını engellemek için numune, nemlendirilmiş ortamda bekletilir. Böylece NP solüsyonu içindeki suyun buharlaşması ve partiküllerin yüzeyde istenmeyen şekilde topaklanması engellenmiştir. Bekleme işlemi tamamlandıktan sonra yüzeye bağlanmayan partikülleri ortamdan uzaklaştırmak için numuneler sonikatör yardımı ile 2 dk süresince saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra yüzeyler azot gazı ile kurutulmuştur. Sabitleme işleminden sonra NP'lerin bağlanma yoğunluğu taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile karakterize edilmiştir.

Bu çalışmada farklı çözelti sistemlerinde ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış PEG çözeltileri ile polimer fırçalar oluşturulmuş ve Au NP'lerin bu fırçalar üzerindeki bağlanma yoğunlukları incelenmiştir. Referans numune olarak daha önceki çalışmalarda kullanılan ve iyi sonuç verdiği bilinen %2 PEG-KB kullanılmıştır. Referans numuneler ile sulu çözelti ile hazırlanmış numunelerdeki polimer fırça oluşumunu kıyaslamak için NP'lerin yüzeye bağlanma yoğunluğu incelenmiştir. PEG'in farklı yüzdelerde suda çözünmesiyle çözeltiler hazırlanmıştır: B (%2 PEG-SU), C (%4 PEG-SU), D (%6 PEG-SU), E (%8 PEG-SU), ve F (%10 PEG-SU). Bu çözeltilerin yukarıda tarif edildiği şekilde kaplanması, ısıtılması ve yıkanması sonucunda oluşan polimer fırçalar üzerine 20 nm Au NP'lerin 1 saat süresince bekletilerek biriktirilmesi sonucu elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4'de gösterilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde referans numune olarak seçilen %2 PEG-KB'de (Şekil 4. A) NP bağlanması homojen olduğu ve agregasyonların çok az olduğu görülmektedir. Buna kıyasla, %2 PEG-SU (Şekil 4. B) ve %4 PEG-SU (Şekil 4. C) için alınmış olan SEM görüntülerinde NP'ler homojen olmayan, seyrek ve kontrolsüz olarak agrege olmuş durumda bağlanmış oldukları görülmektedir. %6 PEG-SU'ya (Şekil 4. D) bakıldığında, NP'lerin homojen bir şekilde referans numuneye benzer karakterde bağlandığı görülmektedir. %8 PEG-SU (Şekil 4. E) ve %10 PEG-SU'da (Şekil 4. D) sabitlenmiş NP'lere bakıldığında homojenliğin yavaş yavaş bozulduğu ve istenemeyen agregasyonların başladığı görülmektedir.

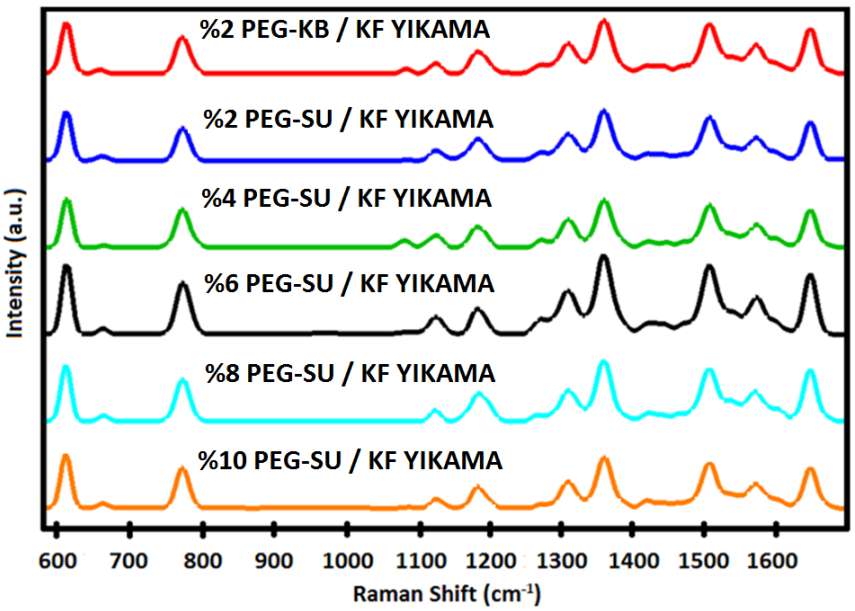



**Şekil 4.** KB ile hazırlanmış referans numunesi (A- %2 PEG) ile farklı oranlarda PEG'in suda çözülmüş çözeltileri (B-%2 PEG, C-%4 PEG, D-%6 PEG, E-%8 PEG ve F-%10 PEG) ile hazırlanmış numunelere NP'lerin bağlanma miktarlarını gösteren SEM Görüntüleri (ölçü çubuğu: 200 nm).

Bağlanma yoğunluğunun polimer fırça yoğunluğu ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Bu nedenle Tablo 1'deki polimer fırça kalınlıklarına bakıldığında; referans numunenin kalınlığına en yakın kalınlığın %6 PEG-SU ile hazırlanan numunede olduğu görülmüştür. Bu da %6 PEG-SU ile hazırlanan numunelerin NP bağlanması için yeterli polimer fırça yoğunluğuna sahip olduğunu ve %2 PEG-KB'e yerine kullanılabileceğini göstermektedir.

Referans numune ile PEG-SU numuneleri karşılaştırıldığında altın bağlanma yoğunluğunun referans numune ile %6 PEG-SU ve %10 PEG-SU (suda çözünmüş) ile hazırlanmış olan numunelerde birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Diğer numunelerde ise partikül bağlanması hem yeterli miktarda olmamış hem de yüzeyde istenmeyen NP aglemerasyonları oluşmaya başlamıştır. Bu aglemerasyonlar aynı zamanda partikül homojenliğini de negatif anlamda etkilemektedir. Bu yüzden su ile hazırlanmış olan %2 PEG-SU, %4 PEG-SU, %8 PEG-SU çözeltilerden elde edilen numuneler bundan sonraki aşamalarda deneylerden çıkarılmıştır.

Numunelerin NP bağlanma karakterizasyonu SEM görüntüleri ile yapıldıktan sonra, bağlama yoğunluğunun, partiküllerin oluşturduğu nano yapıların plazmonik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu inceleme için numunelerin SERS özellikleri. SERS ölçümlerinin değişimi Şekil 5'de gösterilmektedir. Ölçümler kıyaslandığında %6 PEG-SU'da sabitlenmiş olan NP'lerden referansa göre daha yüksek SERS değerleri elde edilmiştir.



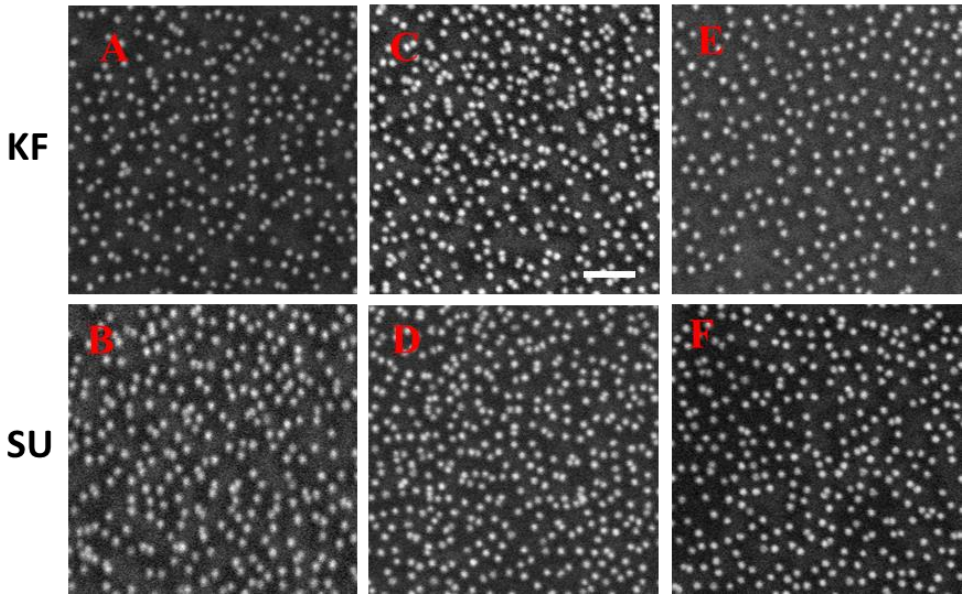

**Şekil 5.** Yüzeyler üzerinde sabitleştirilmiş altın NP'leri üzerindeki rodamin 6G molekülünün Raman spektraları

Bundan sonraki aşamada %6 PEG-SU ve %10 PEG-SU ile oluşturulan numunelerdeki polimer fırçaların ısıtma aşamasından sonra yüzeye tutunmayanların uzaklaştırılması için farklı çözücülerde yıkanarak kalınlıkları ölçülmüştür. Bu işlem esnasında çözücü değişiminin kalınlığı nasıl etkilediği Tablo 2'de verilmiştir.

