

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**FEMTOSANİYE LAZERLE METALİK NANOYAPILARIN
OLUŞTURULMASI VE BİYOLOJİK UYGULAMALARI**

ERHAN AKMAN

KOCAELİ 2012

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

FEMTOSANIYE LAZERLE METALİK NANOYAPILARIN
OLUŞTURULMASI VE BİYOLOJİK UYGULAMALARI

ERHAN AKMAN

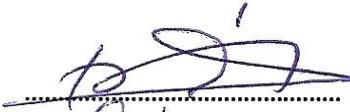




Prof.Dr. Arif DEMİR
Danışman, Kocaeli Üniv.

Doç.Dr. Elif KAÇAR
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Doç.Dr. Özcan GÜNDOĞDU
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Erdal KARAÖZ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Necdet ASLAN
Jüri Üyesi, Yeditepe Üniv.


.....

.....

.....

.....


Tezin Savunulduğu Tarih: 08.05.2012

ÖNSÖZ TEŞEKKÜRLER

Doktora tez çalışmam süresince, sabır ve titizlikle verdiği tüm emekler, geleceğe yönelik kazandırdığı bilimsel bakış açısı ve gösterdiği hoşgörü için sayın hocam Prof. Dr. Arif DEMİR'e teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Doktora tez çalışmalarım süresince desteklerini esirgemeyen ve büyük katkılar sağlayan sayın hocalarım Doç. Dr. Elif KAÇAR ve Doç. Dr. Özcan GÜNDOĞDU'ya şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımı gerçekleştirdiğim Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezinin bugünkü durumuna gelmesinde emeği geçen herkese ve çalışmalarımnda her zaman desteklerini yanımda hissettiğim çalışma arkadaşlarım Belgin GENÇ ÖZTOPRAK, Murat GÜNEŞ ve Levent CANDAN'a teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmam sırasında desteklerini esirgemeyen ve laboratuvarlarında gösterdikleri ev sahipliğinden dolayı INM/CVD/Biyoyüzeyler lideri Sayın Dr. O. Cenk AKTAŞ ve değerli arkadaşım Çağrı Kaan AKKAN'a minnetimi sunarım.

Çalışmalarım süresince desteklerini esirgemeyen ve tüm imkânları ile çalışmamı hazırlamama yardımda bulunan Kocaeli Üniversitesi Kök Hücre ve Gen Tedavileri Araştırma ve Uygulama Merkezi Müdürü Sayın Hocam Prof. Dr. Erdal KARAÖZ'e ve değerli hocam Yrd. Doç Dr. Halime KENAR'a teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmam sırasında desteklerini esirgemeyen ve gösterdiği ilgiden dolayı sayın hocam Doç Dr. İrfan YOLCUBAL ve ekibine şükranlarımı sunarım.

Akademik hayatımın başında tanıştığım, kazandırdığı bilimsel bakış açısı ve motivasyonu ile çalışmalarımın bu noktaya gelmesinde büyük önemi olan değerli hocam Prof. Dr. Sinan BİLİKMEN'e teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmamın 2010/95'nolu proje kapsamında gerçekleşmesine büyük katkı sağlayan Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ve 2008K120800'nolu proje kapsamında Devlet Planlama Teşkilatına teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince destek ve motivasyonunu hiçbir zaman esirgemeyen, akademik hayat tarzıma gösterdiği tahammülden ve hoşgöründen dolayı sevgili eşim Tuba'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde her türlü desteklerini her zaman yanımda hissettiğim değerli annem ve ablama şükranlarımı sunarım.

Zorluklarla mücadele edebilme cesaret ve kabiliyetini bana kazandırdığı için rahmetli babamı saygıyla anar, bugünlere gelmemde sağladığı imkânlar için şükranlarımı sunarım.

Mayıs-2012

Erhan AKMAN

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR..... | i |
| İÇİNDEKİLER..... | ii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | iv |
| TABLolar DİZİNİ..... | vii |
| SEMBOLLER VE KISALTMALAR..... | viii |
| ÖZET..... | x |
| İNGİLİZCE ÖZET..... | xi |
| GİRİŞ..... | 1 |
| 1. ATIMLI LAZERLER İLE MALZEMELERİN AŞINDIRILMASI, NANOTEKNOLOJİ VE BİYOLOJİDEKİ UYGULAMALARI..... | 3 |
| 1.1. Lazer İle Malzeme Aşındırma Fiziksel Mekanizması..... | 3 |
| 1.2. Femtosaniye Lazerler ve Uygulamaları..... | 7 |
| 1.2.1. Femtosaniye lazerlerdeki gelişmeler..... | 7 |
| 1.2.2. Femtosaniye uzunluğunda atım elde etmek için gereken şartlar..... | 10 |
| 1.2.3. Femtosaniye lazer ile mikro-işleme ve yüzey modifikasyonu..... | 14 |
| 1.3. Fonksiyonel Nano Yapılar, Nanoparçacıklar ve Üretim Metotları..... | 19 |
| 1.3.1. Kimyasal ve mekanik yöntemlerle nanoparçacık üretimi..... | 22 |
| 1.3.2. Lazer ile nanoparçacık üretimi..... | 24 |
| 1.3.2.1. Lazer ile nanoparçacık üretiminde lazer parametrelerinin etkisi..... | 27 |
| 1.3.2.2. Nanoparçacıkların lazer ışınları ile parçalanması..... | 33 |
| 1.3.3. Yüzey plazmon rezonansı..... | 35 |
| 1.3.4. Nanoparçacık ve nanoyapıların biyolojik uygulamaları..... | 39 |
| 2. FEMTOSANİYE LAZER KULLANILARAK METALİK YÜZEYLERİN İŞLENMESİ VE YÜZEYLERİN HÜCRE TUTUNMASINDAKİ ETKİSİ..... | 41 |
| 2.1. Lazerler İle Yüzey İşleme Çalışmaları ve Kullanım Alanları..... | 41 |
| 2.2. Deneysel Düzenek, Karakterizasyon ve Hücre Ekme İşlemleri..... | 44 |
| 2.2.1. Yüzey karakterizasyonu..... | 46 |
| 2.2.2. Lazerle işlenmiş plakalara hücre ekimi..... | 47 |
| 2.2.3. Hücre ekilmiş plakaların mikroskopik yöntem ile incelenmesi..... | 47 |
| 2.2.4. Lazerle işlenmiş plakaların yüzeylerinde kemik oluşturma..... | 47 |
| 2.3. Paslanmaz Çelik Plakaların Yüzeylerinde Oluşturulan Mikro ve Nanoyapıların Analizi ve Su Tutmazlık Üzerindeki Etkileri..... | 48 |
| 2.4. Lazerle İşlenmiş Plakalar Üzerine Ekilen Hücrelerin Tutunmalarının İncelenmesi..... | 55 |
| 2.4.1. Kemik öncülü kök hücrelerin yüzeylerdeki davranışları..... | 55 |
| 2.4.2. Paslanmaz çelik plakalar üzerinde kemik oluşumu..... | 57 |
| 2.5. Sonuçlar..... | 58 |
| 3. FEMTOSANİYE LAZER İLE SIVI İÇİNDE NANOPARÇACIK ÜRETİMİ VE İŞLEM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ..... | 59 |
| 3.1. Atımlı Lazer ile Sıvı Ortamında Nanoparçacık Üretimi..... | 59 |
| 3.2. Sıvı İçinde Nanoparçacık Üretim Sistemi..... | 61 |
| 3.3. Lazer Enerjisinin Parçacık Boyutları Üzerindeki Etkisi..... | 63 |

| | |
|--|-----|
| 3.4. Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonunun Parçacıkların Boyutları Üzerindeki Etkisi..... | 68 |
| 3.5. Altın ve Gümüş Nanoparçacıkların Farklı Sıvı Ortamlarında Plazmonik Davranışları | 73 |
| 3.6. Altın ve Gümüş Nanoparçacık Boyutlarının İki Adımda Küçültülmesi ve Lazer Dalga Boyunun Etkisi | 76 |
| 3.6.1. Altın ve gümüş nanoparçacıkların parçalanması çalışması için deneysel düzenek..... | 79 |
| 3.6.2. Gümüş nanoparçacıkların parçalanmasında lazer dalgaboyunun etkisi..... | 80 |
| 3.6.3. Altın nanoparçacıkların lazer ile etkileşimleri ve boyutlarının küçültülmesi..... | 90 |
| 3.7. Sonuçlar | 95 |
| 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 97 |
| KAYNAKLAR | 102 |
| KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER | 112 |
| ÖZGEÇMİŞ | 115 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | | |
|-------------|--|----|
| Şekil 1.1 | a) Nanosaniye ve b) femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazerlerin malzeme ile etkileşim süreçleri..... | 6 |
| Şekil 1.2. | Chirped Pulse Amplification tekniği prensibine ait şema..... | 8 |
| Şekil 1.3. | Kip-kilitli bir lazerin frekans ve zaman alanında çıkışı..... | 9 |
| Şekil 1.4. | Farklı frekans ve fazlarda 3 dalganın genliklerinin ve şiddetlerinin toplamı | 11 |
| Şekil 1.5. | Aralarında sıfır faz farkı olacak şekilde salınma başlatılmış kipler | 13 |
| Şekil 1.6. | Femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazer ile a) alüminyum, b) çelik üzerinde oluşturulmuş mikro-yapılar..... | 16 |
| Şekil 1.7. | Nilüfer çiçeğinin su tutmaz yapısı..... | 17 |
| Şekil 1.8. | Yüzeylerin özeliğine bağlı olarak gösterdikleri a) süper su tutmaz, b) su tutmaz ve c) su tutan davranışlarının gösterimi..... | 18 |
| Şekil 1.9. | Nanoteknolojideki gelişmeler sonucu ortaya çıkmış nanotüp, nanotel ve kuantum noktaları..... | 20 |
| Şekil 1.10. | Sabit hacimde parçacıkların boyutlarının yüzey alanı değişimine etkisi..... | 21 |
| Şekil 1.11. | Yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı yöntemlerinin şematik gösterimi.... | 22 |
| Şekil 1.12. | Farklı geometrilere üretilmiş gümüş nanoyapılar..... | 23 |
| Şekil 1.13. | Kolloidal sistemlerin kararlılığına sağlayan a) uzamsal ve b) elektrostatik itme mekanizması..... | 32 |
| Şekil 1.14. | Zeta potansiyelinin şematik tasviri | 33 |
| Şekil 1.15. | Dielektrik ve metalik yüzeyler arasında oluşan yüzey plazmon rezonansı ve soğurma maksimumu..... | 35 |
| Şekil 1.16. | Yerelleşmiş yüzey plasmon rezonansında elektron bulutunun salınım.... | 36 |
| Şekil 1.17. | CdSe nanoparçacıkların boyut ve altın nanoparçacıkların şekillerine bağlı olarak gösterdikleri yüzey plasmon rezonans değişimi..... | 39 |
| Şekil 2.1. | Deneysel çalışmalarda kullanılan Integra C femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazerin görüntüsü..... | 45 |
| Şekil 2.2. | Yüzey tarama işlemlerinin gerçekleştirildiği deneysel düzenek..... | 46 |
| Şekil 2.3. | Deneysel çalışmalarda kullanılan 316L paslanmaz çeliğin parlatılmış yüzeyine ait SEM görüntüsü..... | 48 |
| Şekil 2.4. | 10 mm/s sabit tarama hızında farklı aralıklarda işlenmiş yüzeylere ait SEM görüntüleri | 49 |
| Şekil 2.5. | Farklı aralıklı çizgiler (20, 40, 80 ve 160 µm) halinde yüzeyleri işlenmiş paslanmaz çelik malzemelerin farklı zamanlara ait temas açısı sonuçları..... | 50 |
| Şekil 2.6. | Hücre büyütme çalışmalarında kullanılmak amacı ile yüzeyleri sabit tarama hızı (50 mm/s) ile a) işlememiş yüzey, b) 75, c) 125, d) 175 µm aralıklarla işlenmiş yüzeylerin temas açısı..... | 51 |
| Şekil 2.7. | Yüzeyleri 10 mm/s tarama hızında a) 20 µm, b) 40 µm, c) 80 µm, d) 160 µm aralıklı çizgiler oluşturacak şekilde işlenmiş paslanmaz çeliklerin XPS analiz sonuçları..... | 52 |

| | |
|---|----|
| Şekil 2.8. Hücre büyütme çalışmalarını gerçekleştirmek amacı ile yüzeyleri farklı aralıklarda çizgiler halinde işlenen 316L paslanmaz çelik yüzeylere ait SEM görüntüleri. a) işlenmemiş yüzey, b) 75 µm, c) 125 µm, d) 175 µm aralıklarla işlenmiş yüzeyler ve spot sınırlarında oluşan e) mikroyapılar, f) nanoyapılar..... | 54 |
| Şekil 2.9. Düz plakalar ve lazerle işlenmiş plakalar (75, 125, 175) üzerinde 24 saat sonunda tutunan hücre sayıları..... | 55 |
| Şekil 2.10. Düz plakalar ve lazerle işlenmiş plakalar (75, 125, 175) üzerinde 24 saat sonunda tutunan hücrelerin SEM görüntüleri..... | 56 |
| Şekil 2.11. Düz plakalar ve lazerle işlenmiş plakalar (75) üzerinde 24 saat sonunda tutunan hücrelerin floresan mikroskobu görüntüleri..... | 57 |
| Şekil 2.12. Paslanmaz çelik plakalar üzerindeki iKİ MKH'lerin osteojenik farklılaşma sonucu oluşturdukları kemik dokusunun SEM görüntüleri. Yuvarlak içine alınan yapı plaka yüzeyine biriken kalsiyum-fosfat (CaP) mineralidir. Tüm plakalar üzerinde kemik dokusu oluşumu gözlenmiştir..... | 57 |
| Şekil 2.13. Paslanmaz çelik plakalar üzerindeki iKİ MKH'lerin osteojenik farklılaşma sonucu oluşturdukları kemik dokusunda biriken kalsiyumum (Ca) miktarı. En yüksek miktar lazerle işlenmiş 125 plakanın üzerinde elde edilmiştir..... | 58 |
| Şekil 3.1. Altın ve gümüş hedeflerden sıvı içerisinde nanoparçacık üretiminde kullanılan deneysel düzenek..... | 62 |
| Şekil 3.2. Farklı lazer atım enerjilerinde, a) altın koloidlerin, b) gümüş koloidlerin soğurma spektrumu..... | 65 |
| Şekil 3.3. Farklı lazer atım enerjilerinde a) altın b) gümüş nanoparçacıkların parçacık boyut dağılımı | 66 |
| Şekil 3.4. a), b) Altın ve c), d) gümüş nanoparçacıklara ait SEM görüntüleri..... | 67 |
| Şekil 3.5. Farklı yüzey aktif madde konsantrasyonlarına göre a) altın, b) gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumundaki değişim | 69 |
| Şekil 3.6. Farklı Yüzey aktif madde konsantrasyonlarında a) altın, b) gümüş nanoparçacıkların boyutları | 70 |
| Şekil 3.7. Farklı lazer enerjisi ve yüzey aktif madde konsantrasyonlarında a) altın, b) gümüş kolloidlerin zeta potansiyeli değişimleri..... | 71 |
| Şekil 3.8. Farklı zeta potansiyellere sahip a) 42,4 mV, b) -25 mV, c) -40mV altın kolloidlerin 6 ay sonundaki topaklanma durumları | 72 |
| Şekil 3.9. Aynı sıvı ortamında üretilmiş a) altın ve gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumu, b) görüntüleri | 73 |
| Şekil 3.10. Farklı sıvı ortamlarında üretimi yapılmış altın nanoparçacıkların a) üretimden hemen sonra, b) bir hafta sonra alınmış görüntüleri..... | 75 |
| Şekil 3.11. Farklı sıvı ortamlarında üretimi yapılmış altın nanoparçacıkların soğurma spektrumları..... | 76 |
| Şekil 3.12. Altın ve gümüş nanoparçacıkların boyutlarının iki adımda küçültülmesinde kullanılan deneysel düzenek..... | 80 |
| Şekil 3.13. Ti:safir lazerin I. Harmoniği kullanılarak SDS sulu çözeltisi içerisinde üretilen topaklanmış gümüş nanoparçacıklara ait a), c) SEM görüntüleri, b), ve d) Parçacık boyut dağılımları..... | 81 |
| Şekil 3.14. a) Gümüş nanoparçacıkların metal hedeften üretimi sürecinde üretimin başlamasından birkaç dakika sonra lazer demeti boyunca oluşan beyaz ışımının farklı noktadaki spektrumu, | |