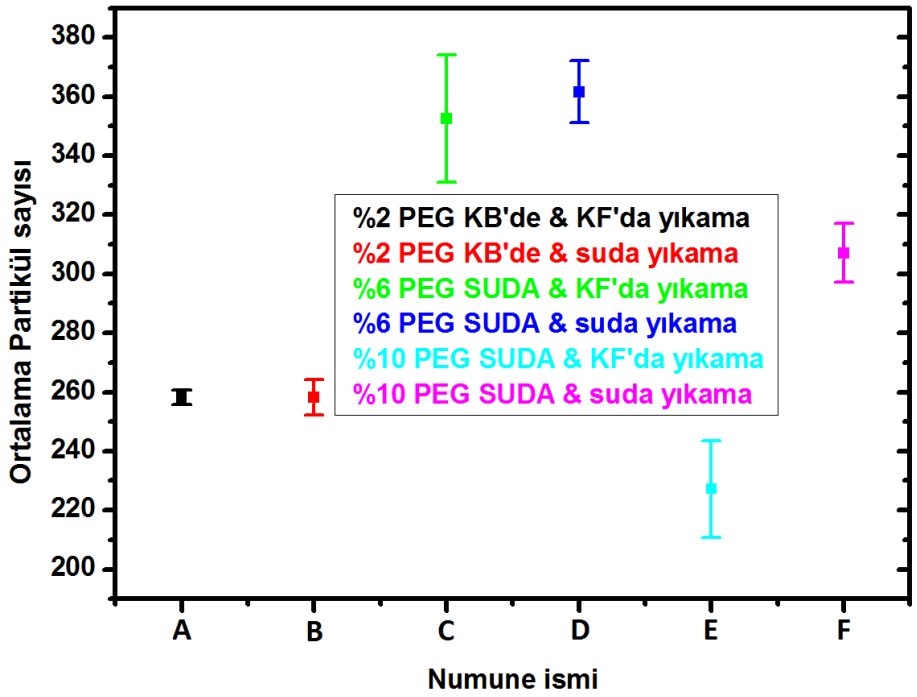
**Tablo 2.** Farklı çözücülerde yıkamış polimer fırçaların kalınlıkları

| ÇÖZÜCÜ | İÇERİK (%) | KALINLIK (nm) | YIKAMA | NUMUNE İSMİ |
|---|---|---|---|---|
| KB | %2PEG | 11,3 | SU | A |
| SU | %2PEG | 11,9 | KF | B |
| | % 6 PEG | 11,5 | SU | C |
| | % 6 PEG | 12,1 | KF | D |
| | % 10 PEG | 8,1 | SU | E |
| | % 10 PEG | 8,8 | KF | F |

Isıtma sonrası yıkamada KF yerine su kullanılması, polimer fırça kalınlığını ~0.6 nm azaltmıştır. Bu azalmanın NP bağlanma yoğunluğuna etkisini gözlemlemek için 20 nm Au NP sabitlenmiş numunelerin SEM görüntüleri analiz edilmiştir. Şekil 6'teki SEM görüntülerine bakıldığında; su ile yıkanmış olan numunelerde bağlanmış olan NP sayısının KF'l yıkanmış olanlara kıyasla artığı gözlenmiştir. SEM görüntüleri kullanılarak yapılan partükül sayımlarında $\mu m^2$ başına düşen ortalama partikül sayısı hesaplanmıştır. Şekil 7'teki grafikte ortalama partikül sayıların dağılımı verilmiştir.



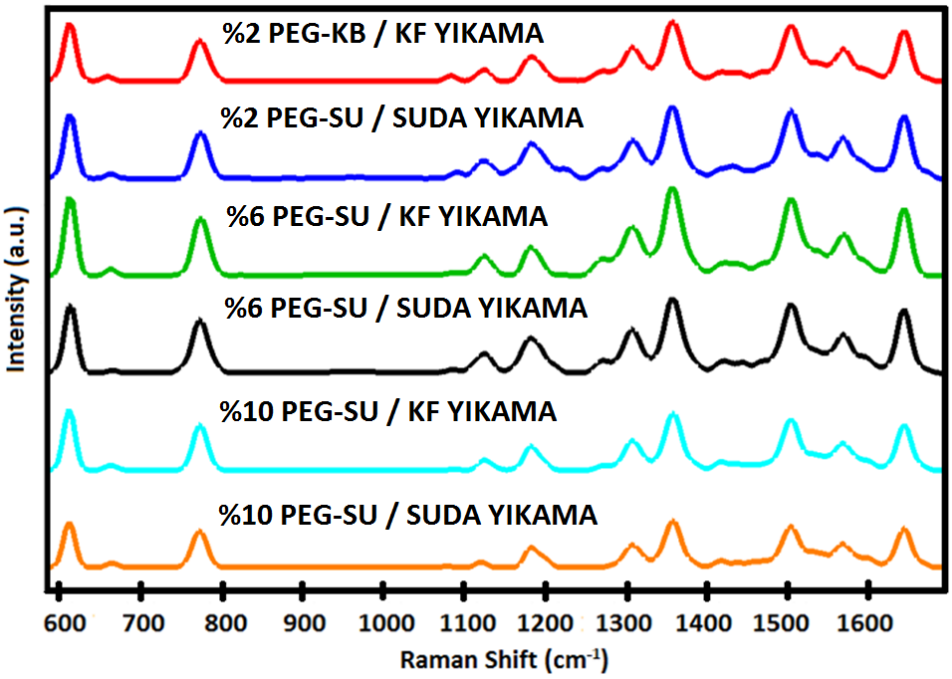
**Şekil 6.** A, B,C,D,E ve F ’de farklı yüzdelerde (%2 PEG-CB, %6 PEG-SU ve %10 PEG-SU ‘da ) ve farklı çözücüde (KB ve su) hazırlanmış olan yüzey kaplamalarının, farklı çözücülerde (KF ve su ) yıkanmasıyla oluşan polimer fırçalar üzerine 20 nm Au NP’lerin bağlanmasının görüntüleri (SEM)(ölçü çubuğu: 200 nm).




**Şekil 7.** SEM görüntüleri kullanılarak elde edilen 1 $\mu m^2$’deki 20 nm çapındaki altın NP yoğunlukları

Dağılıma bakıldığında, partikül bağlanmasının, su ile yıkanmış numunelerde (B, D, F) KF’la yıkanmış olanlara kıyasla arttığı görülmektedir. Hatta %10 PEG-SU (F numunesi) KF yerine su ile yıkandığında bağlanan NP sayısı ~%34 artmıştır. Bu sonuçlardan yola çıkarak, sadece su kullanarak oluşturulmuş PEG polimer fırçalar daha yoğun NP bağlanmasını mümkün kılmaktadır.

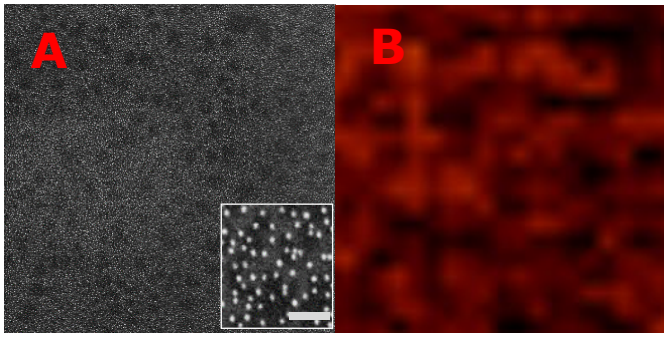
Oluşturulan bu serinin plazmonik karakteristiğini araştırmak için SERS ölçümlerine başvurulmuştur (Şekil 8).




**Şekil 8.** Yüzeyler üzerinde altın NP'lerin üzerindeki rodamin 6G molekülünün Raman spektraları (SERS).

Şekil 6'teki SEM görüntüleri ve Şekil 8'teki SERS sonuçları incelendiğinde yıkama çözücüsünün değişiminin sırasıyla, bağlanan partikül miktarları ve SERS sinyal genlikleri üzerinde kritik olumsuz bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Aksine elde edilen sonuçlarda referans örnek ve su ile hazırlanan polimer fırçalarda Au NP'lerin bağlanma yoğunluğunda artış olduğu gözlenmiştir. Kalınlık değerlerine bakıldığında su ile yıkamanın KF'la yıkamaya göre kalınlığı daha fazla azaltmasına rağmen partikül bağlanma yoğunluğunun arttığı Şekil 6'teki SEM görüntülerinden ve Şekil 7'teki partikül yoğunluğu grafiğinden anlaşılmaktadır.

Polimer fırçaların yüzey homojenliğini karakterize etmek için partiküllerin bağlanma yoğunluğundan faydalanılmıştır. Şekil 9'da %6 PEG-SU'la oluşturulan altlıkların su ile yıkama işleminden sonra polimer fırçaların yüzeyindeki homojenite çalışması için yapılan yüzey görüntüsü (A) ve raman haritalaması (B) verilmiştir.

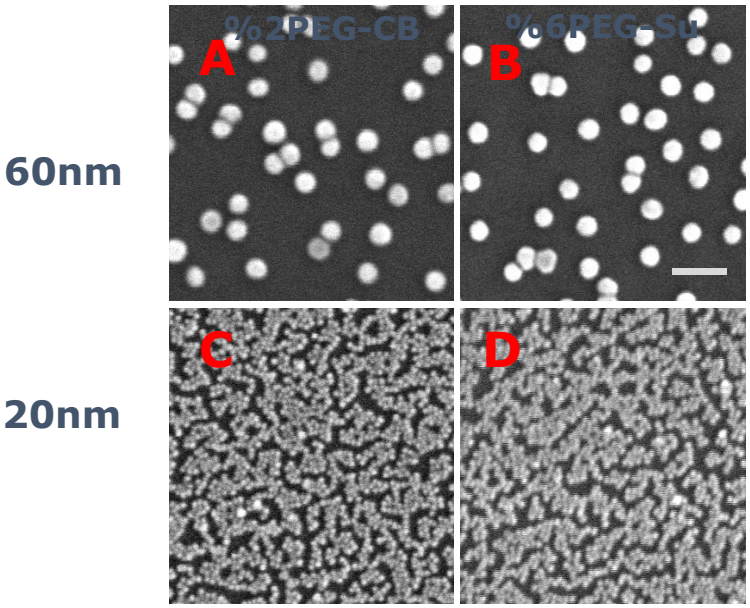



**Şekil 9.** SEM görüntüleri ile Raman haritalma görüntülerinin kıyaslaması (0,5x0,5 $\mu m^2$'lik küçük resimin ölçü çubuğu 200 nm)

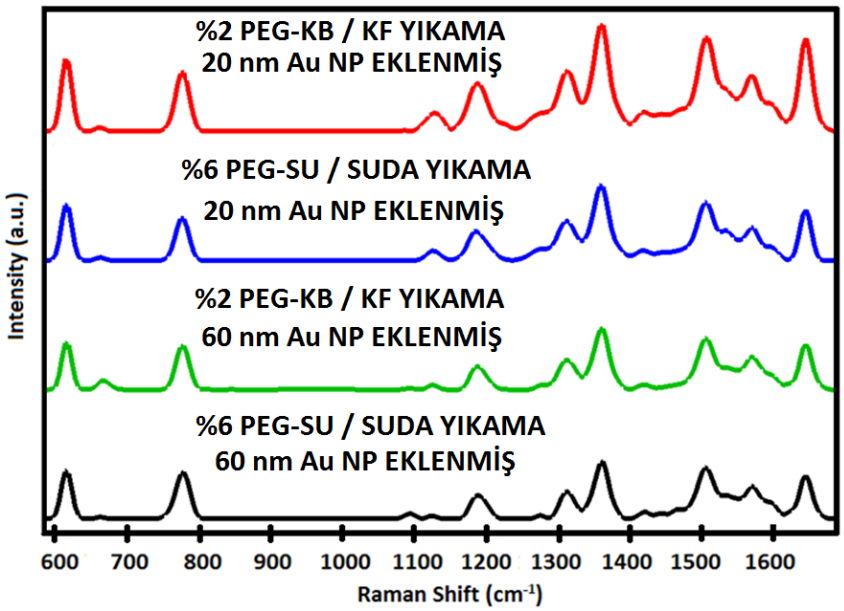
SEM analizi için işaret koyulmuş olan bölgelerden ölçümler alınarak raman haritalama görüntüleri ile karşılaştırılmıştır. Raman haritalama görüntülerindeki koyu renkli bölgeler ile yüzeydeki partikül yoğunlukları değişimi arasında ilişki olup olmadığını görmek için SEM görüntüleri incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda, koyu renkli (Raman sinyal genliğinin nispeten düşük olduğu) bölgelerde NP bağlanma yoğunluğunun azaldığı görülmüştür. Buna bağlı olarak bu bölgelerdeki sinyal azalması NP bağlanma yoğunluğuna ve dolayısıyla plazmonik yapıların azalmış olmasına atfedilebilir.

**Çevreye zararlı kimyasallar kullanılmadan üretilen PEG fırçalar üzerinde hetero yapıların üretilmesi ve SERS etkilerinin incelenmesi**

Bu iş paketinin ilk aşamasında %2 PEG-CB ve %6PEG-SU ile hazırlanan polimer fırçalar üzerine 20 nm ve 60 nm boyutunda Au NP'lerin biriktirilmesyle hetero yapıların oluşumu incelenmiştir. Öncelikle her bir partikülün organik çözücü ve su ile hazırlanan PEG fırçalar üzerinde 5 kez biriktirilmesiyle yüzeye bağlanması incelenmiştir. Yüzey üzerindeki patiküllerin SEM görüntüleri Şekil 10'de gösterilmiştir ve SERS özellikleri de Şekil 11'de verilmektedir. Şekiller incelendiğinde, NP'lerin yüzeye bağlanma yoğunluğunun çözücü ile önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. SERS ölçümlerinde de benzer şekilde çok önemli değişimler olmamıştır.



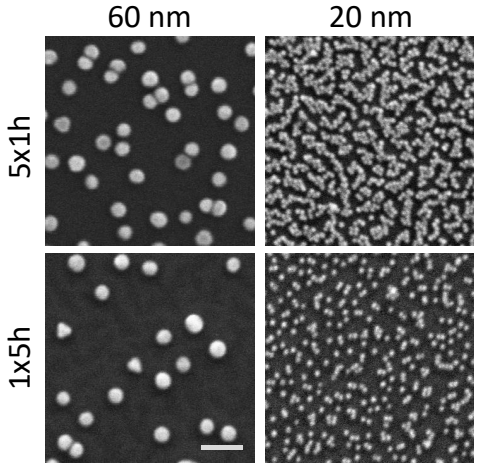

**Şekil 10.** 20 nm ve 60 nm NP'lerin su ve KB ile hazırlanmış numunelere bağlanmasının kıyaslanması (ölçü çubuğu: 200 nm)




**Şekil 11.** PEG fırçaların hazırlanması ve yıkanması için farklı çözücü kombinasyonların sonucu elde dilen numunelerin rodamin 6G ile SERS ölçümleri.

Bu iş paketinin ikinci aşamasında hetero yapıların oluşturulmasında yüzeye bağlanan NP miktarını arttırmak için NP biriktirme yöntemi araştırılmıştır. Bunun için %6PEG-SU ile hazırlanan polimer fırçaların yüzeyine farklı boyuttaki (20nm ve 60 nm) Au NP'lerin bağlanma yoğunluklarının arttırılmasının yolları araştırılmıştır. Bunun için iki farklı yol izlenmiştir. Birinci yol, numuneye damlatılan NP solüsyonunun 1 saat boyunca bekletilerek

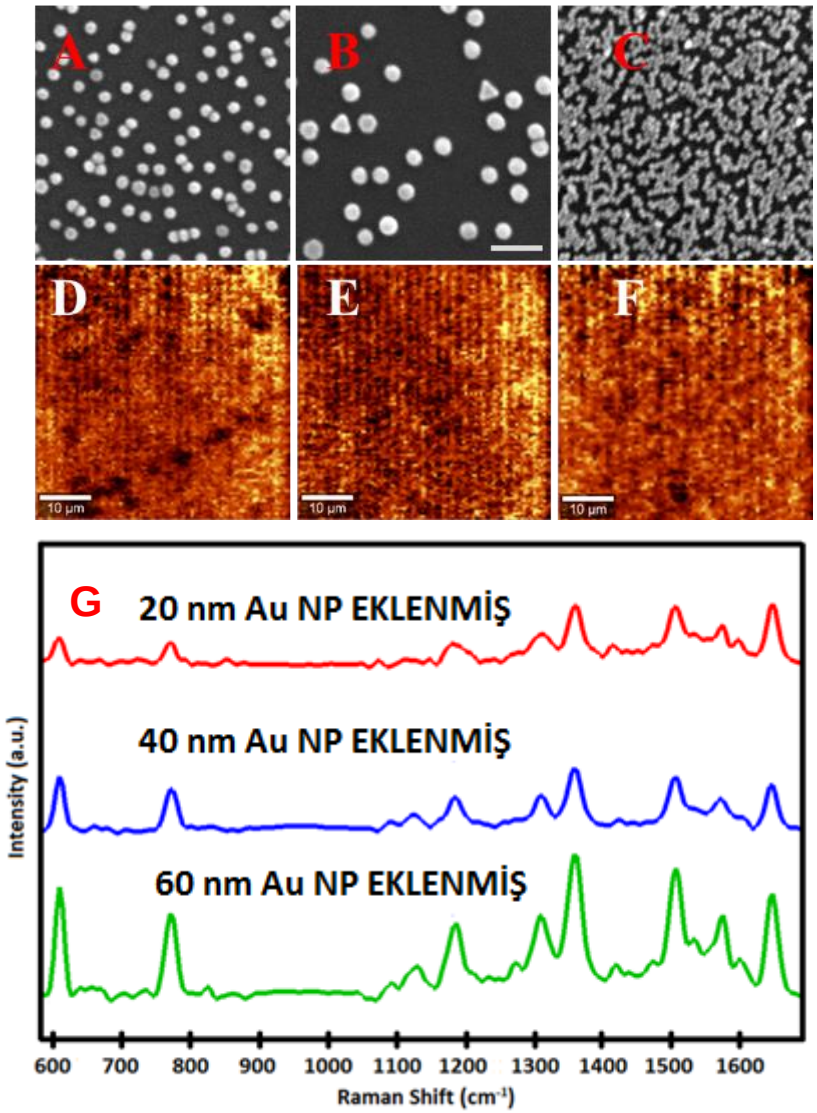
bu işlemin 5 kere yinelenmesidir. İkinci yol ise, numuneye damlatılan NP solüsyonunun 5 saat boyunca bekletilerek bu işlemin bir kere yapılmasıdır. Her iki yolda da numuneler toplamda 5 saat NP solüsyonuna maruz kalmış oldukları için, buradan çıkan sonuç biriktirme yönteminde tekrarlamanın mı yoksa sürenin mi önemli olduğu ortaya koyacaktır. Biriktirme için sadece 20 nm ve 60 nm çaplı NPler seçilmiştir. 40 nm çapına sahip NPlerin bağlanma kinetiği 20 nm ile 60 nm arasında olduğu için çalışmanın bu kısmında kullanılmamıştır. Homojen yapıların Şekil 12'da SEM yüzey görüntüleri verilmiştir.