| | | |
|-------------|--|----|
| | b) İkinci adımda gümüş nanoparçacıkların Ti:safir lazerin I. ve II. Harmoniği ile parçalanmaları sürecinde oluşan beyaz ışımaya ait yayılım spektrumu..... | 82 |
| Şekil 3.15. | Gümüş nanoparçacıkların ikinci adımda a) 400 nm ve b) 800 nm dalgaboyundaki Ti:safir lazer uygulanması sonucu soğurma spektrumlarındaki değişim..... | 84 |
| Şekil 3.16. | Gümüş nanoparçacıkların ikinci adımda farklı sürelerde parçalanmaları sonucu (♦) 400 nm dalgaboyu ve (■) 800 nm dalgaboyuna sahip lazer demetlerinin soğurma spektrumlarıda neden olduğu kayma miktarları | 86 |
| Şekil 3.17. | İkinci adımda a) 400 nm, b) 800 nm dalgaboyu kullanılarak boyutları küçültülmüş gümüş nanoparçacıkların işlem süresinin bir fonksiyonu olarak parçacık boyutları ve SEM görüntüleri, c) işlem süresine göre FWHM'da farklı dalgaboylarında parçacık boyut dağılımları..... | 87 |
| Şekil 3.18. | Gümüş nanoparçacıkların SDS sulu çözeltisi içinde metal hedeften üretimi ve parçalanma mekanizmasına ait şematik gösterim | 88 |
| Şekil 3.19. | İkinci adımın farklı sürelerde a) üretimden hemen sonra, b) 10 dk., c) 50 dk., d) 90 dk. uygulanması ile boyutları küçültülen gümüş nanoparçacıkların zeta potansiyeli değişimleri | 90 |
| Şekil 3.20. | SDS sulu çözeltisi içinde Ti:safir lazerin I harmoniği kullanılarak üretilen altın nanoparçacıkların a) SEM görüntüsü, b) boyut dağılımları, c) soğurma spektrumu..... | 91 |
| Şekil 3.21. | Ti:safir lazerinin I. Harmoniğinin altın nanoparçacıklara farklı sürelerde uygulanması sonucu a) Au nanoparçacıkların soğurma spektrumundaki değişim, b) lazer nanoparçacıklarla etkileşimi esnasında ortaya çıkan sürekli ışımaya ve görüntüsü..... | 92 |
| Şekil 3.22. | İkinci adımda a) 10, b) 50, c) 90 ve d) 130 dk. 800 nm dalgaboyunda lazer ışımaya tabii tutulan altın nanoparçacıkların boyut dağılımları..... | 93 |
| Şekil 3.23. | İkinci adımın uygulanması sonucu boyutları küçültülen altın nanoparçacıklar içeren çözeltide yaklaşık 5 ay sonunda meydana gelen topaklanmaya ait a) görüntü, b) EDAX sonuçları, c), d), e) farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri..... | 94 |

TABLolar DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Tablo 2.1. Yüzeyleri femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazer ile işlenen paslanmaz çelik malzemelerin yüzeyindeki karbon, oksijen oranlarının ve temas açılarının değişimi | 53 |
| Tablo 3.1. Altın ve gümüş nanoparçacıkların saf su içinde lazerle üretimi sırasında kullanılan lazer parametreleri ve SDS oranları..... | 62 |
| Tablo 3.2. Çalışmada kullanılan sıvıların dielektrik sabiti ve kırılma indisleri..... | 74 |

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

| | |
|---------------|---|
| A | : Yüzey soğurması |
| A_H | : Hamaker sabiti |
| α | : Soğurma katsayısı |
| c | : Işık hızı |
| C_e | : Elektron ısı kapasitesi |
| C_l | : Elektron termal iletkenlik |
| CPA | : Chirped Pulse Amplification sistemi |
| D | : Parçacıklar arası mesafe |
| δ | : Malzemede enerjinin depo edildiği derinlik |
| δ_b | : Balistik menzil |
| E | : Elektrik alan |
| ε | : Kırılma indisi |
| F | : Lazer akısı |
| fs | : Femtosaniye |
| ζ | : Zeta potansiyeli |
| G | : Giga |
| I | : Lazer şiddeti |
| I_0 | : Soğurulan lazer şiddeti |
| J | : Juole |
| K | : Kelvin |
| k_e | : Örgü ısı kapasitesi |
| k_l | : Örgü termal iletkenlik |
| K_Y | : Yitik dalga vektörü |
| K_{YP} | : Yüzey plazmon dalga vektörü |
| κ | : İyonik bileşim fonksiyonu |
| λ | : Dalgaboyu |
| M | : Molarite |
| ω | : Açısal frekans |
| ν | : Frekans |
| ps | : Pikosaniye |
| P | : Peta |
| π_c | : Çözelti geçirgenliği |
| $Q_{sön}$ | : Küresel bir parçacıkta ışığın sönüm katsayısı |
| $Q_{saç}$ | : Küresel bir parçacıkta ışığın saçılma katsayısı |
| Ra | : Yüzey pürüzlülüğü |
| t | : Zaman |
| ϕ | : Faz farkı |
| V_S | : Solventten kaynaklanan potansiyel enerji |
| V_A | : İtici potansiyel katkısı |
| V_R | : Çekici potansiyel katkısı |
| W | : Watt |
| η | : Ortamın kırılma indisi |
| DDA | : Ayrık dipol yaklaşımı |

| | |
|------------|---|
| SEM | : Taramalı Elektron Mikroskobu |
| HRTEM | : Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu. |
| HUVEC | : İnsan göbek bağı veni kaynaklı endotel hücreleri |
| IEB | : Isıdan etkilenmiş bölge |
| İKİ MKH | : insan kemik iliği kaynaklı mezenkimal kök hücreleri |
| <i>KLM</i> | : Kerr Mercek Kip-kilitleme |
| KÖGEM | : Kök Hücre ve Gen Tedavileri Araştırma ve Uygulama Merkezi |
| LATARUM | : Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi |
| LKPYY | : Lazer Kaynaklı Periyodik Yüzey Yapıları |
| MEMs | : Mikro Elektro Mekanik Sistemler |
| Nd:YAG | : Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet |
| PBS | : Phosphate buffered saline |
| SDS | : Sodyum Dodesil Sülfat |
| UV | : Ultraviöle |
| XPS | : X-Işın Fotoelektron Spektroskopisi |
| YYPR | : Yerleşmiş Yüzey Plazmon Rezonansı |
| 3B | : 3 Boyutlu |

FEMTOSANIYE LAZERLE METALİK NANOYAPILARIN OLUŞTURULMASI VE BİYOLOJİK UYGULAMALARI

Özet

Lazer ile malzeme arasındaki etkileşimin, malzemenin özelliklerinde diğer araçlarla elde edilemeyen kalıcı değişimlere neden olduğu bilinmektedir. Son yıllarda çok kısa atım uzunluğuna (femtosaniye) sahip Ti:Safir lazerlerin gelişimiyle lazerle mikro/nano işlemeye olan ilgi daha da artmıştır. Lazerler kullanılarak malzeme yüzeylerinde oluşturulan mikro ve nano yapılar ile işlevsel yüzeylerin elde edilmesi ve bu yüzeylerin biyolojik uygulamaları son dönemde üzerinde yoğun araştırmalar gerçekleştirilen çalışmalar arasındadır. Bu araştırmaların ana hedefini bir hücrenin belirli bir şekilde hücresel davranışını etkileyen biyomalzemelerin üretimi oluşturmaktadır. Lazer aşındırma yöntemiyle metalik hedeflerden nanoparçacık üretimi de, elektronik, optik, manyetizma, biyomedikal ve elektrokimya alanlarında uygulamaları olan önemli bir araştırma konusudur. Bu çalışmaların ana hedefi, malzemelerin nano-boyuta indirgenmesi ile fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelenmesi ve uygulamalarda kullanılmasıdır.

Bu tezde, femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazer kullanılarak mikro ve nano ölçekte malzeme işlemleri gerçekleştirildi. Paslanmaz çelik (316L) malzemelerin yüzeylerinde gerçekleştirilen modifikasyonlarla, yüzeylerin su tutmazlık özeliği arttırıldı. Yüzeylerde oluşturulan mikro/nano yapılar ile implant olarak kullanılabilirliği olan paslanmaz çelik malzemelere kemik öncülü kök hücrelerin tutunma ve büyüme koşullarının iyileştirilmesi üzerine çalışmalar geliştirildi. Görünür bölgede ortaya çıkardıkları keskin ve belirgin optik özelliklerinden dolayı biyo-algılama ve görüntüleme işlemlerinde uygulama bulan altın ve gümüş nanoparçacıkların sıvı ortamında lazer ile üretimi ve karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildi. Lazerle metal hedefin etkileşimi sonucu üretilen nispeten büyük boyutlu altın ve gümüş nanoparçacıklara farklı dalgaboylarında lazer demetinin ikinci kez uygulanması ile nanoparçacıkların boyutlarının küçültülmesi sağlandı.

Anahtar kelimeler: Biyo-malzemeler, Lazer ile yüzey işleme, Lazer ile nanoparçacık üretimi, Metalik nanoparçacıklar, Yüzey plazmon rezonansı.

FORMATION AND BIOLOGICAL APPLICATIONS OF METALLIC NANOSTRUCTURES PRODUCED BY FEMTOSECOND LASER

Abstract

It is known that the interaction between laser and material causes permanent changes which cannot be obtained through other instruments in material characteristics. There has been much concern recently in micro/nano processing with laser as a result of development of Ti:Sapphire lasers with ultra short pulse length (femtosecond). Lately, obtainment of functional surfaces through micro and nano structures which are formed on material surfaces using lasers and biological applications of these surfaces are among top research subjects. Production of biomaterials which are effected on cellular behaviour of cells is the primary aim to achieve this goal. Another important research area of the laser ablation process is the production of nanoparticles from metal targets because of potential applications of it in new materials, biomedical sciences, electronics, optics, magnetism, energy storage and electrochemistry fields. New properties of materials are tried to be obtained through nano-sized studies. The main objective of this study is the investigation and use in applications of physical and chemical properties which change when the materials are reduced to the nano scales.

In this study, micro and nano sized material processing was carried out using femtosecond pulse length laser. Hydrophobic property of 316L stainless steel surfaces was increased with the laser treatment. The adhesion and the enlargement of the bone stem cell was developed creating micro and nano structure on the stainless steel surface which can be used as an implantation material. Production and characterization processes of gold and silver nanoparticles using ultrashort laser in liquid environment which are applicable in bio-sensing and imagining due to their sharp and clear optic properties in visible region were performed. The sizes of nanoparticles were decreased applying the laser beam for the second time in different wavelengths to the gold and silver nanoparticles which are relatively produced bigger form the metal target.

Keywords: Bio-materials, Laser surface processing, Laser produced nanoparticle, Metallic nanoparticles, Surface plasmon resonance.

GİRİŞ

Nanoteknoloji; moleküler düzeyde işlevsel cihazların üretildiği, teknoloji, teknik ve işlem terimlerin tamamını içeren bir araştırma alanıdır. “Nano” sözcük olarak, bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelir. Diğer bir deyişle, bir nanometre içine sadece 2-3 atom dizilebilir; yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nanoölçeklerde bir nesneyi oluşturur. Günümüzde “nano” sözcüğü bilim ve teknolojiye çok bilinen bir terim olup fizikten kimyaya, biyolojiden mühendisliğe tüm araştırmacıların ilgisini çeken disiplinler arası çalışmaları kapsamaktadır. Nanoyapılardaki yoğun ilginin nedeni yeni malzemeler, biyomedikal bilimler, elektronik, optik, manyetizma, enerji depolama ve elektrokimya alanlarındaki potansiyel uygulamalarından kaynaklanmaktadır.

Çok küçük boyutlarda malzemelerin renk, mıknatıslık, ısısal ve elektriksel iletim vb. özellikleri beklenmedik bir biçimde değişim göstermektedir. Boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girer, elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin hale gelir. Daha da önemlisi, malzemeyi oluşturan atom sayıları 100’ler düzeyine inince, atomsal yapının geometrisi, hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etken olur. Nano-ölçeklerdeki yapıya yeni eklenen her atom yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişime neden olur ve bu değişim bu atomun cinsine, nanoyapının türüne ve geometrisine bağlı olarak belirginleşir. Bir nanoyapıya tek bir atom katılmasıyla, nanoyapının iletkenliği değişebildiği gibi nanoölçeklerdeki atomlararası bağ yapısı da değişim gösterebilmekte ve malzemenin mekanik özelliklerinde artış veya azalma meydana gelebilmektedir. Örneğin, yarıiletken olarak bilinen ve çağımızın en önemli malzemesi olan silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometreye yaklaşırken tel iletken bir özellik sergilemektedir. Diğer ilginç bir malzeme de karbon elementidir. Yapıtışını karbon atomunun oluşturduğu elmas kristali, bilinen en sert ve yalıtkan malzemedir. Kurşunkalemlerden bildiğimiz, 2 boyutlu, düzlemsel grafit tabakaları karbon atomunun yumuşak ve iletken yapısını göstermektedir. Bir boyutta ise karbon

atomları çelikten çok daha yüksek bir çekme mukavemetine sahip olan ve normal koşullarda çok iyi bir iletken olan kararlı sicimleri (atom zincirlerini) oluştururlar. Teknolojinin yeni taleplerine yanıt verebilen bu olağanüstü özellikler, nanometre boyutlarında yapay malzeme sentezlenme araştırmalarındaki artışın en önemli nedenleridir. Nanoteknoloji araba lastiklerinde, diş macununda, güneş kremlerinde, tenis raketlerinde, CD çalarlarda ve bunun gibi birçok ürün ile günlük hayatımızın her anında yer almaktadır.

Femtosaniye atım uzunluğuna sahip Ti:safir lazerin uygulamalarının gerçeleştirildiği doktora tez çalışmasının 1. Bölüm'ünde bu tezin iki ana konusunu oluşturan femtosaniye lazer kullanılarak yüzey işleme ve nanoparçacık üretim yöntemleri hakkında literatürde yapılan çalışmalar özetlendi. Femtosaniye lazer teknolojilerindeki gelişmeler ve uygulama alanları, nanoparçacıkların üretim yöntemleri ve kullanım alanları, nanoparçacıkların optik, manyetik ve elektriksel özellikleri üzerine yapılan çalışmaların bir derlemesi sunuldu.

Bölüm 2'de Kocaeli Üniversitesi Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi (LATARUM) altyapısında bulunan 130 fs atım uzunluğuna sahip Ti:safir lazeri kullanılarak 316L paslanmaz çelik plakaların üzerinde gerçeleştirilen mikro ve nanoölçekte yüzey işleme çalışmaları sunuldu. Farklı yüzey yapılarında elde edilen örneklerin su tutmazlık özellikleri incelenerek elde edilen yüzeylerin implant olarak biyolojik uygulamalarda kullanılabilirliğini belirlemek için, yüzeylerde farklı insan kök hücrelerinin tutunma ve büyüme davranışları belirlendi.

Bölüm 3'te yine LATARUM alt yapısında bulunan femtosaniye atım uzunluğuna sahip Ti:safir lazeri kullanılarak saf su ve sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren sulu çözelti içerisinde altın ve gümüş hedefler kullanılarak üretilen nanoparçacıklar ve karakterizasyonu çalışmaları anlatıldı. İlk aşamada nispeten büyük boyutlarda üretilen altın ve gümüş nanoparçacıklara lazer demetinin ikinci kez uygulanması ile boyutlarının küçültülmesi ve plazmonik özelliklerinin değiştirilmesi sağlandı.