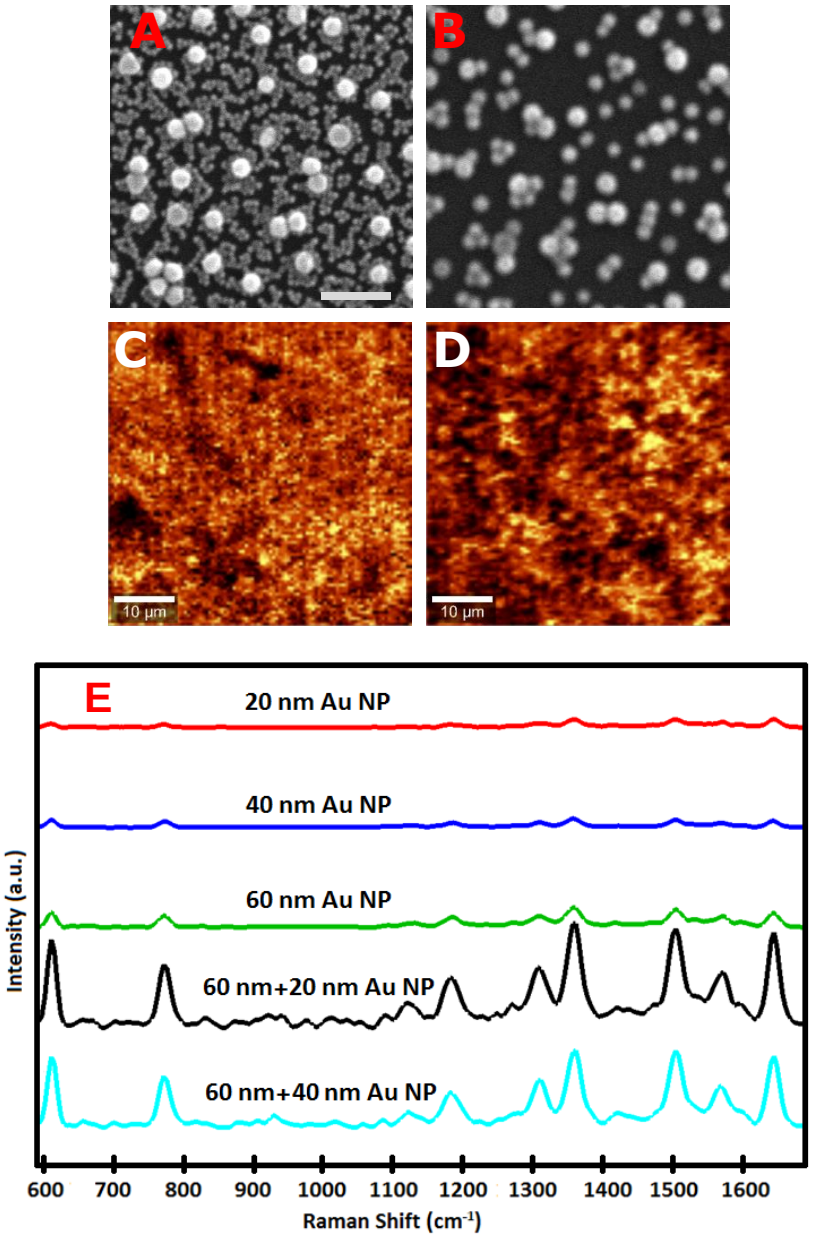

**Şekil 12.** NP Biriktirme işleminde biriktirme süresinin ve tekrarının, partikül bağlanmasına etkisini gösteren SEM görüntüleri (ölçü çubuğu: 200 nm).

1 kere 5 saat muamele edilen 60 ve 20 nm Au NP'lerinin bağlanma yoğunluklarının, 5 kere 1 saat muamele edilene göre daha fazla olduğu Şekil 12'deki SEM görüntülerinde açıkça fark edilmektedir. Tekrarlayarak biriktirmenin NP bağlanma yoğunluğunu arttırdığı anlaşılmaktadır.

Bu iş paketinin son aşamasında suda çözünmüş %6 PEG-SU ile hazırlanan polimer fırçalar yüzeyine 20nm, 40nm ve 60 nm boyutundaki Au NPlerin sabitleştirilmesi için 5 kere 1 saat boyunca yukarıda daha önce belirtilen NP biriktirme işlemi uygulanmıştır. Şekil 13'de SEM görüntüleri ve Raman haritaları ile spektrası verilmiştir. Şekil 14'de ise 5 kez biriktirme ile üretilmiş hetero yapıların sonuçları verilmiştir.




**Şekil 13.** %6 PEG-SU üzerinde sabitlenmiş 20, 40, 60 nm NP'lerin, sırasıyla; SEM (A, B, C) (ölçü çubuğu: 200 nm), Raman haritalama (D, E, F) görüntüleri (ölçü çubuğu: 10 µm) ve Raman spektrası (G)




**Şekil 14.** 60 nm +20 nm NP'lerle oluşturulmuş hetero sistemlerin ve 60 nm +40 nm NP'lerle oluşturulmuş hetero sistemlerin sırasıyla; SEM (A, B) (ölçü çubuğu: 200 nm), Raman haritalama (C, D) görüntüleri(ölçü çubuğu: 10 µm) ve SERS (E) ölçümleri ve hetero olamayan yapılarla kıyaslaması.

SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi polimer fırça yüzeyine 60+20 nm altın NP'ler, 60+40 nm NP'lere kıyasla daha yoğun bağlanmıştır. Görüntülerde her iki partikül kombinasyonu için plazmonik özelliğe sahip hetero yapılar görülmektedir. Bu yapıların plazmonik özelliklerini karakterize etmek için Raman spektrometresi ile SERS ölçümleri yapılmıştır. Şekil 14'de C ve D Raman haritalama görüntülerinde de görüldüğü üzere yüzeyde

aktif noktaların (açık sarı ve turuncu bölgeler) yoğunluğu yüksektir. Bunun yanında, Raman spektrometresinde yapılan SERS ölçümlerinde 60 nm + 20 nm altın NPler, 60+40 nm altın NP'lere kıyasla daha yüksek sinyal genliğine sahip olduğu Şekil 14. E'de görülmektedir. Bununla birlikte NP'lerin tekli yapıları ile kıyaslandığında hetero yapılar beklenen şekilde yüksek plazmonik özellik göstermektedir.

**Desenlenmiş PEG fırçaların çevre dostu yöntemlerle üretimi**

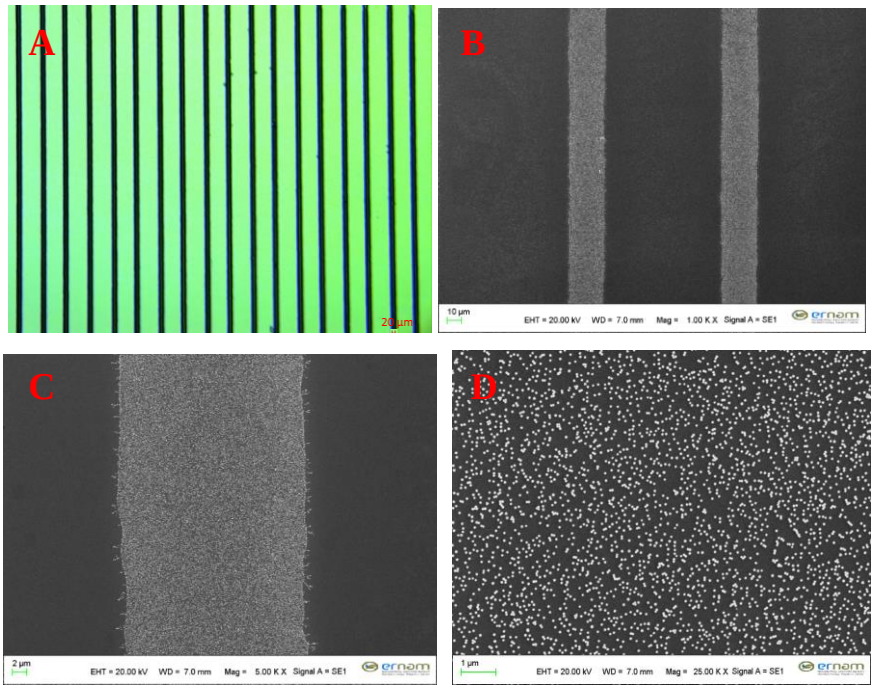
Projenin bu kısmında, polidimetilsiloksan (PDMS) kullanılarak hazırlanmış kalıplarla ve EHDP ile yüzeyler üzerine PEG fırçalar desenlenmiştir. Bu desenlerin üzerinde nanoyapılar oluşturularak plazmonik aygıtlar için yeni ve çevre dostu bir yaklaşım önerilmiştir.

Çalışmanın bu kısmında PDMS kalıplar kullanılarak PEG fırçalar desenlenmiştir. Desenleme işleminde kullanılan PDMS kalıplar, iki ucu da açık birbirine paralel kanal yapılardan oluşmaktadır. Desenlenme işlemine geçilmesi için öncelikle PDMS kalıp, 20 dk boyunca UV/ozon cleaner'da temizlenerek Si altlık üzerine yerleştirilmiştir. PDMS kalıbın yüzeyle tamamen temas içinde olup olmadığı mikroskop altında kontrol edilmiştir. Kullanılan bu kalıplar elastik ve düşük yüzey enerjisine sahip olduğundan dolayı silisyum yüzeyleri ile tam temas oluşturmaktadır. PDMS kalıp ile Si altlık arasında temasta sorun (toz vb. kirlilikler) yoksa su içerisinde çözülmüş olan %6 PEG solüsyonu PDMS'deki açık kanal uçlarından birisine damlatılır. Diğer kanal ucu boş bırakılır. Bundan sonraki süreçte kanalların dolması için beklenilir. Dolum sürecinin gerçekleşmesini sağlayan mekanizma, PEG solüsyonunun PDMS kalıplardaki mikro kanallarda kapiler etki (kılcallık) ile ilerleyerek kanalın diğer ucuna ulaşmasıdır.

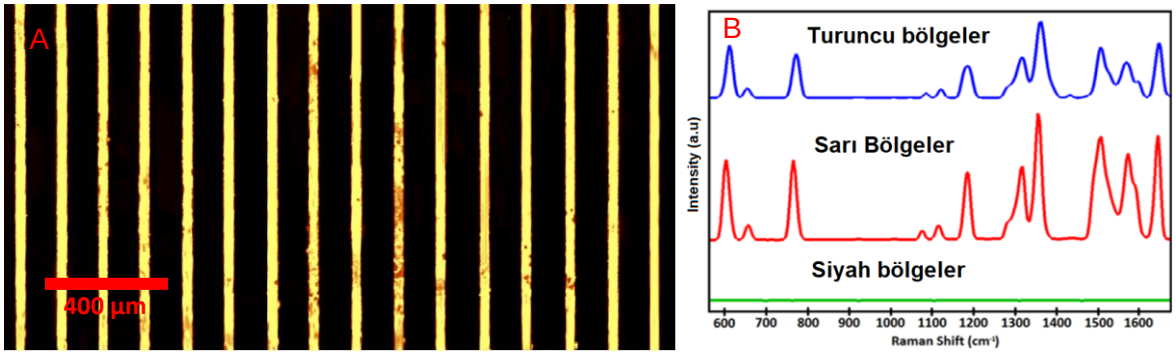
Kanallar dolduktan sonra PDMS kalıp kaldırılır ve mikroskop altında kanalların dolulukları kontrol edilir. Şekil 15'de A'da dolma işlemi tamamlanmış ve PDMS kalıbı kaldırılmış bir numunenin optik mikroskop görüntüsü görülmektedir.

Kanalların dolumu gerçekleştirildikten sonra yüzey üzerinde polimer fırçaların oluşması için ısıtma işlemi 180 $^{o}$C'de 5 dk da gerçekleştirilir. Yüzeye tutunamayan polimer fırçalara su ile 3x3 kere yıkanarak yüzeyden temizlenir ve kurutma işlemi azot gazı ile gerçekleştirilir. Polimer fırçalara üzerine 60 nm Au NPler 1 saat 1 kere olacak şekilde yüzeyde bekletilir. Bekleme işlemi sonrası yüzeye bağlanmayan NPler ultasonik banyoda 2 dk. 1 kere saf su içerinde yıkanır. Şekil 15'de B ve C resimlerinde desenlenmiş mikro boyuttaki PEG polimer fırçalar üzerinde sabitlenmiş Au NPlerin SEM görüntüsü görülmektedir. Şekil 15

D'de kanalların içerisindeki Au NPlerin SEM görüntüsünden de anlaşılacağı üzere Au NP'ler homejen bir biçimde yüzeye sabitlenmiştir. Bu nanoyapıların bu şekilde desenlenmesi ile yüzeyler üzerinde desenlenmiş plazmonik nanoyapılar elde edilmiştir. Bu yapıların plazmonik özelliklerinin anlaşılması için SERS sinyalleri Raman spektroskopisi ile incelenmiştir.




**Şekil 15.** PDMS kalıplarla desenlenmiş Si altlık üzerindeki PEG'in optik mikroskop görüntüsü (A) ve Si üzerinde desenlemiş PEG polimer fırçalara bağlanmış Au NP'lerin SEM Görüntüleri (B,C ve D)

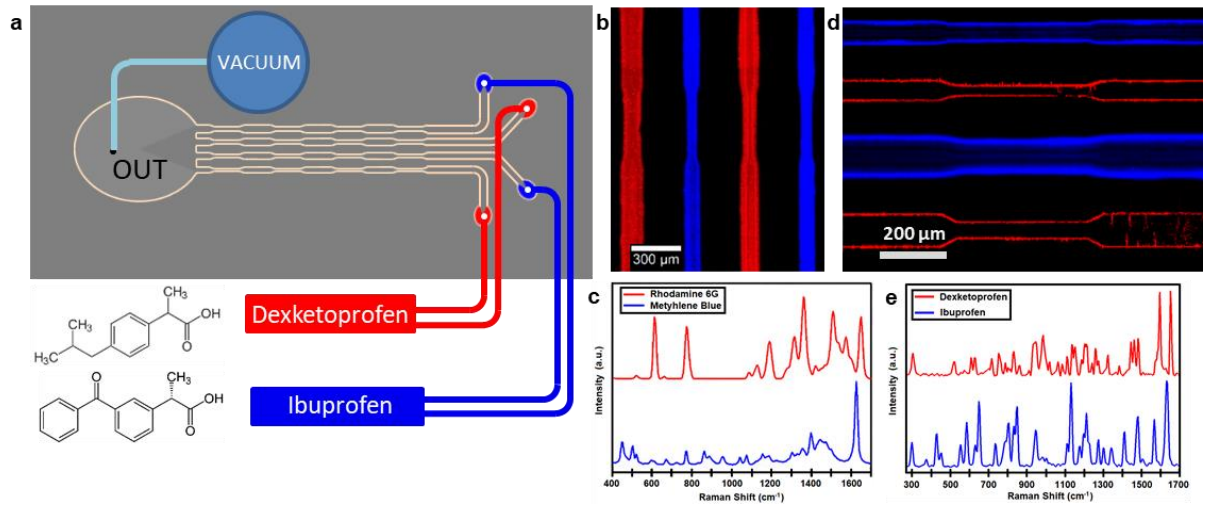



**Şekil 16.** Desenlenmiş altın AuNPlerin oluşturuduğu plazmonik yapıların Raman Haritalama görüntüsü (A) ve resimdeki rodamin 6G raman spektralarının kıyaslandığı grafik (B,C ve D)

Raman haritalama işlemi için, desenlenmiş olan numunenin üzerine etanol içerisinde çözülmüş 100 µM'lık rodamin 6G solüsyonu 2 µL/cm$^2$ oranında yüzeye damlatılarak homojen bir şekilde kuruması sağlanmaktadır. Şekil 16. A'daki Raman haritalama görüntüsünün elde

edilmesinde, Raman spektroskopisi ile tarama yapılan yüzeyden elde edilen Raman spektraları kullanılmaktadır. Raman spektrasında belli bir veya birden fazla pik pozisyonu için yüzeyin haritalama görüntüsü elde edilebilmektedir. Bu görüntüde rodamin 6G için karakteristik bir Raman piki olan ~1360 $cm^{-1}$ seçilmiştir. Raman haritalama görüntüsünde sarı-turuncu-siyah renklerde bölgeler görülmektedir. Bu renkler raman piklerinin şiddetlerini göstermektedir. Sarı renkli olan bölgeler Raman pik şiddetlerinin yüksek olduğu yani, SERS sinyallerinin daha iyi olduğu bölgeleri göstermektedir. Turuncu olan bölgeler sinyallerin azaldığı bölgelerdir. Bu bölgelerde sinyallerin azalması bağlanan Au NP sayısının azalmasına dolayısıyla plazmonik anlamda önemli olan aktif noktaların (Hot spot) azalmasına atfedilebilir. Siyah renkli bölgeler Au NPlerin olmadı bölgelerdir. Her üç bölgede de rodamin 6G vardır. Fakat sadece rodamin 6G'nin Raman sinyallerini güçlendirebilecek nanoyapıların olduğu bölgelerden güçlü sinyaller gelmektedir.

Bu kısmında devamında yapılan çalışmada, Raman da farklı moleküllerin birlikte algılanabilmesi sağlayacak bir aygıt altyapısı için kılcal yollarla mikro kalıplanmış (PDMS kalıplar kullanılmıştır. 60 nm ve 20 nm çapında Au NPlerden oluşan heteroyapıların bulunduğu bir silisyum altlık üzerine, tek bir çıkış noktasına sahip ve farklı giriş noktaları olan ve birbirine paralel kanallardan oluşan bir PDMS kalıp yerleştirilmiştir.