Bölüm 4'te bu doktora çalışmasında elde edilen sonuçlar özetlenerek yapılan çalışmanın potansiyel uygulama alanları konusunda bilgiler verildi. Çalışma sonucu ulaşılan noktanın gelecekte getireceği proje fikirleri ve bu çalışmanın yol açtığı yeni araştırma konuları hakkında önerilerde bulunuldu.

1. ATIMLI LAZERLER İLE MALZEMELERİN AŞINDIRILMASI, NANOTEKNOLOJİ VE BİYOLOJİDEKİ UYGULAMALARI

Lazer ışını ile malzeme arasındaki benzersiz etkileşimin malzemenin özelliklerinde kalıcı değişimlere neden olduğu, yakut lazeri ile yapılan ilk çalışmalarda anlaşılmıştır [1, 2]. Katı hal Nd:YAG lazerin 1970'li yıllarda üstün özelliklerinin (kararlılığı ve demeti aktarma kolaylığı) ortaya çıkması ile lazer malzeme etkileşimi araştırmalarında uygulanmaya başlanmıştır. Atım sıkıştırma teknolojisinin 1980'lerde geliştirilmesi sayesinde pikosaniye ve femtosaniye düzeylerinde çok kısa atım süreli lazerler üretilmeye başlanmıştır [3]. Atım sürelerinde meydana gelen bu kısaltmalar malzeme yüzeyinde oluşturulabilen güç yoğunluğunun çok yüksek değerlere çıkmasını sağlamıştır [1]. Günümüzde lazer teknolojilerinin ulaştığı nokta, lazerlerin kullanım alanlarının da son derece genişlemesini sağlamıştır. Bu bölümde kısa atım süreli lazerler, bu lazerlerin malzeme ile etkileşimi ve bu etkileşimin yarattığı değişiklikler sonucu ortaya çıkan uygulamalar konusunda literatür bilgisine yer verilmektedir.

1.1. Lazer ile Malzeme Aşındırma Fiziksel Mekanizması

Lazer ışımalarının yerel olarak malzemenin kristal yapısı, kimyası ve morfolojisinde neden olduğu değişimler malzemenin uygulamadaki davranışlarının değişime neden olmaktadır [2]. Lazerin, büyük miktarlardaki enerjiyi yüzeye yakın bir bölgede, belirlenen sınırlar içinde ve çok kısa sürelerde malzemeye aktarabilmesi, malzemenin özelliklerini yerel olarak değiştirme imkânı vermektedir [2]. Malzemede istenilen değişimleri oluşturmak için lazer demetinin ve işlem parametrelerinin doğru seçilmesi gerekmektedir.

Bir ışık malzeme yüzeyine çarptığında ışığın bir kısmı yüzeyden yansır, diğer kısmı ise malzeme içerisine doğru ilerler. Bir malzemenin yansıtması; dispersiyon ve kırılma indisi arasındaki ilişkiden dolayı gelen ışığın frekansına [2], dielektrik sabitine, bant yapısına, plazma salınımına veya malzemenin fazında neden olduğu değişimden dolayı malzemenin sıcaklığına bağlılık göstermektedir [4]. Ayrıca

malzemenin boyutlarına bağılı olarak ortaya çıkan plazmon ve polaritonlardan dolayı soğurulma veya yansımaya arttıran optik girişimlerin oluşumu mümkündür [5].

Lazerlerin soğurulması, malzeme içinde lazer ışık şiddetinin malzemenin soğurma katsayısı (α) ile belirlenen bir oranla ilerleme derinliğine bağılı olarak azalması ile gerçekleşir. Genelde α , dalgaboyu ve sıcaklığın bir fonksiyonudur, ancak klasik foton soğurulma modelinde sabit bir α için, şiddet (I) Beer-Lambert yasasına göre;

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (1.1)$$

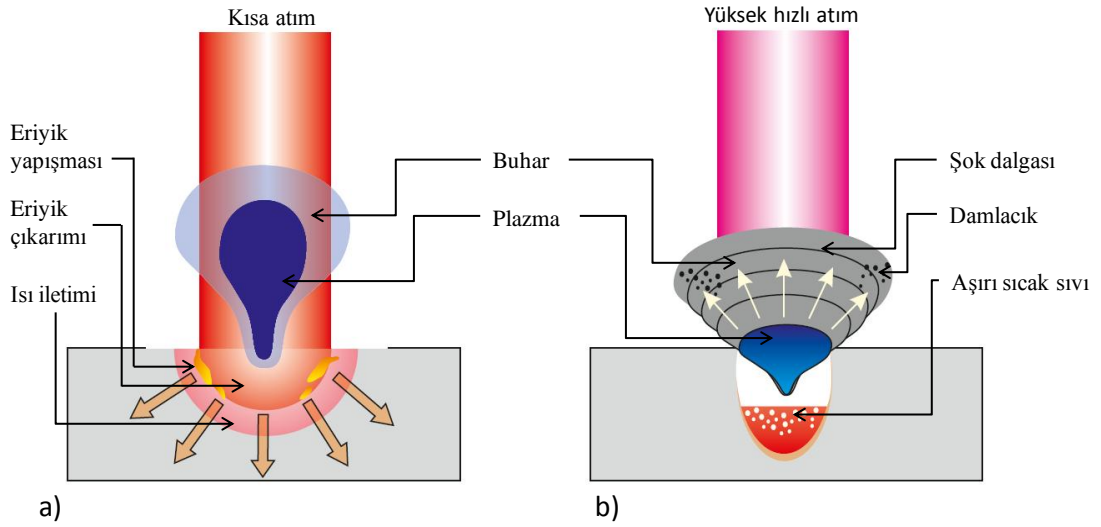
şeklinde derinlikle üstel olarak azalma gösterir [2]. Burada I_0 ; yansımadan meydana gelen kayıplar elendiğinde yüzeyin hemen altındaki şiddettir. Şiddet değerinin değişim derecesinin büyüklüğü hacimsel enerji birikim oranını ($\alpha I_0 e^{-\alpha z}$) verir. Burada $\delta=1/\alpha$ oranı optik nüfuz etme veya deri kalınlığı olarak tanımlanır. Bu değer, yüzeydeki ışık şiddetinin 1/e oranında düştüğü derinliktir ($e:\log$) [2]. Lazer-malzeme etkileşiminde ısı aktarımı malzeme yüzeyine yakın bölgelerde gerçekleşir. Malzemeye aktarılan toplam enerji ($\sim 0.1-10 \text{ J/cm}^2$) hacimsel yapının sıcaklığını değiştirmeye [6] yetersizken, malzeme yüzeyinde gerçekleşen ısınma ve soğuma oranları özellikle femtosaniye lazerlerde çok yüksek değerlere ($\sim 10^{12}-10^{18} \text{ K/s}$) ulaşır [2].

Tüm lazer ile malzeme işleme uygulamalarının ilk aşaması lazer ışımasının metal içindeki elektronlar ile birleşimini içerir [7]. Metal hedeflerde soğurma, hedefin deri kalınlığında bulunan elektronların “Ters Frenleme Işını” (Inverse Bremsstrahlung) yoluyla enerji kazanmaları ile gerçekleşir [8]. Daha sonra enerji, çarpışma yoluyla fononlara aktarılır. Uyarılmış elektronların enerjilerini fononlara aktarması ve ısısal olarak dengeye ulaşma (termalizasyon) süresi malzemeye ve malzemedeki mekanizmaya özeldir. Çoğu metal için dengeye ulaşma süresi $10^{-12}-10^{-10} \text{ s}$ iken metal olmayan malzemelerde bu süre 10^{-6} saniyelere kadar uzar [2]. Atımlı lazerler ile yapılan aşındırma işleminde kullanılan lazerin atım uzunluğuna bağılı olarak lazer demeti ile malzeme etkileşim mekanizması farklılaşmaktadır [9]. Mikro ve nanosaniye atım uzunluğundaki lazerler ile yapılan aşındırma işlemlerinde baskın olan süreç ısı iletimi, buharlaşma ve plazma oluşumudur (Şekil 1.1) [9]. Fotoisyal olarak adlandırılan bu mekanizmada, lazer atım enerjisi malzemenin yüzeyi

tarafından soğurulur ve ısı iletimi bir sıcaklık alanının oluşumuna neden olur. Ulaşılan sıcaklığa bağlı olarak malzeme erir, buharlaşır veya plazma durumuna geçer. Bu tür bir mekanizmada malzemenin erimesi sonucu, belirgin bir ısıdan etkilenmiş bölge (IEB), yüzey atıkları ve mekanik çatlaklar gibi hatalar oluşur [10].

Çok kısa piko ve femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazerler ile yapılan işlemlerde klasik lazer malzeme etkileşimi geçerliliğini kaybeder [9]. Çok kısa lazer atımlarının çok yüksek şiddetlerinden dolayı hedef malzemenin başlangıç fazından bağımsız olarak, serbest elektronlar, çoklu foton iyonizasyonu (foton soğurulması ile iyonlaşma) ve/veya tünel iyonizasyonu gibi güçlü elektrik alan iyonlaşması ile üretilir [11]. Elektronlar onlarca elektron volta kadar onlarca femtosaniye sürelerde uyarılabilirler ve geri kalan enerji pikosaniye mertebelerinde elektronlardan iyonlara aktarılır [11]. Bu nedenle, çok kısa atım süresine sahip lazerlerin enerjisi çoğunlukla foton-elektron etkileşiminden dolayı yüzeydeki küçük bir katmana depo edilir [12]. Femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazerlerin aşındırma derinliği 0.01-1 μm /atım aralığındadır [13]. Femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazerler ile yapılan işlemlerde ısı iletimi ve hidrodinamik hareket, atım genişliği süresince ihmal edilebilir. Düşük akılarda malzemenin aşındırması süblimleşme yolu ile gerçekleşir [10]. Böylece, ısısal zararlar (mikroçatlaklar) ve ısıdan etkilenmiş bölge büyük ölçüde azaltılır. Bu da femtosaniye lazerler ile hassas işlemler yapma imkânı vermektedir [11].

Nanosaniye uzunluktaki atım ile karşılaştırıldığında femtosaniye uzunluktaki atımın malzeme ile etkileşmesinde bazı farklılıklar ortaya çıkmaktadır (Şekil 1a-b). Çok kısa lazer atımlarının çok yüksek şiddetlerinden dolayı lineer olmayan çoklu-foton soğurmaları, soğurulmanın artmasına neden olur. Bundan başka, pikosaniye ve femtosaniye zaman ölçeğinde enerji, elektron gazından iyon sistemine anında aktarılamaz. Bu nedenle, pikosaniyenin altında atım süresine sahip lazer malzeme etkileşimlerinde hedefin elektronik ve iyonik dağılımları ısısal dengede değildirler. Çok kısa atımlarla gerçekleştirilen aşındırma işleminde aşırı basınç, yoğunluk ve sıcaklık oluşumu iyonize olmuş materyalin muazzam hızlara ulaşmasına neden olur. Kısa etkileşim süresinden dolayı malzeme sürekli olarak buharlaşamaz ve aşırı ısınmış sıvı durumuna geçer (Şekil 1.1b) [9].



Şekil 1.1. a) Nanosaniye ve b) femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazerlerin malzeme ile etkileşim süreçleri [9]

Genelde, femtosaniye lazerler ile metallerin etkileşiminde üç enerji transfer aşamasından bahsedilebilir. İlk aşamada, serbest elektronlar lazerden gelen foton enerjisini soğururlar. Bu aşama, elektronlar arasındaki ısısal denge eksikliği ile karakterize edilir. İkinci aşamada, elektronlar ısısal dengeye ulaşır ve durumun yoğunluğu Fermi dağılımı ile temsil edilir. Ancak, elektronlar ve örgüler hala iki farklı sıcaklıktadırlar. Son aşamada, elektronlar ve örgüler ısısal dengeye ulaşır ve ısısal iletim ile ısı, katı yapıya aktarılır. Femtosaniye lazerler ile metallerin etkileşiminde, elektronlar ile örgüler arasındaki denge durumunun sıcaklık dağılımı bir boyutta iki-sıcaklık (T_e , T_l) modeli ile tanımlanabilir [7,8],

$$\begin{aligned}
 C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial z} \left(k_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - g(T_e - T_l) + S(z, t) \\
 C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial z} \left(k_l \frac{\partial T_l}{\partial z} \right) + g(T_e - T_l)
 \end{aligned}
 \tag{1.2}$$

Burada C_e , k_e ve C_l , k_l sırasıyla elektron ve örgü kapasitesi ve ısısal iletkenliklerdir, ve lazer ısı kaynağı $S(z, t) = I(t)A \exp(-\alpha z)$ şiddeti ile karakterize edilir. Şiddet ifadesinde yer alan A yüzey soğurulması ve α soğurma katsayısıdır.

Femtosaniye lazerlerin malzeme ile etkileşimi iki farklı şiddet ($I > 10^{13}$ W/cm² ve $I < 10^{13}$ W/cm²) rejiminde incelenebilir. Şiddetin yüksek olduğu durumlarda ($I > 10^{13}$ W/cm²); malzemenin metalik veya dielektrik, geçirgen veya soğurgan olmasına

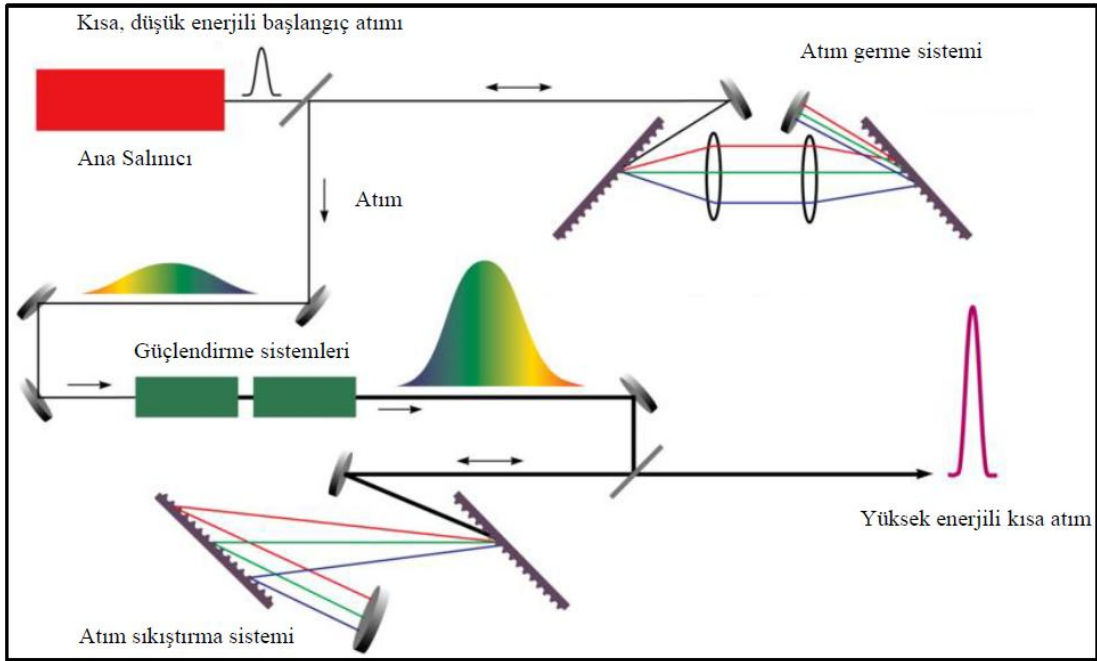
bakmaksızın çoklu-foton soğurması yoluyla yaklaşık 20 fs sürelerde tam iyonlaşma gerçekleşir. Dolayısıyla bu rejimde tüm hedeflerin davranışları niteliksel olarak benzerdir. Metalik hedeflerde iletim bandında deri kalınlığı (δ) boyunca bulunan veya dielektriklerde çoklu-foton iyonizasyonu ile oluşturulan serbest elektronlar Ters Frenleme Işını yolu ile fotonları soğurarak enerji kazanırlar. Bu elektronlar ya blastik hareket ile malzeme içine doğru balistik menzil (δ_b) dahilinde ilerlerler ya da fotoelektriksel olarak yüzeyden yayılırlar. Daha sonra hedefte kalan elektronlar Coulomb çarpışmaları ile soğuma gerçekleşmeden ısısal değişim derecesinin etkisi ile yayılabilirler. Bu şiddetlerde baskın aşındırma mekanizmasının elektrostatik olduğu düşünülmektedir. Yüksek şiddetli ışımalarda deri katmanı (skin layer) pozitif yüklü hale gelir ve malzemenin yüzeyine yakın bir bölgede fotoelektriksel yayılım ile elektron bulutu oluşur. Bu potansiyel fark bir hızlandırma potansiyelinin oluşumuna ve dolayısıyla iyonların hedeften çıkartılmasına neden olur [14].