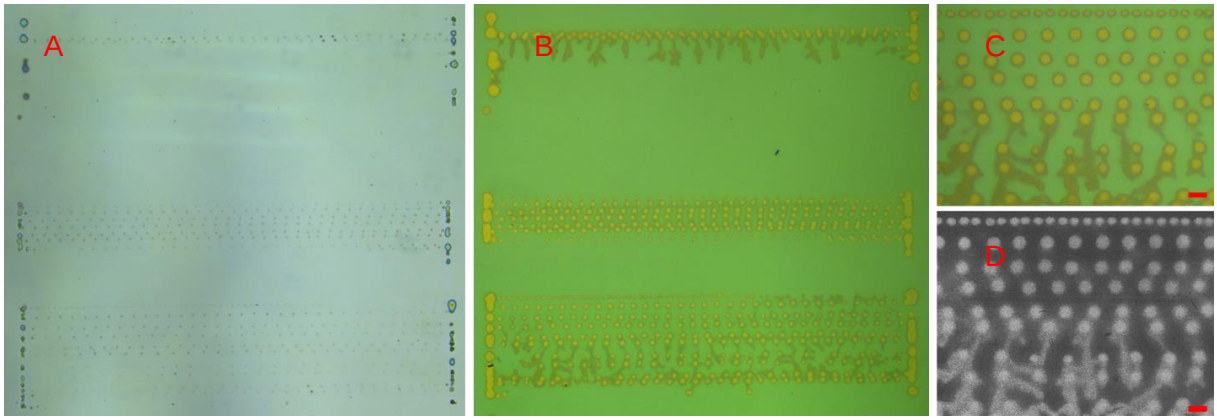



**Şekil 17.** Aygıt yapısının Şematik gösterimi (A) ve farklı analit moleküllerin aygıta gönderilmesiyle ortaya çıkan Raman haritalama görüntüleri (B,D) ve Raman spektraları (C,E).

Kalıbın 4 tane girişi bulunmaktadır. Bu girişlere ardışık olarak farklı moleküller verilerek, analit moleküller hetero nanoyapıların olduğu yüzeye desenlenmiştir. Analit moleküllerin kanallar içerinde kontrollü bir şekilde hareket etmesi için kalıbın çıkış kısmına kontrollü bir

şekilde vakum uygulanmaktadır. Kalıp Şekil 17.A'da şematik olarak gösterilmektedir. Aygıtla iki farklı analit molekül grubu denenmiştir. İlk grup rodamin 6G ve metilen mavisidir. İkinci analit grup Dexketoprofen ve Ibuprofendir. İlk analit grup 100 µM'lık konsantrasyona sahiptir. Bu moleküller model olarak kullanılmak amacı ile seçilmiştir. Böylece aygıtın ne kadar verimli çalıştığı hakkında sonuç elde edilmesi planlanmıştır. Denemeler sonucu ilk analit grup için Şekil 17. C'deki Raman spektra ve B'deki haritalama görüntüleri elde edilmiştir. Raman haritalama görüntülerinin elde edilmesinde rodamin 6G için 1361 $cm^{-1}$ ve metilen mavisi için 1624 $cm^{-1}$ pikleri kullanılmıştır. İkinci analit grup olarak seçilen Dexketoprofen ve Ibuprofen molekülleri, halk tarafından yaygın olarak tüketilen ve çevrede kirletici maddeler olarak bulunan nonsteroid anti-inflamatuar ilaçlardır (NSAID'ler). NSAID'ler esas olarak siklooksijenaz enzimlerinin inhibisyonu ile işlev gören etkili ağrı kesicilerdir. Bu ilaçlar atık su kanallarında, yenilmesi ve takibinde boşaltımı ile ya da direk kullanılmamış olan ilaçların atık suya dökülmesi ile suya geçebilir. Konsantrasyonları µg / L'den ng / L'ye kadar değişebilir ve bazı çalışmalar atık su arıtma tesislerinde bu tür ilaçların tam olarak parçalanamadığını göstermiştir. Bu yüzden bu tür sık kullanılan ilaçların su içerisinde tespiti, temiz içme suyu kaynaklarının tespiti için önemlidir. Bu yüzden ikinci analit grubundan 1000 ppm konsantrasyona sahip olan analitler kalıp içine gönderilmiştir. Kanallar dolduktan sonra alınan Raman spektraları Şekil 17.E'de görülmektedir. Elde edilen Raman spektrasından faydalanarak Dexketoprofen için 1596 $cm^{-1}$ ve Ibuprofen için 1633 $cm^{-1}$ pikleri kullanılarak Şekil 17.D'deki Raman haritalama görüntüsü elde edilmiştir. Böylece farklı tip analitlerin $\mu m^2$ mertebesindeki alanlarda birlikte görüntülenebilmesine imkân veren bir aygıt oluşturulmuştur.

PEG fırçaları desenlemek için kullanılacak olan ikinci yöntem EHDP sistemi ile altlıklar üzerine su içerisinde çözülmüş olan PEG'in yüzeye yazdırılmasıdır. Projenin bu kısmında PEG'in yazdırılabilir olması için solüsyonun konsantrasyonu düşürülmüştür. Bu çalışmada desenleme için EHDP sisteminde %0,5 lik sulu PEG çözeltisi kullanılmıştır.




**Şekil 18.** EHDP ile yüzeye desenlene PEG'in optik mikroskopla alınmış resmi (A), ısıtma ve yıkama sonrası Au NPlerin eklenmesi sonrasında yüzeyden alınan optik mikroskop görüntüleri (B,C) ve SEM görüntüleri (D). (Ölçü çizgisi 10 µm)

EHDP ile yüzeye desenlenen PEG (şekil 18. A), polimer fırça olarak yüzeye aşılama işlemi için 180 ºC'de 5 dk. ısıtılıp 3 kere 3 dk. su içerisinde yıkandıktan sonra Au NPler eklenmiştir. Yüzeye sabitlenmemiş Au NPlerin uzaklaştırılması için numuneler su içerisinde ultrasonik banyoda 2 dk. 1 kere yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrası yüzeyden alınan optik mikroskop görüntüsü şekil 18. B'de görülmektedir. Isıtma sonrasında yüzeye desenlenen PEG yüzeye yayılma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu yüzden de desenlenen alandan daha büyük bir alanda PEG polimer fırçalar oluşmuştur. Bu yayılma Şekil 18.C'deki optik mikroskop ve D'deki SEM görüntüsünde görülmektedir.

**Bitkilerden elde edilmiş kimyasalların kullanımıyla altın NPlerin sentezlenmesi ve PEG fırçalar üzerinde sabitleştirilmesi**

Projenin son kısmında, bitkilerden elde edilen bitki özü ile Au NPlerin sentezlenmesini içermektedir. Bitki olarak Quercus (meşe) ve Salix alba (Ak söğüt) özü kullanılmıştır. Au NP sentezleme işlemi için $HAuCl_4$ solüsyonunun ve bitkilerden elde edilen özlerinin miktarları değiştirilerek optimizasyon yapılmıştır. Denemeler sonucu ortaya çıkan reçeteler Tablo 3'de gösterilmektedir. Sentezleme işlemi için, suda hazırlanan $HAuCl_4$ solüsyonu kaynayana kadar ısıtılmaktadır. Bu ısıtma işlemi kademeli artış olacak şekilde ayarlanır ve solüsyon sıcaklığı 94 ºC'ye ulaştığında belirli miktardaki bitki özü kaynamakta olan solüsyon içerisine hızlı bir şekilde eklenir. Bitki özünün Au iyonlarının indirgemesi esnasında solüsyondaki renk değişimi petrol mavisinden menekşe pembesine yavaş bir şekilde dönüşmektedir. Yaklaşık 15

dk daha aynı sıcaklıkta ısıtma ve karıştırma işlemine devam edilir. Sentez bittikten sonra solüsyon oda sıcaklığına kadar soğutulur ve uzun bir süre saklanabilir.