1.2. Femtosaniye Lazerler ve Uygulamaları

1.2.1. Femtosaniye lazerlerdeki gelişmeler

Kuantum elektronığı ve lazer fiziğinin önemli uğraşlarından biri lazer atım sürelerinin kısaltılmasıdır. Çok kısa atım uzunluğuna sahip lazerler ile ancak nükleer patlamalarda ortaya çıkabilecek büyüklükte bir enerji konsantrasyonuna ulaşabilmektedirler [15]. Çok kısa lazer atımları, süreleri moleküllerin ısısal titreşim periyodu olan yaklaşık 10^{-12} s den kısa olan elektromanyetik ışımaya atımları olarak kabul edilir [16]. Pikosaniye atım uzunluğuna sahip lazerler 1960'lı yıllarda lazerin ilk icat edilmesinden hemen sonra kip kilitleme tekniği kullanılarak üretilmiştir [17]. Sonraki on yıl içinde pikosaniye üretim şeması üzerindeki iyileştirmeler ve geniş bir yayılım bandına sahip boya lazerlerinin kullanılması ile atım süreleri birkaç yüz femtosaniye sürelere kadar indirilmiştir [18]. Takip eden 80'li yıllarda benzer yöntemle atım süresi 10 femtosaniye'nin altına kadar indirilmiştir. Ancak femtosaniye lazerlerin uygulamaları “Kerr-Mercek Kip Kilitli” Ti:Safir lazerlerin [19] ve Chirped pulsed Amplification (CPA) [3] tekniğinin (Şekil 1.2) gelişimiyle başlamıştır. Çok kısa atım üretmek için gereken düzeneğin basite indirgenmesi, Ti:safir [20] katı hal lazerlerin büyük Kerr etkisi ve geniş bir yayılım bandına sahip olması sayesinde Ti:safir lazerler boya lazerlerin yerini almıştır. Son olarak, 1985

yılında Rocherster üniversitesinden Gerard Mourou tarafından geliştirilen CPA tekniğini tüm katı hal lazerlerde yüksek şiddetli çok kısa atımların üretimini mümkün kılmış, kararlılıkları, nispeten düşük maliyetleri ve basitlikleri nedeniyle eski sistemlerin yerini almışlardır [3]. CPA tekniği (Şekil 1.2); ana salınıcıdan femtosaniye sürelerde ve nanojoule enerjilerde üretilen atımların, güçlendirme sistemlerinde kullanılan optik aksama zarar vermeden enerjilerini milyonlarca kat arttırılabilmesi için, germe sistemlerinde (stretcher) süresinin uzatılması ve güçlendirme işleminden sonra germe sisteminin tersi ile atım süresinin eski haline getirilmesi prensibine dayanmaktadır.



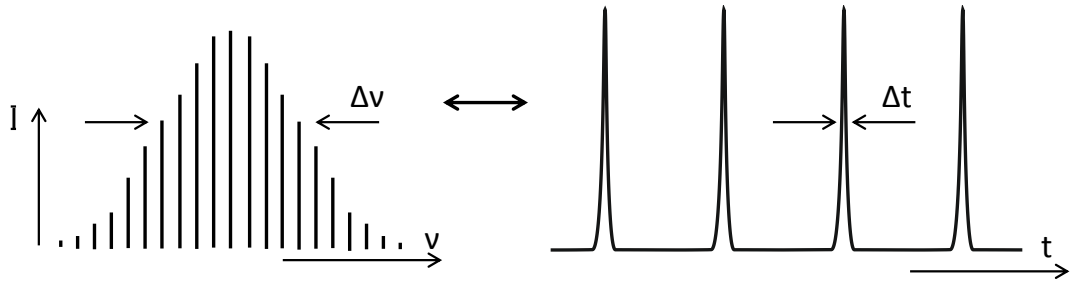
Şekil 1.2. Chirped Pulse Amplification tekniği prensibine ait şema

CPA tekniği ilk olarak yaygınlaşmaya başladığında germe ve sıkıştırma sistemleri kırınım ızgaraları kullanılarak oluşturulsa da günümüzde Chirped aynalar, fiber germe sistemleri, prizmalar ve grism (ızgara prizması) sıkıştırma sistemleri yaygınlaşmaya başlamıştır [16].

Günümüzde ticari olarak ve geliştirme laboratuvarlarında atım süreleri birkaç femtosaniyeden yüzlerce femtosaniye'ye, dalgaboyları UV bölgesinden NIR bölgesine, enerjileri nanojoule'den binlerce joule kadar değişen lazerler mevcuttur [16]. Amerika Lawrence Livermore Ulusal Laboratuvarında kurulan ultrakısa lazer sistemi 440 fs atım uzunluğunda ve 660 J atım enerjisinde çıkış vermekte olup tepe

gücü 1PW'ın üzerine çıkmaktadır. Lazer demetinin odaklanması ile $10^{21}\text{W}/\text{cm}^2$ şiddetlere ulaşılabilir. Bu gibi yüksek şiddette oluşan ışık basıncının 300 Gbar'a ulaştığı, bu değer de güneş içinde ortaya çıkan basınca yakın bir değer olduğu belirtilmektedir [15].

Bilimsel ve endüstriyel alanda geniş kullanım alanı bulan çok kısa atım uzunluğuna sahip lazerler, zaman ve frekans alanında (domain) sahip oldukları özelliklerden dolayı çok kısa atımlıdır. Zaman alanında çıkış; femtosaniye zaman ölçeğinde yüksek şiddetli atımlardan oluşmaktadır. Frekans alanında kip kilitleme ile üretilen atım zincirleri; geniş bir spektrum aralığına sahip, aralarında faz farkı olmayan eşit kiplerden oluşmaktadır (Şekil 1.3) [21].



Şekil 1.3. Kip-kilitli bir lazerin frekans ve zaman alanında çıkışı

Süperpozisyon ilkesi elektromanyetik dalgalara uygulandığında veya özellikleri ışığın şiddetine bağlı olmayan maddeler söz konusu olduğunda lineer optikten bahsedilebilir. Bu gibi düşük şiddetlerde ışık ile madde arasındaki ilişki kırılma indisi, soğurma, yansımaya katsayısı gibi parametreler ile karakterize edilebilir. Bu parametreler sadece ortamın doğasına bağlıdır. Bu durum; kW/cm^2 'den daha yüksek şiddetlere ulaşabilen lazerlerin üretimi ile değişmiştir. Bu gibi yüksek şiddetlerde maddelerin optik parametreleri, ışık şiddetinin bir fonksiyonu olarak değişmektedir [22]. Atım sürelerinin femtosaniyelere hatta attosaniyelere kadar kısılması lineer olmayan etkinin bir sonucudur. Bu etkilerden en çok bilineni ve kip kilitleme işlemine yarayan Kerr mercekleme etkisidir. Kerr mercekleme etkisi, çok kısa atımlar elde etmede büyük kolaylıklar sağlamıştır. 1990'lar da yapılan kavite dizaynlarında KLM (Kerr Mercekleme Etkili Kip Kilitleme) etkisi kendiliğinden başlayamıyordu, işlemin başlaması için aynaların hareket ettirilmesi veya titreştirilmesi gerekiyordu. İyi tasarlanmış bir kavite ile, kendiliğinden salınımına başlayabilen KLM Ti:safir lazerlerinin üretimi 1993'te gerçekleştirildi [23].

1.2.2. Femtosaniye uzunluğunda atım elde etmek için gereken şartlar

Heisenberg belirsizlik ilkesine göre atım süresi ile spektral bant genişliği arasındaki belirsizlik K sabiti kadardır. Burada K atımın şekline bağlı olan bir sabittir. Atım şekli Gauss formunda bir fonksiyonda çan eğrisi şeklinde tanımlanır. Gauss formunda bir fonksiyonun fourier dönüşümü yine Gauss formunda bir fonksiyondur. Bir atımın genel olarak zaman ve frekans fourier dönüşümü;

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (1.3)$$

$$E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt \quad (1.4)$$

ifadeleri ile verilir. Burada, E(t) ve E(ω) sırası ile bir atımın elektrik alanının zaman ve frekansa göre değişimini göstermektedir. Deneysel olarak yarı-maksimumda tam çizgi genişliği (YMTÇ) değerlerinin ölçümü daha kolaydır, spektral bant genişliği ve atım süresi arasındaki ilişki;

$$\Delta t \Delta \nu \geq K \quad (1.5)$$

ile verilir. Burada, Δν; YMTÇ'de ölçülen frekans bant genişliği $\omega = 2\pi \cdot \nu$ ve Δt atımın süresidir. Bu nedenle femtosaniye mertebelerinde bir atım elde edilmek isteniyorsa, spektral bant genişliği oldukça fazla olan bir kristal kullanmak gerekir. Bir atımın minimum süresini hesaplamak istersek; YMTÇ'de spektrumunu Δλ (nm), merkez dalgaboyunu λ₀ ve c (m/s) ışık hızı olmak üzere, bir atımın minimum süresi; $c = \lambda \nu$ ifadesinin türevi alınarak;

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (1.6)$$

$$0 = \Delta \lambda \cdot \nu + \Delta \nu \cdot \lambda \quad (1.7)$$

$$\Delta \nu = \Delta \lambda \cdot \nu / \lambda \quad (1.8)$$

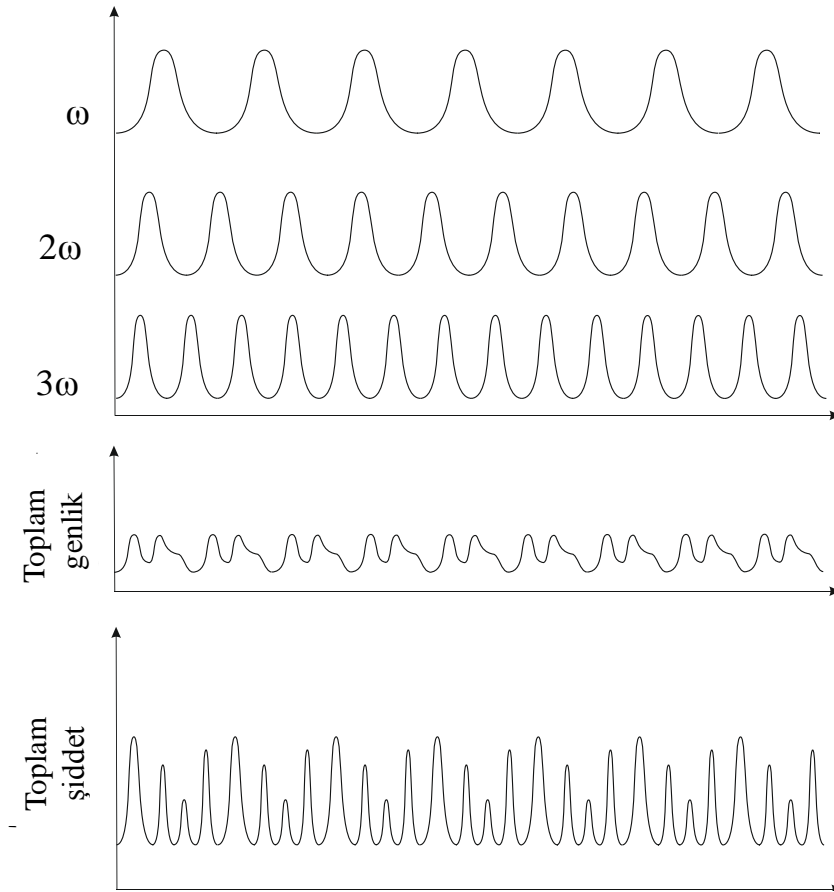
elde edilir, bu sonuç Eşitlik (1.5)'te değerlendirildiğinde;

$$\Delta t \geq K \cdot \lambda^2 / \Delta \lambda \cdot c \quad (1.9)$$

bulunur. Femtosaniye mertebelerinde atım üretmek için gerekli ikinci koşul, kavite içinde salınım yapan kipleri aynı fazda salınıma başlatmaktır. Farklı frekanslarda salınım yapan dalgaların aralarında sıfır faz farkı olacak şekilde salınıma başlatılması Kip-kilitleme tekniği ile gerçekleştirilmektedir. Bir lazer kavitesi içindeki boyuna kiplerin aralığı;

$$\Delta\nu=c/2\eta d \quad (1.10)$$

ile elde edilir [24]. Burada; c/η ışığın ortam içindeki hızı, d kavite aynaları arası mesafedir. Eğer kazanç ortamının bant genişliği kipler arası mesafeden geniş olursa birden fazla boyuna kip, kavite içinde eş zamanlı olarak salınım yapabilir. Şekil 1.4'ten görüldüğü gibi kavite içinde tüm bu kipler birbirinden bağımsız olarak salınım yapar [24].



Şekil 1.4. Farklı frekans ve fazlarda 3 dalganın genliklerinin ve şiddetlerinin toplamı

Böyle bir sistem için n tane kipiñ genliği $E(t)$;

$$E(t) = E_n e^{i(\omega_n t + \phi_n)} \quad (1.11)$$

ile ifade edilir. Burada; ω_n frekans, ϕ_n kiplerin fazını ifade etmektedir.

Aynı anda eşit genlikte N tane kipiñ salındığını varsayalım. Bu durumda birleşik genlik;

$$E(t) = E_0 \sum_{n=0}^{N-1} e^{i(\omega_n t + \phi_n)} \quad (1.12)$$

ile ifade edilir. Bu durumda kipler arasındaki açısal frekans;

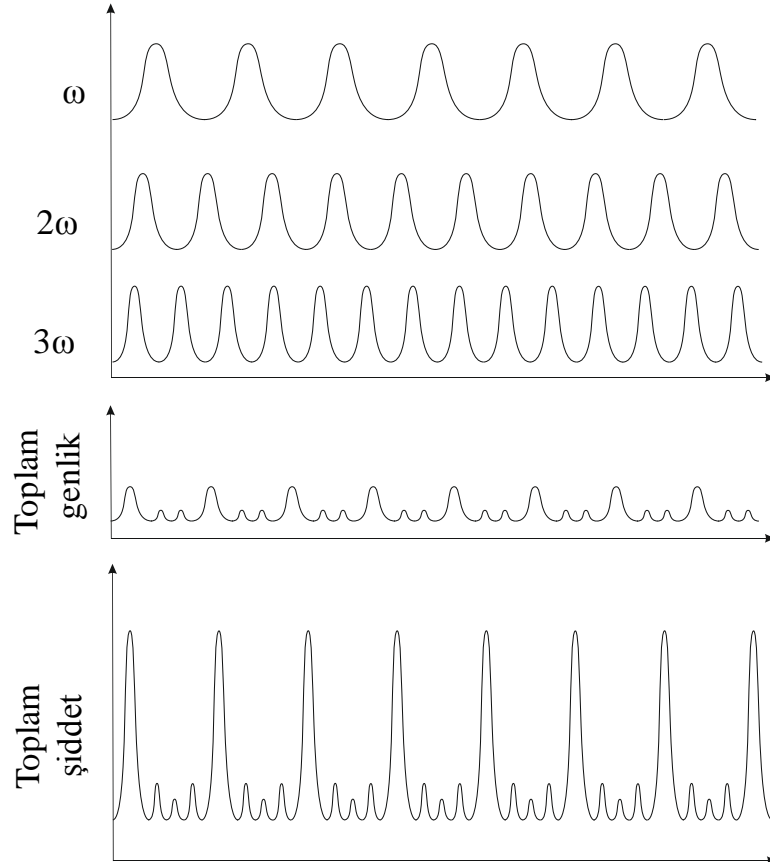
$$\omega_{n+1} - \omega_n = \Delta\omega = 2\pi\Delta\nu = \frac{\pi c}{\eta d} \quad (1.13)$$

ile ifade edilir. Tüm kipler rastgele salındığı için toplam şiddet toplam genliğin karesi ile;

$$I(t) = |E(t)|^2 = E_0^2 = \sum_{n=0}^{N-1} e^{i(\omega_n t + \phi_n)} e^{-i(\omega_n t + \phi_n)} = N E_0^2 \quad (1.14)$$

şeklinde ifade edilir. Böylece şiddet her bir kipiñ kendi şiddetinin N katı kadar olur.