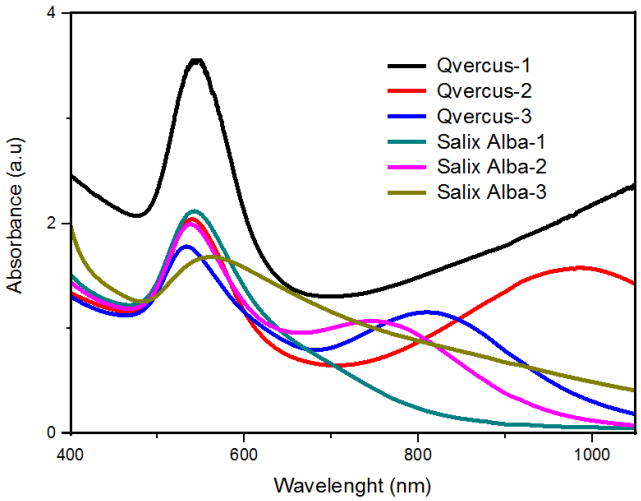
**Tablo 3.** Bitkiden sentezlenen Au NP'lerin reçetesi

| Sentez | Reçete |
|---|---|
| Qvercus-1 (Q-1) | 30 ml 1mM HAuCl4 0,5 ml Bitki özü |
| Qvercus-2 (Q-2) | 20 ml 0,1mM HAuCl4 170uL Bitki özü |
| Qvercus-3 (Q-3) | 20 ml 1mM HAuCl4 0,15 ml Bitki özü |
| Salix Alba-1 (S-1) | 30 ml 1mM HAuCl4 0,5 ml Bitki özü |
| Salix Alba-2 (S-2) | 20 ml 1mM HAuCl4 0,3 ml Bitki özü |
| Salix Alba-3 (S-3) | 20 ml 1mM HAuCl4 2 ml Bitki özü |

**Tablo 4.** Bitkiden sentezlenen Au NP'lerin boyut ve Zeta potansiyeli

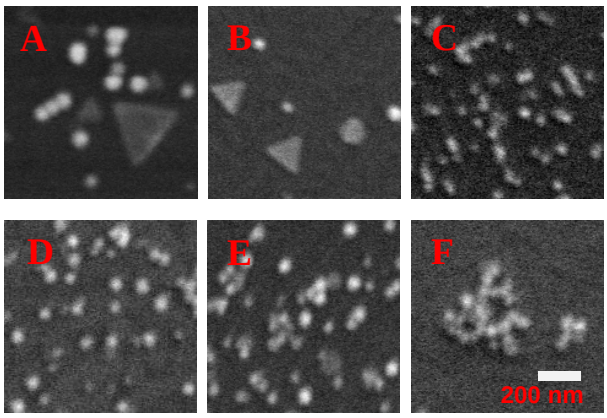
| Örnek | Boyut (nm) | Zeta Potansiyeli (mV) |
|---|---|---|
| Q-1 | 72 | -28,9 |
| Q-2 | 123 | -29,3 |
| Q-3 | 54 | -26,3 |
| S-1 | 77 | -20,3 |
| S-2 | 66 | -22,9 |
| S-3 | 136 | -19,7 |

Sentezlenen NPlerin UV-spektrometresi ile absorpsiyon dalgaboyu (Şekil 19) ve Zeta sizer cihazı ile Zeta potansiyeli ölçülmüştür (Tablo4).




**Şekil 19.** Bitkiden sentezlenen Au NP'lerin absorpsiyon spektrumu

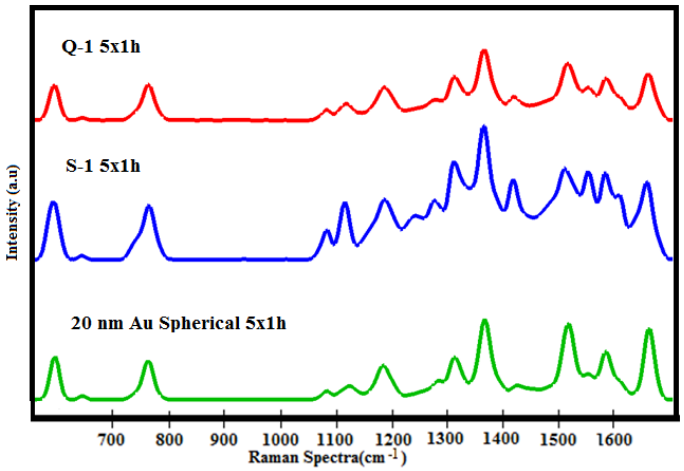
Bitkilerden sentezlenen Au NPlerin absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında, genel olarak Au NPlerde görülen, ~520 nm dalgaboyunda absorpsiyon tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra 750 nm, 800 nm ve 990 nm'de de absorpsiyon gözlemlenmektedir. Bu absorpsiyon spektrumları genelde üçgen ve çubuk şekline sahip NPlere aittir.



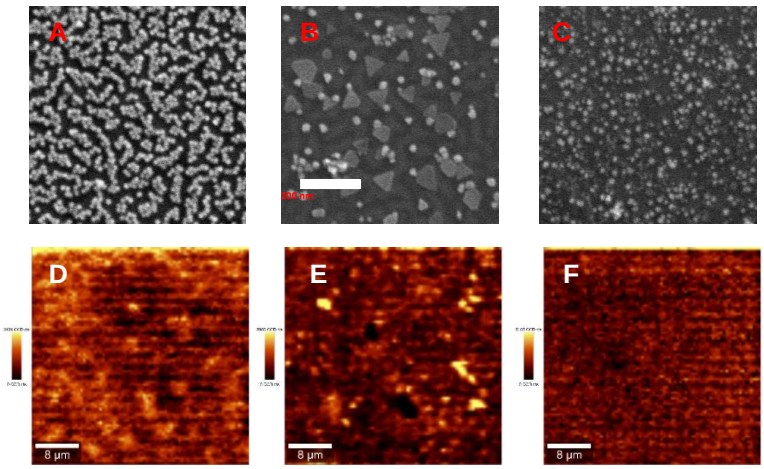

**Şekil 20.** *Quercus* (A, B, C) ve *Salix alba* (D, E, F) bitkisinden sentezlenen Au NP'lerin SEM görüntüsü

NPlerin boyut ve şekil karakterizasyonu için %6'lık PEG-su solüsyonu ile Si altlıklar üzerine hazırlanmış olan polimer fırça yüzeyinde altın NPler biriktirilerek SEM görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 20). Şekil 20.A ve B'de SEM görüntülerinde üçgen yapılı NPler görülmektedir. Şekil 20. B ve D'deki SEM görüntülerine bakılarak, yüzeye homojen şekilde bağlanmış olan üçgen yapılı ve küresel yapılı NPlerin plazmonik özellikleri incelenmiştir.

Seçilen NPler, PEG fırça yüzeyine 5 kere 1 saat olacak şekilde sabitleştirilerek, 20 nm küresel Au NPlerin SERS sinyalleri ile kıyaslanmıştır.




**Şekil 21.** *Quercus* (Q-1) ve *Salix alba* (S-1) bitkisinden sentezlenen ve 20 nm küresel Au NP'lerin SERS sinyalleri.




**Şekil 22.** 20 nm küresel Au NP'lerin SEM (A) ve Raman Haritalama (D) görüntüleri, Quercus bitkisinden sentezlenen Au NPlerin (Q-1) SEM (B) ve Raman Haritalama (E) görüntüleri ve *Salix alba* bitkisinden sentezlenen Au NPlerin (S-1) SEM (C) ve Raman Haritalama (F) görüntüleri.

Au NPlerin sabitlendiği numunelerin üzerine rodamin 6G analit molekülü damlatılarak SERS analizleri yapılmıştır. Şekil 21'de görülen Raman spektrumlarına bakıldığında, bitki özleriyle sentezlenen Au NPlerin, ticari Au NPler kadar iyi sonuç verdiği görülmektedir. Şekil 22. A, B ve C'de sırasıyla ticari 20 nm küresel Au NPler, *Quercus* ve *Salix alba* bitki özlerinden sentezlenen Au NPlerin SEM görüntüleri görülmektedir. SEM görüntülerden de

anlaşılacağı üzere sentezlenen NPler, ticariler kadar homojen bir dağılım göstermektedir. Aynı homojenlik Raman haritalama görüntülerinde de görülmektedir. Raman spektrumlarından faydalanarak 1360 $cm^{-1}$ Raman piki referans alınarak Au NPlerin sabitlendikleri yüzeylerin Raman haritalama görüntüleri alınmıştır. Şekil 22.D,E ve F'deki Raman haritalama görüntüleri sırasıyla ticari 20 nm küresel Au NPler, *Quercus* ve *Salix alba* bitki özlerinden sentezlenen Au NPlerin PEG fırçalar üzerindeki görüntüleridir. Burada bağlanma yoğunluklarına baktığımızda S-1 neredeyse ticari NPler ile aynı yoğunluktadır. Q-1 ise diğerlerinden daha az bağlanma yoğunluğuna sahiptir. Buna rağmen Q-1, ticari NPler kadar SERS sinyalleri vermektedir. Bu durum Q-1 NPlerinin içinde üçgen yapılı NPlerin olmasına atfedilebilir. Çünkü bu tip sivri köşe ve kenar yapıları plazmonik anlamda ilginç özelliklere sahiptirler. Şekil 22. E'deki Raman haritalama görüntüsündeki parlak noktalar bu sivri köşelerin etkisi ile gerçekleşmiş olabilir.

# 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu projede, hedef olarak belirlenmiş olan, çevreye zararlı kimyasallar kullanılmadan PEG polimer fırçaların yüzeye sabitlenmesi işlemi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çevre dostu yaklaşımla yüzeye aşılanan PEG polimer fırçalara Au NPlerin bağlanma kinetiği incelerek, yüzeye NP sabitleme işlemi optimize edilmiştir. Farklı boyutlara sahip Au NP yine bu yüzeylerde sabitlenerek heteroyapılar üretilmiştir. Bu heteroyapıların plazmonik özellikleri Raman spektroskopisinde SERS özelliklerine bakılarak incelenmiştir. Heteroyapıların desenlenmesi için PDMS kalıplar kullanılarak PEG fırçalar Si altlıklar üzerinde desenlenmiştir. Ayrıca PDMS kalıplar kullanılarak heteroyapıların oluşturulduğu yüzeylerle mikroakışkan esaslı bir sensör geliştirilmiştir. Diğer bir desenleme sistemi olan EHDP ile yüzeye PEG noktalar koyulmuştur. Fakat PEG polimer fırçaların üretim süreci dâhilinde olan ısıtma sürecinde PEG noktalar Si altlık üzerinde yayılma eğilimi göstermiştir. Bu yayılmanın sebebi ısıtma esnasında PEG'in hidrofilik yüzey üzerinde difüzyonu ile açıklanabilir. Projenin son aşamasında farklı bitkilerden elde edilen özler ile Au NPler sentezlenmiştir. Ayrıca bu sentezlenen Au NPlerin PEG polimer fırça yüzeyine bağlanma özellikleri ve Raman spektroskopisi ile SERS özellikleri incelenmiştir. Tamamen biyouyumlu malzemeler ve su kullanımıyla plazmonik aygıt üretimi gerçekleştirilerek, proje başarı ile tamamlanmıştır.

# 6. KAYNAKLAR

[1] M.B. Cortie, A.M. McDonagh, Synthesis and Optical Properties of Hybrid and Alloy Plasmonic Nanoparticles, Chem Rev, 111 (2011) 3713-3735.

[2] N.J. Halas, S. Lal, W.S. Chang, S. Link, P. Nordlander, Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures, Chem Rev, 111 (2011) 3913-3961.

[3] J. Langer, S.M. Novikov, L.M. Liz-Marzan, Sensing using plasmonic nanostructures and nanoparticles, Nanotechnology, 26 (2015).

[4] R.A. Alvarez-Puebla, L.M. Liz-Marzan, SERS-Based Diagnosis and Biodetection, Small, 6 (2010) 604-610.

[5] G.P. Wang, X.C. Chen, S. Liu, C.P. Wong, S. Chu, Mechanical Chameleon through Dynamic Real Time-Plasmonic Tuning, Acs Nano, 10 (2016) 1788-1794.

[6] N. Liu, M.L. Tang, M. Hentschel, H. Giessen, A.P. Alivisatos, Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus, Nat Mater, 10 (2011) 631-636.

[7] S. Biswas, X.Y. Liu, J.W. Jarrett, D. Brown, V. Pustovit, A. Urbas, K.L. Knappenberger, P.F. Nealey, R.A. Vaia, Nonlinear Chiro-Optical Amplification by Plasmonic Nanolens Arrays Formed via Directed Assembly of Gold Nanoparticles, Nano Lett, 15 (2015) 1836-1842.

[8] N.J. Halas, Plasmonics: An Emerging Field Fostered by Nano Letters, Nano Lett, 10 (2010) 3816-3822.

[9] S.J. Tan, M.J. Campolongo, D. Luo, W.L. Cheng, Building plasmonic nanostructures with DNA, Nat Nanotechnol, 6 (2011) 268-276.

[10] B. Yan, S.V. Boriskina, B.M. Reinhard, Design and Implementation of Noble Metal Nanoparticle Cluster Arrays for Plasmon Enhanced Biosensing, J Phys Chem C, 115 (2011) 24437-24453.

[11] J.M. Romo-Herrera, R.A. Alvarez-Puebla, L.M. Liz-Marzan, Controlled assembly of plasmonic colloidal nanoparticle clusters, Nanoscale, 3 (2011) 1304-1315.

[12] M.L. Zhang, N. Large, A.L. Koh, Y. Cao, A. Manjavacas, R. Sinclair, P. Nordlander, S.X. Wang, High-Density 2D Homo- and Hetero- Plasmonic Dimers with Universal Sub-10-nm Gaps, Acs Nano, 9 (2015) 9331-9339.

[13] R. Near, C. Tabor, J.S. Duan, R. Pachter, M. El-Sayed, Pronounced Effects of Anisotropy on Plasmonic Properties of Nanorings Fabricated by Electron Beam Lithography, Nano Lett, 12 (2012) 2158-2164.

[14] Y.N. Xia, Y.J. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak, Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?, Angew Chem Int Edit, 48 (2009) 60-103.
[15] L. Jiang, Y.H. Sun, C. Nowak, A. Kibrom, C.J. Zou, J. Ma, H. Fuchs, S.Z. Li, L.F. Chi, X.D. Chen, Patterning of Plasmonic Nanoparticles into Multiplexed One-Dimensional Arrays Based on Spatially Modulated Electrostatic Potential, Acs Nano, 5 (2011) 8288-8294.
[16] M.S. Onses, P.F. Nealey, Tunable Assembly of Gold Nanoparticles on Nanopatterned Poly(ethylene glycol) Brushes, Small, 9 (2013) 4168-4174.
[17] I. Tokareva, S. Minko, J.H. Fendler, E. Hutter, Nanosensors based on responsive polymer brushes and gold nanoparticle enhanced transmission surface plasmon resonance spectroscopy, J Am Chem Soc, 126 (2004) 15950-15951.
[18] M.S. Onses, C.C. Liu, C.J. Thode, P.F. Nealey, Highly Selective Immobilization of Au Nanoparticles onto Isolated and Dense Nanopatterns of Poly(2-viinyl pyridine) Brushes down to Single-Particle Resolution, Langmuir, 28 (2012) 7299-7307.
[19] M.S. Onses, Fabrication of Nanopatterned Poly(ethylene glycol) Brushes by Molecular Transfer Printing from Poly(styrene-block-methyl methacrylate) Films to Generate Arrays of Au Nanoparticles, Langmuir, 31 (2015) 1225-1230.
[20] M.S. Onses, C.J. Thode, C.C. Liu, S.X. Ji, P.L. Cook, F.J. Himpsel, P.F. Nealey, Site-Specific Placement of Au Nanoparticles on Chemical Nanopatterns Prepared by Molecular Transfer Printing Using Block-Copolymer Films, Adv Funct Mater, 21 (2011) 3074-3082.
[21] B. Vonhoren, M. Langer, D. Abt, C. Barner-Kowollik, B.J. Ravoo, Fast and Simple Preparation of Patterned Surfaces with Hydrophilic Polymer Brushes by Micromolding in Capillaries, Langmuir, 31 (2015) 13625-13631.
[22] M.S. Onses, E. Sutanto, P.M. Ferreira, A.G. Alleyne, J.A. Rogers, Mechanisms, Capabilities, and Applications of High-Resolution Electrohydrodynamic Jet Printing, Small, 11 (2015) 4237-4266.
[23] M.S. Onses, C. Song, L. Williamson, E. Sutanto, P.M. Ferreira, A.G. Alleyne, P.F. Nealey, H. Ahn, J.A. Rogers, Hierarchical patterns of three-dimensional block-copolymer films formed by electrohydrodynamic jet printing and self-assembly, Nat Nanotechnol, 8 (2013) 667-675.
[24] J. Virkutyte, R.S. Varma, Green synthesis of metal nanoparticles: Biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization, Chem Sci, 2 (2011) 837-846.

[25] P. Raveendran, J. Fu, S.L. Wallen, Completely "green" synthesis and stabilization of metal nanoparticles, J Am Chem Soc, 125 (2003) 13940-13941.
[26] D. Philip, Green synthesis of gold and silver nanoparticles using Hibiscus rosa sinensis, Physica E, 42 (2010) 1417-1424.
[27] V.G. Kumar, S.D. Gokavarapu, A. Rajeswari, T.S. Dhas, V. Karthick, Z. Kapadia, T. Shrestha, I.A. Barathy, A. Roy, S. Sinha, Facile green synthesis of gold nanoparticles using leaf extract of antidiabetic potent Cassia auriculata, Colloid Surface B, 87 (2011) 159-163.
[28] S.L. Smitha, D. Philip, K.G. Gopchandran, Green synthesis of gold nanoparticles using Cinnamomum zeylanicum leaf broth, Spectrochim Acta A, 74 (2009) 735-739.

# 7. EKLER

Proje dönemi boyunca 3 kongrede bildiri sunumu yapılmıştır. Ayrıca bir adet yayın SCI indeksli dergiye gönderilmiş ve hakemler tarafından incelemeye alınmıştır.

**Bildiriler:**

1. Pekdemir S., İpekci H.H., Karabel S., Duman F., Önses M.S., "An Eco-Friendly Approach for Grafting of Poly(Ethylene Glycol) Brushes and Immobilization of Plasmonic Nanoparticles", ECOLOGY 2017, KAYSERİ, TÜRKIYE, 11-13 Mayıs 2017, pp.433-433.
2. Pekdemir S., Genç A., Önses M.S., "SERS applications of Au-Ag Core-Shell Structures grown via Poly(dopamine)", 14th Confocal Raman Imaging Symposium, ULM, ALMANYA, 25-27 Eylül 2017, pp.50-50.
3. Pekdemir S., İpekci H.H., Karabel S. , Serhatlıoğlu M. , Elbüken Ç. , Önses M.S., "An Eco-Friendly Approach for Grafting and Patterning of Poly(ethylene glycol) Brushes for Plasmonic Applications ", NANOTR-13, ANTALYA, TÜRKIYE, 22-25 Ekim 2017, pp.205-205.

**Makaleler:**

1. Manuscript ID: GC-ART-10-2017-003174

   Başlık: An environmently benign platform for plasmonics based on end-grafted PEG brushes.

   Durum: Hakem değerlendirmesinde.