Kavite içindeki boyuna kipler aynı anda aralarında sıfır faz farkı olacak şekilde salınım yaptığı durum Şekil 1.5’de görülmektedir.



Şekil 1.5. Aralarında sıfır faz farkı olacak şekilde salınma başlatılmış kipler

Bu etki $\phi_n = \phi_0$ ile ifade edilebilir. Tüm n'ler için birleştirilmiş elektrik alan genliği;

$$E(t) = E_0 \sum_{n=0}^{N-1} e^{i(\omega_n t + \phi_0)} = E_0 e^{i\phi_0} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i\omega_n t} \quad (1.15)$$

ile verilir. Burada; $\omega_n = \omega_{N-1} - n\Delta\omega$ olmak üzere;

$$E(t) = E_0 e^{i\phi_0} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i(\omega_{N-1} - n\Delta\omega)t} \quad (1.16)$$

elde edilir ve seriye açılırsa;

$$E(t) = E_0 e^{i(\phi_0 + \omega_{N-1}t)} [1 + e^{-i\Delta\omega t} + e^{-2i\Delta\omega t} \dots + e^{-i(N-1)\Delta\omega t}] \quad (1.17)$$

bulunur. Köşeli parantez içindeki eşitliğin sonlu bir değeri vardır, bu değer yerine yazılarak toplam şiddet;

$$I(t) = E_0^2 \left| \left[\frac{1 - e^{-iN\Delta\omega t}}{1 - e^{-i\Delta\omega t}} \right] \right|^2 = E_0^2 \frac{\sin^2(N\Delta\omega t / 2)}{\sin^2(\Delta\omega t / 2)} \quad (1.18)$$

şeklinde elde edilir. Eşitlik (1.18), t değeri ile değişir ama maksimum değerlerini π 'nin tam katlarında alır. t için çözüm yapılıp ve iki maksimum arasındaki fark bulunduğunda Δt aralıklı atımlar;

$$\Delta t_{sep} = t_{n+1} - t_n = \frac{2(n+1)\pi}{\Delta\omega} - \frac{2n\pi}{\Delta\omega} = \frac{2\pi}{\Delta\omega} = \frac{2\pi d}{c} \quad (1.19)$$

şeklinde elde edilir. Eşitlik (1.18)'de verilen $I(t)$ maksimum değerini 0, π ve π 'nin tam katlarında almaktadır. En basit durum olan 0 için limit alınır;

$$I(t) = \lim_{\Delta\omega/2 \rightarrow 0} E_0^2 \frac{\sin^2(N\Delta\omega t / 2)}{\sin^2(\Delta\omega t / 2)} = \lim_{\Delta\omega/2 \rightarrow 0} E_0^2 \frac{(\Delta\omega t / 2)^2}{(\Delta\omega t / 2)^2} = E_0^2 N^2 \quad (1.20)$$

Aralarında sıfır faz farkı olacak şekilde salınma başlatılan N tane kipin toplam şiddeti Eşitlik (1.20)'de olduğu gibi elde edilir. Son durumda görüldüğü gibi kipler aynı fazda olduğu durumda toplam şiddet bir kipi şiddetinin N^2 katı kadardır. Ayrıca kiplerin aynı fazda başlatılması atım süresinin N kat kısılmasına neden olmaktadır (Eşitlik 1.21).

$$\Delta\nu \cdot \Delta t_p \cdot N \geq K \quad \Delta t_p = \frac{1}{\Delta\nu \cdot N} \quad (1.21)$$

Eşitlik (1.21)'de $\Delta\nu \cdot N$ kazanç bant genişliğine karşılık gelmektedir. Tüm koşulları sağlayan üstün özelliklere sahip kristal, erimiş Al_2O_3 içine Ti_2O_3 atomlarının katkılı olduğu bir kristaldir. Ti^{3+} aktif elementinin titreşim ve elektronik enerji seviyeleri arasındaki güçlü eşleşme sebebiyle bu aktif ortam titreşimli bir yapıdadır. $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ kristalinin bu titreşimli doğasının sonucu olarak soğurma ve yayılım bantları oldukça geniştir.

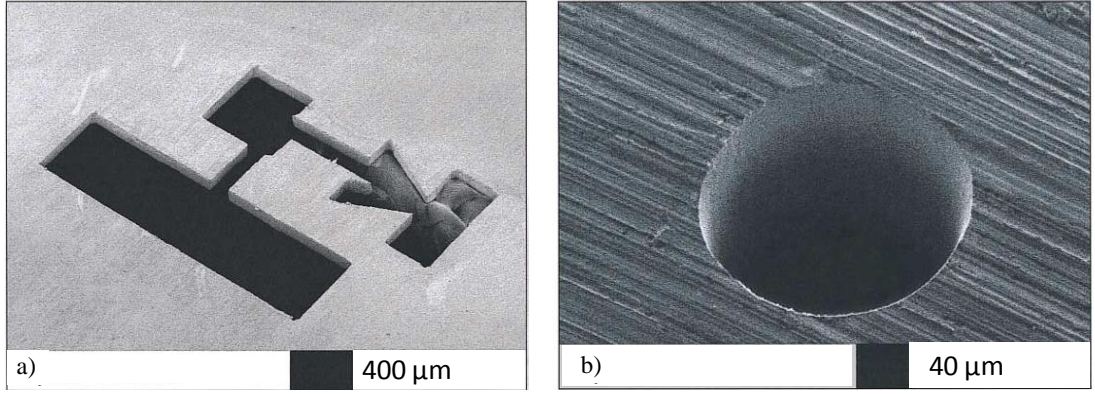
1.2.3. Femtosaniye Lazer ile mikro-işleme ve yüzey modifikasyonu

Femtosaniye lazer ile mikro-işleme; malzeme yüzeyinde veya katı yapıda mikrometre mertebelerinde yapıların oluşturulması ile gerçekleştirilen bir işlemdir [25]. Mikro-işlemede en çok kullanılan lazer sistemleri Ti:safir lazerleridir. Son

yıllarda yapılan çalışmalar ile femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazerler kullanılarak gerçekleştirilen mikro-işleme; lazer dalgaboyuna göre soğurgan ve geçirgen tüm malzemelere genişletilmiştir [26].

Lazer ile mikro işleme doğrudan yazma avantajı sayesinde pahalı litografik adımların kullanım gerekliliğini ortadan kaldıran bir yöntemdir. Lazer dalgaboyu ve akısının doğru seçilmesi ile neredeyse tüm malzemeler lazerlerle işlenebilmektedir. Diğer aşındırma yöntemlerine göre lazer ile 3 boyutlu malzeme üretimi gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda, çok kısa atım uzunluğuna sahip femtosaniye lazerlerin gelişimi ile lazer ile mikro işlemeye olan ilgi daha da artmıştır. Femtosaniye lazerlerin atım uzunluklarının malzemenin ısısal dengeye gelme süresinden kısa olması bu lazerler ile yapılan uygulamalarda daha küçük ısısal yayılma derinliği, tekrar edilebilirliği, yüksek hassasiyet, ve minimum zarar ile işlem yapılmasına imkan vermektedir [1, 27]. Çok kısa atım süreli lazerler atım sürelerinde dolayı malzemenin çok ince bir tabakası ile etkileşime girerler, bu nedenle kalın malzemelerde verimli bir aşındırma işleminin yapılabilmesi için yüksek tekrarlama oranına ve ortalama güce sahip lazerlerin kullanılması gereklidir [28]. Ayrıca, femtosaniye lazerler kısa atım sürelerinden dolayı nanosaniye lazerlerin aksine oluşan plazma ile etkileşime geçmez ve gelen lazer enerjisinin tamamı malzemeye aktarılır [1].

Soğurgan malzemeler ile yapılan mikro delme, yüzey işleme, yüzey hatalarının kaldırılması ve fotolitografik maske tamiri [25] gibi uygulamaları içermektedir (Şekil 1.6). Geçirgen malzemelerde gerçekleştirilen uygulamalar genelde hacimsel (bulk) yapılarda kırılma indisinin değiştirilmesi ile optik dalga kılavuzlarının ve dalga kılavuzu temelli fotonik aletlerin üretimini içerir [29,30]. Ayrıca geçirgen malzemelerin işlenmesi, mikro-akışkan kanallarının üretimi için avantaj sağlar [31,32].



Şekil 1.6. Femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazer ile a) alüminyum, b) çelik üzerinde oluşturulmuş mikro-yapılar [33]

Lazer aşındırma yönteminin kullanıldığı diğer bir önemli uygulama da malzemelerin yüzeylerinde oluşturulan mikro ve nanoyapılar ile fonksiyonel yüzeylerin elde edilmesidir. Fonksiyonel mikro ve nanoyapılar fotovoltaik, ışık yayan diyot, biyomedikal ve diğer optik cihazların üretiminde kritik rol oynamaktadır. Mikro ve/veya nanoyapılar; fotolitografi, elektron-demeti litografisi ve iyon demeti kullanımı gibi birçok farklı yöntem kullanılarak üretilebilmektedir. Ancak, bu işlemler oldukça karmaşık, yüksek maliyetli ve zaman isteyen yöntemlerdir. Son yıllarda, ilk olarak Birnbaum tarafından gözlemlenen fizik, kimya ve malzeme bilimi alanlarında oldukça geniş uygulama alanı bulan “lazer kaynaklı periyodik yüzey yapıları” (LKPY) üzerine yoğun çalışmalar gerçekleştirilmiştir [34]. Atımlı lazerler ile gerçekleştirilen bu çalışmaların ana hedefi malzemelerin mekanik, kimyasal ve hatta biyolojik özelliklerini kontrol etmek ve geliştirmektir [35]. Lazer kaynaklı periyodik yüzey yapıları metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere birçok farklı malzemede, 0.193 – 10.6 µm dalgaboyu aralığında ışımaya veren ve mikro- ile femto saniye atım uzunluğu aralığında birçok farklı lazer ile gözlenmiştir [36].

Lazer ışınması sebebiyle oluşan periyodik yüzey yapılarının oluşumunun çoğunlukla gelen lazer ışınması ile yüzeyden saçılan dalgaların veya uyarılmış yüzey dalgalarının girişiminden kaynaklandığı öne sürülmektedir [37]. Yüzey işleme çok kısa atım uzunluğuna sahip lazer ile gerçekleştirildiğinde, oluşan yapılar arası mesafe kullanılan lazer dalgaboyunun altına inmektedir ve oluşan yapılar ince dalgacıklar olarak adlandırılmaktadır. Bu noktada oluşan yapılar sadece girişim mekanizması ile açıklanamamaktadır [37].

Biyomedikal ve doku mühendisliği alanlarında hücreler ile biyomalzemeler arasındaki etkileşim çok büyük önem taşımaktadır. Malzemelerin yüzeylerinin kimyasal ve topografik yapısını değiştirerek hücrelerin davranışlarını kontrol etmek veya yönlendirmek için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir [38]. Uygulamaya bağlı olarak bir hücrenin belirli bir şekilde hücresel davranışını etkileyebilir biyomalzemeler üretmek bu çalışmaların hedefini oluşturmaktadır. Özellikle, implant yüzeyinde yara oluşumuna neden olan ve implant yüzeyine sinir hücreleri gibi hücrelerden daha hızlı bağlanan ve çoğalan fibroblast hücrelerin engellenmesi en önemli amaçlarından biridir [38]. Hücresel tutunmayı kontrol edebilmenin olası bir yaklaşımı hücrelerin doğal ortamı taklit edilerek fonksiyonel biyo-malzeme yüzeylerinin üretimidir. [38].

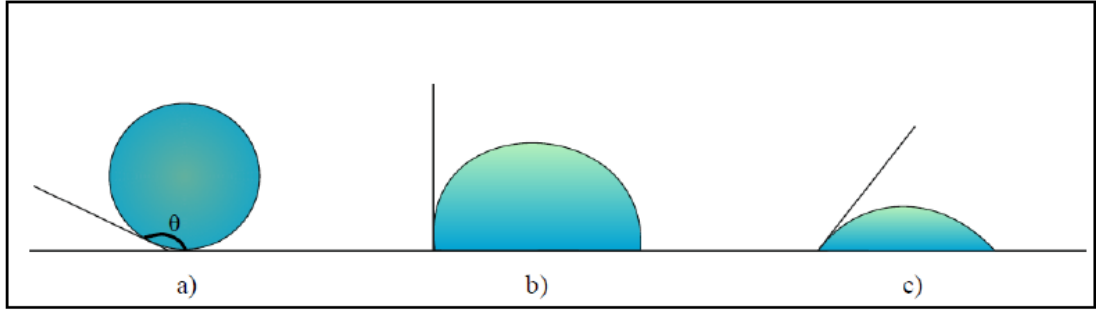
Biyomedikal uygulamalara ek olarak metalik yüzeylerde meydana getirilen mikro ve/veya nanoyapıların yüzeylerin su tutmazlık (hidrofobiklik) özeliği üzerinde etkin olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, son yıllarda malzeme yüzeylerinin işlenmesi endüstri ve akademi topluluklarının büyük ilgisini çekmiştir [39]. Su tutmaz özellik malzeme biliminde “Lotus Etkisi” ile açıklanır. Lotus etkisi Nilüfer çiçeğinde gözlenen kendi kendini temizleme özelliğidir. Nilüfer yaprağının mikroskobik yapısı ve yüzey kimyası yaprağın asla ıslanmadığını gösterir. Şekil 1.7’de Nilüfer yaprağının üzerinde duran bir su damlasının şekli ve kendi kendini temizleme özelliği gösterilmiştir. Su tutmaz yüzeyler mikro-akışkan, chip cihazları ve otomotiv sektöründeki potansiyel uygulamaları nedeniyle çok ilgi görmektedir [40].



Şekil 1.7. Nilüfer çiçeğinin su tutmaz yapısı

Bir yüzeyin ıslanabilirliği genelde yüzeye damlatılan bir su damlasını yüzey ile yaptığı açı olan temas açısı ile belirlenir. Şekil 1.8a’da damlanın yüzey ile yaptığı açı çok yüksek olduğundan yüzey ıslanmayıp su tutmaz özellik göstermektedir. Şekil

1.8b’de ise damlanın yüzey ile yaptığı açı daha dardır ve yüzey kısmen ıslanır. Şekil 1.8c’de ise damlanın yüzey ile yaptığı açı çok düşük olup yüzey tamamen ıslanmaktadır. Temas açısı <90 olan yüzeyler su tutan (hidrofilik) yüzeyler olarak adlandırılır. Temas açısı >90 olduğunda yüzey su tutmaz, >150 olduğunda ise süper su tutmaz yüzey olarak adlandırılır [40].



Şekil 1.8. Yüzeylerin özeliğine bağlı olarak gösterdikleri a) süper su tutmaz, b) su tutmaz ve c) su tutan davranışlarının gösterimi

Su tutmazlık katı yüzeylerin en önemli özelliklerinden biridir. Son zamanlarda temas açısı 150° üstünde olan süper su tutmaz yüzeyler endüstri ve biyolojik uygulamalarda ilgi çekmeye başlamıştır [41]. Su tutmaz yüzeyler elde etmek için bugüne kadar litografik şekillendirme, plazma ile aşındırma, fonksiyonel parçacıklar ve nano-kristallerin büyütülmesi gibi birçok yöntem denenmiştir [41]. Lazer ile yüzey işleme su tutmaz yüzeyler elde etme çalışmalarında gelecek vadeden bir teknik olarak ortaya çıkmıştır [41]. Temas olmadan işlem yapabilmesi, hızlı ve kısa zamanlarda işlemi tamamlayabilmesi, çevreye uyumlu ve yüzeyler üzerine yapılan mikroyapıları maksimum düzeyde kontrol edebilmesi bu işlemi endüstri için çok çekici bir hale getirmiştir [41].

Römer ve diğerleri yaptığı çalışma ile, çelik üzerinde lazer atımları ile oluşturulan dalgalı yapılar ile su tutmaz yüzeyler elde edebilmişlerdir, ayrıca yüzeyler üzerindeki bu dalgalı yapıların kontrolü ile su tutmazlığın kontrol altına alınabileceğini ifade etmişlerdir [42]. Schulz alüminyum malzemelerde lazer ile elde ettiği yapılar üzerine amorf karbon kaplamalar ekleyerek 150° ’den fazla temas açısına sahip yüzeyler elde etmiştir [43].

Luo tarafından yapılan çalışmada; 248 nm excimer lazer kullanılarak 130° temas açısına sahip çelik yüzeyler, yüzeyin kimyasal yapısı bozulmadan elde edilmiştir [41]. Yapılan çalışmada çelik yüzeyler çizgisel yarıklar halinde işlenmiştir ve yarıklar derinliği 5µm ulaştırıldığında su tutmaz yüzeylerin elde edilebileceği ve yarıklar arası mesafenin optimizasyonu ile su tutmazlık düzeyinin arttırılabileceği sonucuna varmışlardır [41].

Günümüzde, yüksek frekans ve atım başına enerjiye sahip femtosaniye lazerlerin bütünleştirilmiş yapıya ulaşması ile araştırmalarda sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Femtosaniye lazerler kısa atım sürelerinden dolayı malzemeye çok kısa (10^{-15} s) sürelerde çok küçük alanlara yüksek şiddetli enerji aktarımını gerçekleştirebilmektedirler. Femtosaniye lazerler çok geniş bir spektrumda farklı malzemeye yüzeyde herhangi bir ısısal zarar yaratmadan uygulanabilmekte ve atım başına ~ 20 nm derinlikte yapılar elde edilebilmektedir [36]. Lazer akısında yapılan değişimler ile temas açısı 166°'ye kadar arttırılabilmektedir [44].

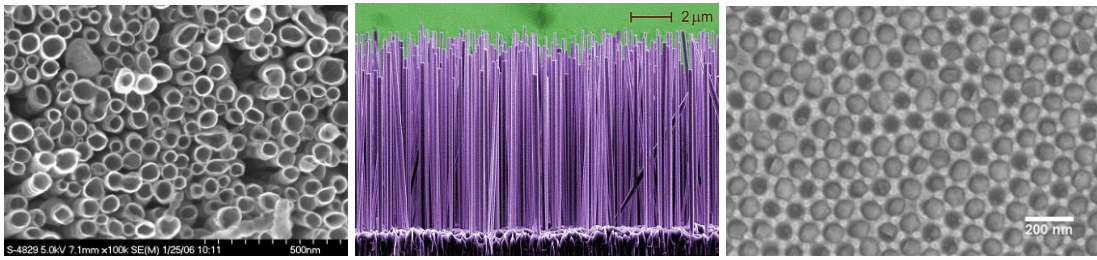
1.3. Fonksiyonel Nano Yapılar, Nanoparçacıklar ve Üretim Metotları

Son on yılda, modern araştırmaların yeni yönü nanoölçek bilimi ve teknolojisi olarak belirlenmiştir [45]. Bu yeni yönelim yapay yapıların üretimi, karakterizasyonu ve büyütülmesidir. Bu yöndeki araştırmalar geliştirilen ölçüm cihazlarının, malzemenin özelliklerini atomik düzeylerde incelemeye olanak sağlaması ile başlamıştır. Nano-boyuttaki araştırmalar ile malzemelerin var olan veya daha önce ortaya çıkmamış özellikleri ortaya çıkarılmaya çalışılır. Malzemelere ait bu özellikler;

- Dayanıklılık
- Elektriksel ve ısısal iletkenlikler
- Optiksel özellikler
- Esneklik
- Aşınma direnci

gibi özelliklerdir. Yeni üretimi yapılmaya çalışılan küçük ve hızlı cihazlar; ısı transferi, güçsüz, başarısız cihazlar gibi birçok problemi beraberinde getirir. Eğer küçültme işlemi konusunda daha fazla ısrar edilirse, silikon teknolojisindeki ısısal sorunlar çözülemeyecek boyutlara ulaşacaktır. Ek olarak, çok küçük cihazların

özellikleri kuantum mekaniksel etkilerden dolayı çok fazla değişecektir. Çoğu durumda bu etkiler elektronik cihazların temelini oluşturan klasik kuralları yıkmaktadır. Bu nedenlerle alternatif malzemeler ve yaklaşımlar kuantum mekaniksel kurallar ile yeni çıkacak olan elektronik cihazlarda keşfedilmektedir. Nanoölçek düzeyindeki malzemelerin üretimini kontrol etmek için ortaya çıkan yöntemler, bu amaca yönelik yeni araç, alet ve terimlerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Nanotüpler, nanoteller, kuantum noktaları bu amaca yönelik çalışmalar sonucu ortaya çıkmış teknik terimlerdir (Şekil 1.9).

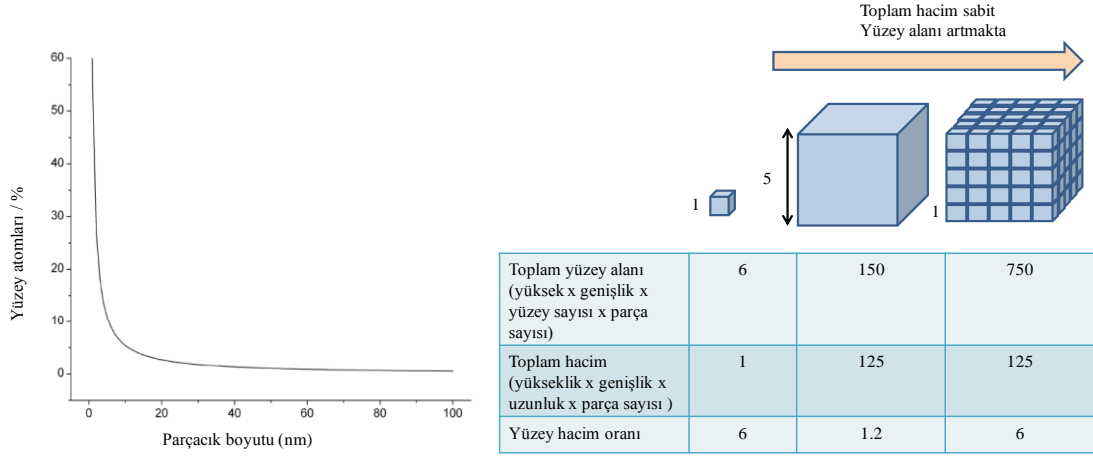


Şekil 1.9. Nanoteknolojideki gelişmeler sonucu ortaya çıkmış nanotüp, nanotel ve kuantum noktaları

Nanoölçek malzemeler atomik veya moleküler sistemler ile makroskobik katılar arasında davranış gösterirler. Örnek olarak, birkaç atomdan oluşan inorganik kristaller düşünülebilir. Bu kristallerin özellikleri tek bir atomdan ve hacimsel yapıdan farklıdır. Bu tür kristallerde, kristalin yüzeyindeki atom sayısının toplam atom sayısına oranı oldukça fazladır. Bu oranın kristalin tüm özellikleri üzerinde büyük etkisi vardır. Özellikle, kataliz malzemelerde yüzey alanının önemi çok fazla olduğu için, malzemenin kimyasal reaksiyonlara uygunluğu artabilir ve malzeme daha düşük sıcaklıkta eriyebilir.

Nanometre boyutlarındaki malzemelerin fiziksel, optik, elektronik veya kimyasal özelliklerinin değişim nedenleri konusunda birçok farklı olgunun önemli rol oynamasından dolayı bir genelleme yapılamaz. Ancak, yinede nanoölçekli malzemelerin özellikleri incelendiğinde bir ortak payda çıkartılabilir. Geleneksel olarak hacimsel bir kristalde malzemenin özellikleri malzemenin boyutundan bağımsız olup, kimyasal kompozisyonuna bağlılık gösterir. Hacimsel yapıda malzemenin atomlarının çoğu yapı içinde yer aldığı için malzemenin özellikleri üzerindeki etkileri yüzeyde yer alan atomların etkilerinden fazla olur [46]. Malzeme nanoboyutlara indirildiğinde, parçacığın küçük boyutları kristalin özelliklerini

değiştirmeye başlar. Parçacığın yüzey alanı artarak, yüzey enerjisinin toplam enerjiye katkısı artar, bu da hacimsel yapı içindeki atomların malzeme üzerindeki etkisini azaltır [46]. Malzeme boyutuna bağlı olarak yüzey atomlarının değişim grafiği Şekil 1.10'da görülmektedir.



Şekil 1.10. Sabit hacimde parçacıkların boyutlarının yüzey alanı değişimine etkisi [46]

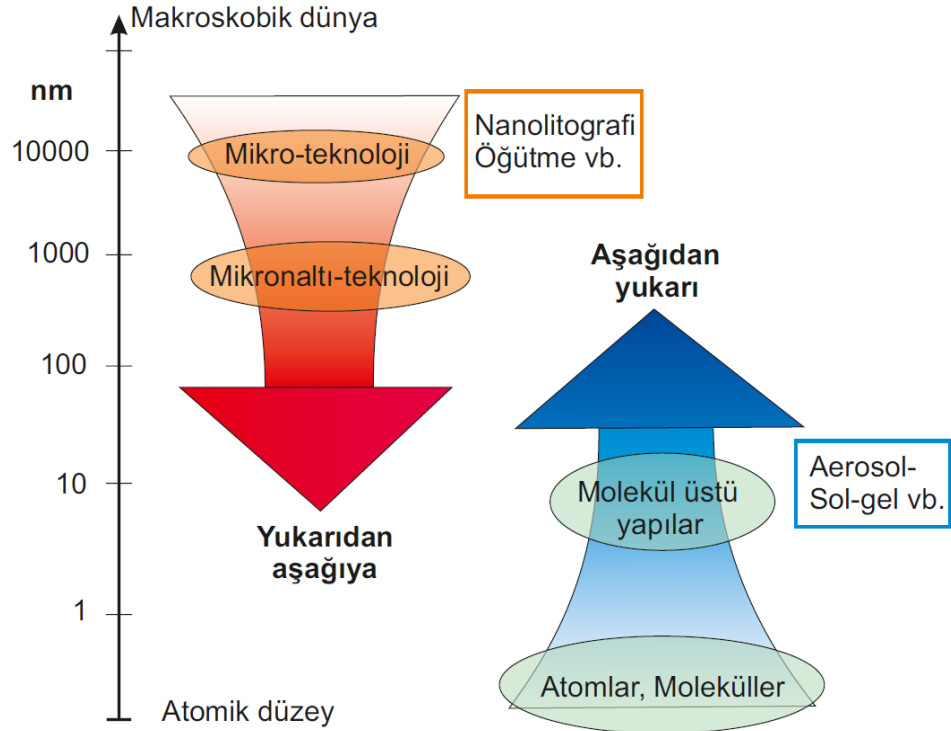
Nanoteknoloji alanında kullanım alanı bulan en önemli yapılardan biride nanoparçacıklardır. Nanoparçacıklar 3 boyutu da 100 nm'nin altında olan bir atom veya molekülün boyutundan büyük ancak katı malzemeden küçük yapılardır ve katı malzemeler ile moleküler ve/veya atomik yapıdaki malzemeler arasında köprü niteliği taşımaktadır [47]. Bu nedenle, ne mutlak kuantum kimyası ne de klasik fizik yasalarına uygun davranış gösterirler. Boyuta bağlı özellikler yarıiletken nanoparçacıklarda kuantum kısıtlaması, bazı metal nanoparçacıklarda yüzey plazmon rezonansı ve manyetik malzemelerde süpermanyetizma olarak gözlenir [48].

İnsanlar tarafından üretilen ilk nanometal içeren yapılar yüzyıllar önce yapılmıştır. Belki de bilinen ilk nesne 5. yy Roma dönemine ait Lycurgus kadehidir. Bu kadeh altın ve gümüş nanoparçacıklar içermektedir. Gönderilen ışığın nanoparçacıklardan yansıma veya geçmesine bağlı olarak kadehin rengi değişim göstermektedir. Maya dönemine ait olan mavi renklendirici boyalar 11. yy'da bulunmuştur. Chichen Itza harabelerinin sahip oldukları renkler yapılarındaki nanoölçekteki demir ve krom parçacıklardan kaynaklanmaktadır [49]. Ortaçağda altın koloidler birçok hastalık için şifalı özelliklerinin var olduğu inancıyla tıpta kullanılmıştır [49]. Bunlara ek olarak seramik ve camların renklendirilmesinde nano yapılar çok kez kullanılmıştır.

Nanoparçacıklar konusunda yapılan ilk bilimsel açıklama Michael Faraday tarafından 1857 yılında gerçekleştirilmiştir. Faraday altın koloidlerin optik özelliklerinin hacimsel yapıda farklı olduğunu keşfetmiştir. Kuantum boyut etkisinin raporlandığı bu çalışmalar ve nanobiliminin doğuşu olarak kabul edilebilir [50].

1.3.1. Kimyasal ve mekanik yöntemlerle nanoparçacık üretimi

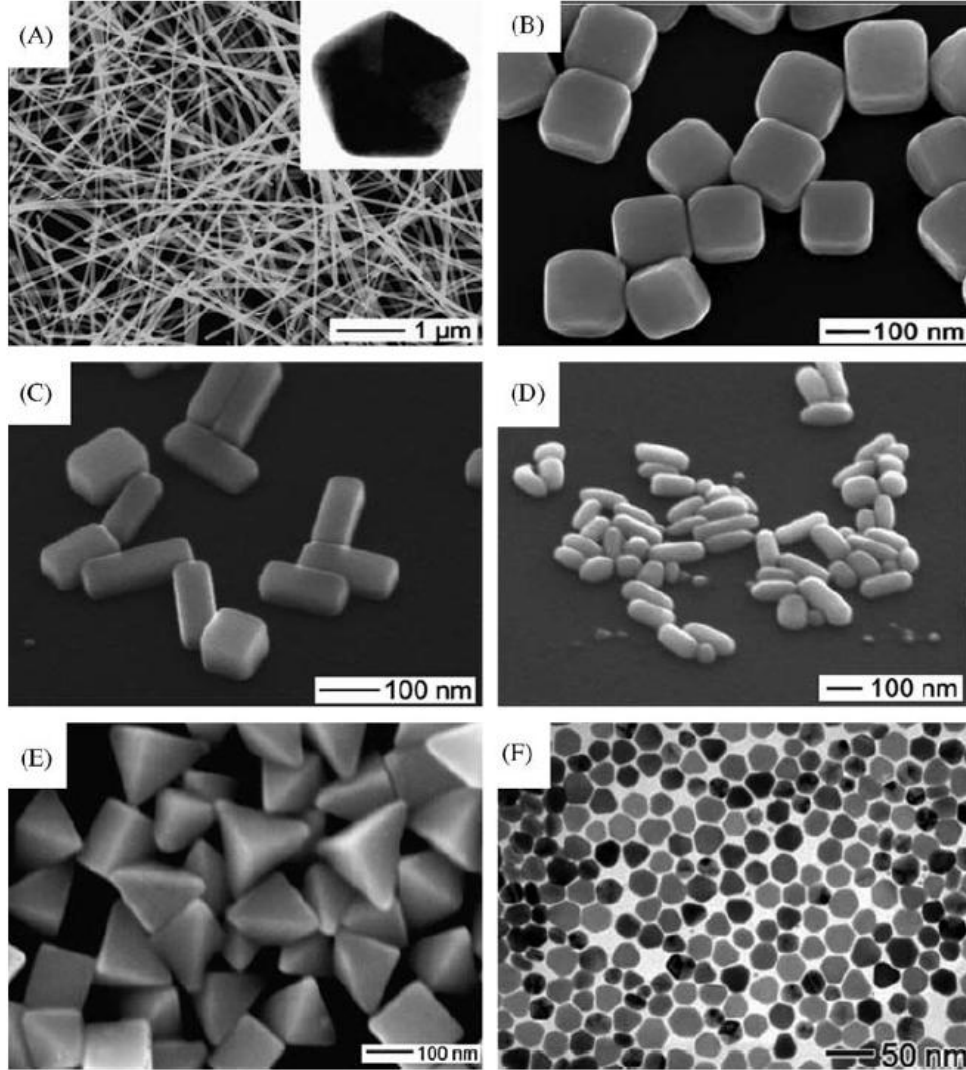
Genel anlamda metalik nanoparçacıkların üretiminde kullanılan aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı olmak üzere iki metot vardır (Şekil 1.11). Aşağıdan yukarıya metodu atomların veya atom gruplarının bir araya getirilerek istenilen boyutta nanoyapıların elde edildiği bir yöntemdir [51].



Şekil 1.11. Yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı yöntemlerinin şematik gösterimi [52]

Aşağıdan yukarı yöntemi, templating, kimyasal, elektrokimyasal, sonokimyasal ve fotokimyasal azaltma tekniklerinin kullanıldığı bir yöntemdir [53]. Aşağıdan yukarı yönteminde parçacıklar, nanoölçek boyutlarına ulaşıldığında büyümeyi durdurmak için bir etken madde kullanılmasıyla elde edilir. Bu teknikte çözelti dışında toplanmayı ve çökelmeyi önlemek için yüzey aktif madde veya polimer gibi örtü malzemeleri kullanılır. Üretim tekniği, zaman ve kullanılan yüzey aktif maddelerin

seçimi üretimi yapılan nanoparçacıkların boyut ve şeklini belirler. Birçok farklı teknik ve yüzey aktif madde kullanımı ile altın, gümüş ve diğer metalik malzemelerden küre, çubuk, küp, disk, tel, tüp, üçgen prizma ve tetrahedral nanoyapıların üretimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.12). Bu teknikler kullanılarak elde edilen nanoparçacıkların miktarı çok fazla olmamakla birlikte boyutları her üretimde az miktarda farklılaşma gösterebilmektedir [53].



Şekil 1.12. Farklı geometrilere üretilmiş gümüş nanoyapılar [54]

Yukarıdan aşağı metodu hacimsel yapıdaki bir malzemenin modifiye edilerek istenilen boyutlara düşürülmesi ile gerçekleştirilen fiziksel bir yöntemdir. Kesme, öğütme, asitle dağlama, buharlaştırma, fotolitografi, elektron demet litografisi ve lazer aşındırma en genel üretim teknikleridir [53]. Yukarıdan aşağı metodu ile üretilen nanoyapıların boyutları 10-100 nm aralığındadır.

1.3.2. Lazer ile nanoparçacık üretimi

Yukarıdan aşağı yöntemlerinden biri olan lazer aşındırma ile metal hedeften nanoparçacık üretimi gaz veya sıvı ortamında gerçekleştirilerek sırasıyla nano tozlar veya kolloidal çözelti olarak nanoparçacık elde etme olanağı vermektedir. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında lazer ile nanoparçacık üretimi basit ve hızlı bir yöntemdir. Lazer ile nanoparçacık üretiminde uzun reaksiyon sürelerine, yüksek sıcaklıklara veya çok adımlı kimyasal süreçlere ihtiyaç duyulmamaktadır. Basitliğinin aksine bu yöntem ile metallere yarıiletkenlere ve polimerlere kadar her türlü malzemeden üretim yapılabilmektedir. Lazer ile nanoparçacık üretiminde kimyasal süreçlerde kullanılan toksin ve zararlı madde kullanımına ihtiyaç olmadığından çevreye zarar vermeyen bir yöntemdir [10]. Üretimde toksin malzemelerin kullanılmaması üretilen nanoparçacıkların biyolojik uygulamalarında da kullanılmasına imkân vermektedir [10, 55].

Üretilen nanoparçacıklar yalıtkan örtü (capping) ligandları içermemesi organik elektronik uygulamalarını kolaylaştırmaktadır. Neredeyse tüm malzemelerden lazer ile nanoparçacık üretilmektedir. Sıvı ortamında yapılan çalışmalarda lazer dalgaboyunu geçiren tüm sıvılarda üretim gerçekleştirilebilmektedir. Nanoparçacıkların şekil, boyut ve boyut dağılımı, dalgaboyu, atım tekrarlama oranı, atım uzunluğu, atım enerjisi ve akı gibi lazer parametreleri ile birlikte üretimin yapıldığı ortama bağlılık göstermekte ve bu parametrelerin değişimine bağlı olarak kontrol edilebilmektedir. Bunlara ek olarak lazer ile yapılan nanoparçacık üretiminde birden fazla malzemeden aynı ortam içinde nanoparçacık üretilmekte ve kolloidal alaşımlar elde edilebilmektedir [10].

Malzeme tarafından soğurulan enerji, fotonlardan elektronlara ve elektronlardan da örgülere aktarılır. Çok yüksek enerjiye sahip atımlar yüzeyden atom ve moleküllerin koparıldığı fotokimyasal reaksiyona neden olabilir. Lazer etkisi ile ısınan yüzey kritik sıcaklığa ulaştığında hızlı buharlaşma sürecine neden olur. Oluşan buhar, iyonize buhar atomları ve elektronlardan oluşan plazma oluşumuna neden olur. Plazma bulutu gelen lazer enerjisinin bir kısmını soğurarak yüzeye gelen lazer enerjisinin azalmasına neden olabilir. Plazma perdeleme etkisi (Plasma shielding) adı verilen bu etki; nanosaniye atım uzunluğuna sahip lazerler ile yapılan aşındırma

işlemlerinde gerçekleşir. Bu süreçte genişleyen plazma gelen lazere enerjisi ile ısınır. Daha sonra yüzeyden dışarı doğru ilerleyen buhar bulutu soğumaya ve dolayısıyla aerosol parçacıklarının oluşumuna izin verir. Nanoboyutlarda parçacıkların oluşmasına neden olan mekanizma buharlaşan atomların yoğunlaşmasıdır [1]. Buhar bulutunun çevresindeki basınç, gaz özellikleri ve sıcaklık yoğunlaşma üzerinde etkin olan kritik faktörlerdir. Lazer etkisi ile malzemedan kaldırılan ürünler atomlar, buhar, sıvı damlaları ve katı parçacıklardan oluşmaktadır. Malzeme üzerine gelen lazer enerjisinin neden olduğu buharlaşma ile oluşan parçacıklar, yüzeyden kaldırılan kütlelerin küçük bir kısmını oluşturmaktadırlar Bu nedenle büyük miktarlardaki malzeme üretimine neden olan farklı mekanizmalar mevcuttur [1].

Nispeten büyük boyutlu parçacıkların oluşumuna neden olan temel mekanizmalar; katı dökülmesi (Solid exfoliation), hidrodinamik püskürtme (Hydrodynamic sputtering), mikron boyutta parçacıkların kopmasına neden olan kopmalar (Spallation) ve faz patlamasıdır. Dökülme lazer enerjisinin neden olduğu ısıl genişleme ve stres ile oluşan fotomekanik etki nedeniyle kırık malzemelerin yüzeyden kalkmasıdır. İşlem sırasında kullanılan lazerin atım süresi malzemenin mekanik dengeye gelmesi için gereken süreden kısa olduğu durumlarda oluşma olasılığı yüksek olan bu mekanizma ile oluşan parçacıklar nispeten büyük boyutta ve düzensiz şekillere sahiptirler. İşlem sonrasında yüzeyde oluşan kraterlerin şekillerinden sürecin gerçekleşip gerçekleşmediği anlaşılabilir. Lazer ile gerçekleştirilen aşındırma işleminde yüzeyden kaldırılan malzemelerin büyük kısmı sıvı olarak malzemedan ayrılır. Sıvı olarak kaldırılan parçacıklar katılaştığında yüzey geriliminden dolayı küresel şekle sahip olurlar [1]. Bu mekanizmalardan biri olan Hidrodinamik püskürtme malzeme yüzeyinin döngüsel (cyclic) ısınma ve soğuması sonucu meydana gelir. Lazer ile yapılan aşındırma işleminde yüksek ısıl değişim ve lazerin neden olduğu basınç ve gevşemelerden dolayı meydana gelen süreksiz erime ve eriyik malzemenin hareketi büyük damlaların çıkışına neden olur.

Büyük parçacıkların oluşumuna neden olan diğer bir mekanizma ise, malzemenin yüzeyinde oluşan buhar bulutunun neden olduğu basınçtan dolayıdır. Buhar bulutunun neden olduğu bu basınç eriyik havuzunun merkezinden kenarlara doğru eriyik malzemenin hareketine neden olur ve volkana benzer kraterler oluşur. Eğer, bu basıncın eriyik malzemedan neden olduğu momentum yüzey gerilimini aşacak

seviyeye ulaşırsa malzeme sıvı damlalar halinde malzemeden ayrılır ve mikron boyutlarında küresel parçacıkların oluşumuna neden olur. Büyük boyutlu parçacıkların oluşumuna neden olan diğer bir mekanizma faz patlaması olarak bilinir. Bu olay bir malzeme yüzeyinin termodinamik kararlılık limitinin üzerinde sıcaklıklara ulaşması ile gerçekleşir ve yüzey hızlı bir şekilde aşırı ısınmış sıvıdan buhar ve sıvı damlaları durumuna geçer.

Büyük parçacıkların oluşumuna neden olan birçok temel mekanizmanın yanı sıra parçacıkların sonuç boyutlarının ve konsantrasyonunun değişimine neden olan küçük mekanizmalar mevcuttur. Bunlardan en önemlileri pıhtılaşma ve topaklanmadır. Üretimden sonra ortamda bulunan parçacıklar birbirleri ile çarpışırlar, eğer parçacıkların momentumları yeteri kadar yüksek ise veya parçacıklar henüz sıvı damlacıklar halinde iseler parçacıklar birleşerek daha büyük yapıların oluşmasına neden olurlar [1].

Lazer ile nanoparçacık üretimi atmosfer, vakum ve sıvı ortamlarında gerçekleştirilebilmektedir. Hava ve sıvı ortamlarında gerçekleştirilen üretimler arasındaki temel fark genişleyen plazma bulutunun sıvı ortamında sıvının hacmi ile sınırlandırılmış olmasıdır. Bu durum plazmanın yayılma, soğuma ve yoğunlaşma süreçlerini güçlü bir şekilde etkilemektedir. Sıvı içinde sınırlandırılmış olmasından dolayı plazma bulutunun sıcaklığı, basıncı ve yoğunluğu aynı şartlarda hava/vakum ortamında yapılan üretime göre daha yüksek değerlere ulaşmaktadır. Sıvı ile plazma arasındaki arayüzey plazmanın sıcaklığına kadar ulaşabilmekte ve sıvının buharlaşması ile sıvı plazma denilen bir ortamın oluşmasına neden olmaktadır. Daha sonra, bu iki plazma karışarak içlerinde bulunan elementler kimyasal reaksiyona girebilirler. Bu durumda, sıvı içinde metal hedeften üretilen nanoparçacıklar metal oksit [56], amonyak içinde üretilen saf grafit karbon nitrit [57] oluşumu ile sonuçlanır. Sıvı ortamında yapılan üretimlerde ortaya çıkan diğer önemli bir farklılık, plazma bulutunun sıvı hacmi içinde sınırlı kalmasından dolayı oluşan plazmanın sönüm zamanının oldukça kısa oluşudur. Bu da oluşan nanoparçacıkların ortalama parçacık boyut dağılımlarının hava/vakum/gaz ortamlarına göre daha düşük olmasına neden olur.

1.3.2.1. Lazer ile nanoparçacık üretiminde lazer parametrelerinin etkisi

Lazer aşındırma ile üretilen parçacıklar, nanometre mertebelerinden mikrometre mertebelerine kadar değişen boyutlara ve tek küresel yapılardan topaklanmanın etkisiyle oluşan düzensiz şekilli yapılara değişim göstermektedir. Nanoparçacık ve nano kümelerin oluşumu neredeyse kullanılan tüm lazer parametrelerinde gerçekleşmektedir [55]. Ancak, saf su içinde yapılan çalışmalarda; nano kümelerin topaklanması, hızlı birleşme ve hedeften büyük parçaların da çıkmasından dolayı oldukça geniş parçacık boyut dağılımına sahip (50-300 nm) nanoyapılar üretilmektedir [58]. Ancak, nanoparçacıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri parçacıkların boyutlarına bağlı olduğundan uygulamalarda kullanılabilmesi için boyutlarının kontrol edilmesi önemli bir gerekliliktir. Örneğin, boyutları 5 nm'den küçük olan altın nanoparçacıkların erime noktası hacimsel yapıya göre daha düşüktür, ayrıca fotoluminesans özellikleri parçacık boyutlarına bağlılık göstermektedir [59]. Altın nanoparçacıkların optik özelliklerine benzer olarak metal nanoparçacık içeren çözeltilerin de katalitik aktiviteleri parçacıkların boyutlarına bağlıdır.

Genel olarak lazer ile üretimi yapılan nanoparçacık ve yapıların boyut ve kompozisyonunu etkileyen parametreler üç sınıfa ayrılabilir.

- 1- Lazer ışınmasına ait şiddet, atım uzunluğu ve dalgaboyu gibi parametreler yüzeyden kopartılan atom ve parçacıkların sıcaklığını, yoğunluğunu ve açılal dağılımlarını belirlemede etkindirler.
- 2- Hedefe ait özellikler: kullanılan dalgaboyundaki soğurma erime, buharlaşma ve kristallenme sıcaklığı üzerinde etkilidir.
- 3- Çevrenin etkisi: üretimin yapıldığı ortamın hava, gaz veya sıvı olması soğuma, yoğunlaşma veya nanoparçacıkların topaklanma ile büyümesi üzerinde etkilidir [55].

Lazer aşındırma mekanizmasını anlayabilmek ve daha kontrollü nanoparçacıklar üretebilmek için birçok farklı lazer ve lazer parametresi ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Kabashin ve Meunier herhangi bir indirgeyici kimyasal madde kullanmadan femtosaniye lazer kullanarak lazer akısının parçacık boyutları üzerindeki etkisini belirleyeme çalışmışlardır [58]. Lazer akısını 1000 J/cm^2 'den 60 J/cm^2 'ye azalttıklarında parçacık boyutlarında çok büyük azalmalar (120 nm 'den 4 nm 'ye) gözlemişlerdir. Gerçekleştirdikleri çalışmada malzeme aşındırmasına katkıda bulunan, lazer akı sınırlarını $F < 100 \text{ J/cm}^2$ ve $F > 400 \text{ J/cm}^2$ olarak belirledikleri iki mekanizmadan söz etmektedirler. Bunlardan birincisi $\sim 3\text{-}10 \text{ nm}$ aralığında ve küçük parçacık boyut dağılımına sahip nanoparçacıkların üretimine imkân veren $F < 400 \text{ J/cm}^2$ düşük akılarda gerçekleşen ısısal olmayan aşındırma. İkincisi yüksek akılarda oluşan plazmanın yarattığı ısı ile ilişkilendirilen ve nispeten büyük ve büyük parçacık boyut dağılımına sahip nanoparçacıkların üretildiği mekanizmadır [58].

Prochazka ve diğerleri 20 ns atım uzunluğuna sahip Nd:YAG lazeri ile gümüş nanoparçacıkların üretimi ve lazer parametrelerinin etkisini belirlemek için yaptığı çalışmada lazer atım enerjisinde meydana gelen artış ile çözeltinin yüzey plazmon rezonans dalgaboyunun kırmızıya kaydığını ve soğurma pikinde genişleme olduğuna dikkati çekmiştir. Soğurma pikinde meydana gelen bu değişimin parçacıkların boyutlarında meydana gelen artıştan kaynaklandığını belirtmiştir [60]. Bundan başka benzer olarak Barcikowski ve diğerleri [55] tarafından femtosaniye lazer kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada lazer akısındaki değişim ile titanyum ve gümüş nanoparçacıkların boyutlarında dikkate değer bir değişim gözlenirse de, lazer spotlarının üst üste binme oranlarında meydana gelen değişimde dikkate değer sonuçlar gözlemişlerdir. Barcikowski ve diğerleri düşük tarama hızı kullanarak üst üste binme oranlarında meydana getirdiği artış ile daha küçük nanoparçacıkların üretilebileceğini ileri sürmüştür.

Lazer dalgaboyunun nanoparçacıkların boyutları üzerindeki etkisi Tsuji ve diğerleri tarafından nanosaniye atım uzunluğuna sahip lazer kullanılarak sıvı ortamında gümüş nanoparçacıklar üzerinde belirlenmeye çalışılmıştır [61]. Tsuji ve diğerleri Nd:YAG lazerinin üç harmoniğini ($1064, 532, 355 \text{ nm}$) kullanarak yaptığı çalışmada sabit atım enerjisinde lazer dalgaboyunda meydana gelen azalma ile nanoparçacıkların boyutlarının azaldığını gözlemlemiştir. Nd:YAG lazer dalgaboyunun III. harmoniğinde meydana gelen bu azalmayı Tsuji ve diğerleri “kendiliğinden soğurma” ile açıklamıştır. Sıvı ortamında yapılan üretimlerde nanoparçacıkların

hareket kabiliyeti gaz ortamına göre oldukça düşüktür. Bu nedenle, nanoparçacıklar gelen lazer atımları ile etkileşimde bulunabilirler bu etkileşim kendiliğinden soğurma olarak adlandırılmaktadır. Gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumu yaklaşık 400 nm civarlarında olduğundan 355 nm ile yapılan çalışmada nanoparçacıkların gelen lazer atımını diğer dalgaboylarına göre nispeten daha fazla soğurduğu ve boyutlarını küçüldüğü ile açıklanmıştır [61].

Lazer dalgaboyunun nanoparçacık üretim verimliliği üzerindeki etkisi yine Nd:YAG lazerin üç harmoniği kullanılarak Šmejka ve diğerleri tarafından gümüş nanoparçacıklar üzerinde belirlenmeye çalışılmıştır [62]. Üretim verimini atomik soğurma spektroskopisi ve soğurma spektrumlarının alanını hesaplayarak belirlemeye çalıştıkları çalışmada her iki yöntemde de yakın sonuçlar elde etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, 1064 nm dalgaboyu ile yapılan çalışmada elde edilen üretim verimi 532 ve 355 nm dalgaboyu ile yapılan çalışmalara göre daha fazladır. Gümüş hedef kullanılarak yapılan çalışmada birim alandan kaldırılan gümüş miktarı 1064, 532 ve 355 nm dalgaboyu için sırasıyla 230, 34 ve 33 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ olarak belirlenmiştir. Ancak 1064 nm ile elde edilen koloidal yapının parçacık boyut dağılımı diğerlerine göre daha fazladır [62].

Atım süresinin verim üzerindeki etkisinin belirlenmeye çalışıldığı Barcikowski ve diğerleri [63] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise femtosaniye ve pikosaniye atım uzunluğuna sahip lazerler kullanılmıştır. Femtosaniye ile verimin pikosaniye lazere göre % 20 daha fazla olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, çalışmada durağan ve manyetik karıştırıcı ile hareketlendirilen sıvı ortamı içindeki üretim verimine de dikkat çekilmiştir. Aynı şartlar altında hareketli sıvıda yaklaşık 4 kat daha fazla verim elde edilmiştir. Parçacıkların boyutları üzerinde etkin olan diğer bir parametre de lazer atım sayısıdır. Prochazka ve diğerleri tarafından 1064 nm Nd:YAG lazeri ile yapılan çalışmada atım sayısında meydana getirilen artışın gümüş nanoparçacıkların boyutlarında azalmaya neden olduğu belirtilmiştir [56]. Bu etki, metal hedeften üretim sürecinde sıvı içerisinde bulunan nanoparçacıkların lazer ışını soğurarak boyutlarının küçülmesi ile açıklanmıştır.

Mafune ve diğerleri 532 nm dalgaboyuna sahip Nd:YAG lazeri kullanarak sodyum dodesil sülfat (SDS) sulu çözeltisi içinde gümüş nanoparçacıkları ürettiği

çalışmasında; i) nanoparçacıkların belli bir lazer gücünün üzerinde üretilbildiği, ii) nanoparçacıkların sayı yoğunluğunun lazer gücü ile orantılı olduğu ve iii) parçacıkların ortalama boyutlarının lazer gücü ile arttığı ve aynı zamanda çözelti içinde var olan SDS konsantrasyonunun artması ile parçacık boyutlarının azaldığı sonuçlarına ulaşmıştır [64]. Mafune ve diğerleri SDS sulu çözeltisi içindeki nanoparçacıkların oluşumunu “Dinamik Oluşum Mekanizması” ile açıklamıştır [65]. Dinamik oluşum mekanizması gümüş atom veya atom kümeleri içeren gümüş bulutunun lazer aşındırma ile oluşumu olarak tanımlanmaktadır. Süreç, gümüş bulutu içindeki embriyonik gümüş parçacıkların hızlı büyümesi, ardından yüzey aktif maddenin tüm nanoparçacığın yüzeyini sarana denk difüzyon yoluyla gümüş atomlarının eklenmesi ile nispeten yavaş bir büyüme ve son olarak parçacıkların yüzeyi tamamen SDS ile kaplandığında büyümenin durması olarak açıklanmıştır.

Parçacık boyutlarının küçültülmesinde ve/veya kararlılığının sağlanmasında etkin olan diğer bir faktörde yüzey aktif maddedir [66, 67]. Aşağıdan yukarı olarak bilinen kimyasal nanoparçacık üretim yöntemlerinde yüzey aktif maddeler nanoparçacıkların şekil ve boyutunu belirleyen en önemli faktörlerdir. Atomdan yukarı doğru büyümeye başlayan yapılar istenilen boyutlara ulaştığında yüzeyleri yüzey aktif madde ile kaplanarak büyümesi durdurulmaktadır. Lazer aşındırma yöntemi ile nanoparçacık üretiminde de yüzey aktif maddenin nanoparçacıkların boyutları üzerindeki etkisi oldukça önemlidir. Mafune ve diğerleri [65] daha öncede belirtildiği gibi nanosaniye atım uzunluğuna sahip lazer ile yaptığı çalışmada nanoparçacıkların oluşumunu dinamik oluşum mekanizması ile açıklamış ve parçacıkların büyümesinin sonlanmasında önemli rol oynayan SDS oranının nanoparçacıkların kararlılığı ve boyut dağılımları üzerinde önemli etkisi olduğunu belirtmiştir.

Kabashin tarafından femtosaniye lazer kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada α , β ve γ cyclodextrin içeren saf su içinde altın nanoparçacıkların boyutsal değişimi ve kararlılığını belirlemeye çalışılmıştır [68]. Cyclodextrin kullanılarak yapılan çalışmada literatürde daha önce yapılan çalışmalara benzer olarak çözeltinin rengi kısa süre içinde koyu kırmızıya dönmüştür. Saf su içindeki cyclodextrin miktarında meydana gelen artış ile çözeltinin renginin pembe olduğu gözlemlenmiştir. Çözeltinin renginde meydana gelen bu değişim parçacıkların boyutlarındaki azalmadan kaynaklandığı TEM görüntüleri ile de doğrulanmıştır. Elde edilen

sonuçlara göre, cyclodextrin konsantrasyonundaki artış parçacık boyutlarının ve parçacık boyut dağılımlarının keskin bir şekilde azalmasına neden olmuştur. β -cyclodextrin'in parçacıkların boyutlarının ve dağılımlarının azaltılmasında diğerlerine göre daha etkin olduğu, 10 mM β - cyclodextrin içeren çözeltide 0,8 J atım enerjisi ile 2,1-2,3 nm boyutlarında altın nanoparçacıkların üretilebileceği raporlanmıştır [68].

Kolloidal sistemlerin kararlılığı nanoparçacıkların yüzeyinde oluşan yük miktarının bir ölçüsü olan zeta potansiyeli ile belirlenmektedir. Kolloidal sistemlerin kararlılığı hakkındaki teori 1940 yılında Derjaguin, Verwey, Landau ve Overbeek tarafından DLVO teorisi olarak geliştirilmiştir [69]. DVLO teorisine göre çözelti içindeki bir parçacığın kararlılığı parçacığın toplam potansiyel enerji fonksiyonuna (V_T) bağlıdır. Parçacığın toplam potansiyel enerjisi farklı yönlerde katlı sağlayan birçok farklı katkıdan oluşmaktadır;

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad (1.22)$$

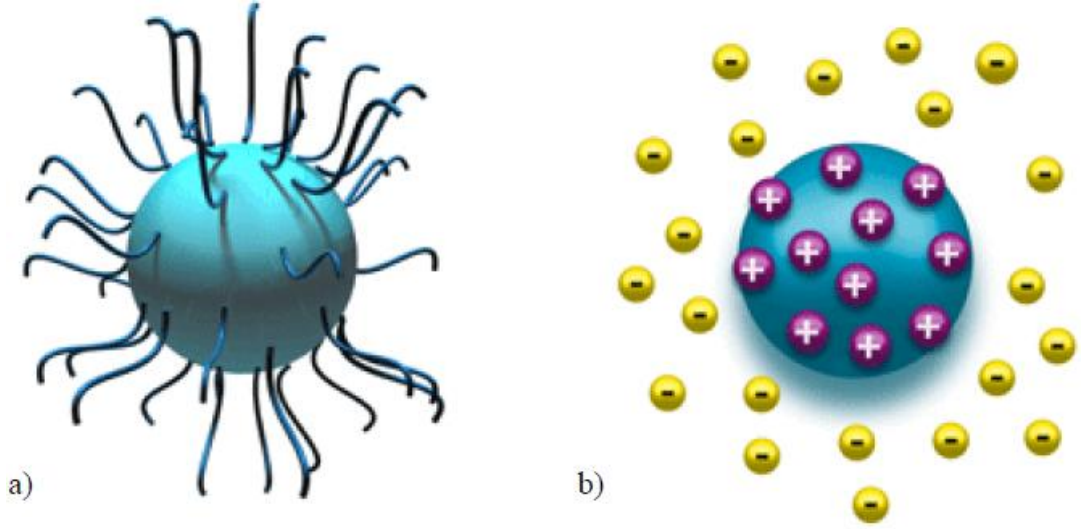
Eşitlik (1.22)'de V_S solventten kaynaklanan potansiyel enerji, V_A ve V_R sırası ile çekici ve itici katılardır [69].

$$V_A = -A_H / (12\pi_c D^2) \quad (1.23)$$

$$V_R = 2\pi\epsilon a\zeta^2 \exp(-\kappa D) \quad (1.24)$$

Eşitlik (1.23)'de A_H Hamaker sabiti, D parçacıklar arası mesafe, eşitlik (1.24)'de a parçacık boyutu, π_c çözelti geçirgenliği, κ iyonik bileşim fonksiyonu ve ζ zeta potansiyelidir.

DVLO teorisine göre kolloidal sistemin kararlılığı van der waals çekici kuvvetleri (V_A) ile elektriksel çift katman itici kuvvetler arasındaki dengeye dayanmaktadır. Sistemin kararlılığının sürdürülebilmesi için itici kuvvetlerin baskın olması gereklidir. Bu itici kuvvetler sisteme polimerlerin eklenmesi ile sağlanan uzamsal itme (Şekil 1.13a) veya parçacıkların etrafındaki yük dağılımından kaynaklanan elektrostatik itmedir (Şekil 1.13b).

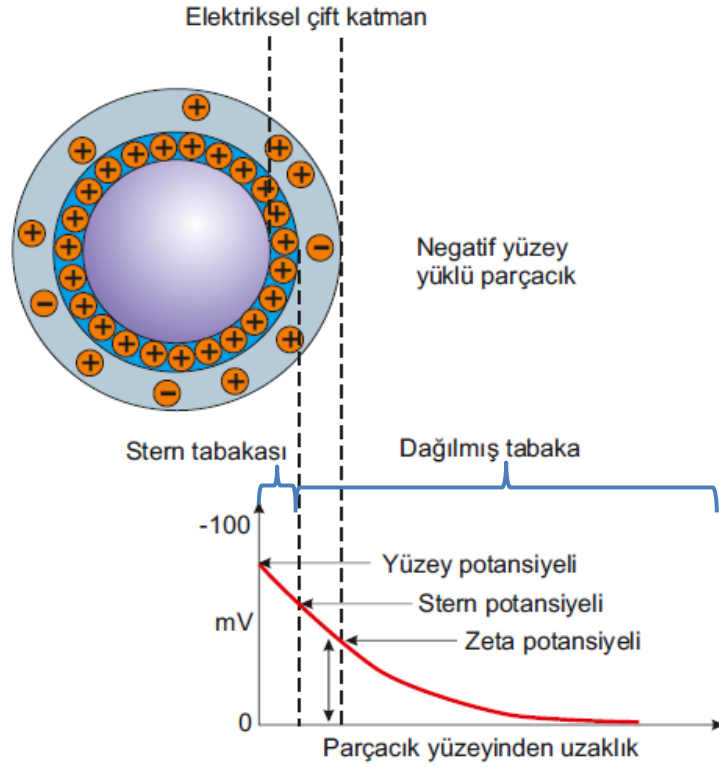


Uzamsal kararlılık

Elektrostatik kararlılık

Şekil 1.13. Kolloidal sistemlerin kararlılığına sağlayan a) uzamsal ve b) elektrostatik itme mekanizması [69]

Elektrostatik kararlılık sistem içinde iyonların konsantrasyonunun değiştirilmesi ile sağlanan basit bir yöntemdir. Parçacık yüzeyindeki net yük parçacığı çevreleyen arayüz bölgedeki iyonların dağılımını etkilemektedir. Yüzeyle zıt işaretli iyonlar, yüzey yakınında toplanarak stern tabakası denilen bir tabaka oluşturarak, yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışırlar (Şekil 1.14). Böylece katı yüzeyi civarında yüzeyle ters yüklü iyonların derişimi artarken, yüzeyle aynı yüklü iyonların derişimi azalır. Parçacık yüzeyinden uzaklaştıkça ters yüklü iyonların derişimi azalır ve neticede çözelti denge derişimine ulaşır. Zıt işaretli iyonların yüzeye toplanması ile yüzey potansiyeli yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü, dağılmış iyonların (diffuz tabakadaki) meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olur. Bu durum, bir kondansatörün zıt elektrik yüklü levhaları model alınarak, elektriksel çift tabaka adını almıştır [70]. Bu çift tabaka arasındaki elektriksel potansiyel zeta potansiyeli olarak adlandırılır.



Şekil 1.14. Zeta potansiyelinin şematik tasviri

Bir süspansiyon içinde bulunan parçacıkların hepsi büyük miktarlarda negatif veya pozitif zeta potansiyeline sahip olduğunda kararlı oldukları kabul edilmektedir. Kararlı ve kararsız süspansiyonlar için sınırlar +30mV veya -30mV olarak belirlenmiştir. Zeta potansiyeli +30mV'tan büyük veya -30mV'tan küçük olduğunda kararlı olduğu kabul edilmektedir [71]. Nanoparçacıkların yüzeyinde biriken yük miktarını da belirleyen çözelti içindeki yüzey aktif maddenin miktarıdır. Chow ve Zukoski tarafından oluşturulan modele göre yüzey aktif madde olarak kullanılan sitrat iyonlarının konsantrasyonunda meydana gelen artış parçacıkların zeta potansiyelini arttırmaktadır [72].

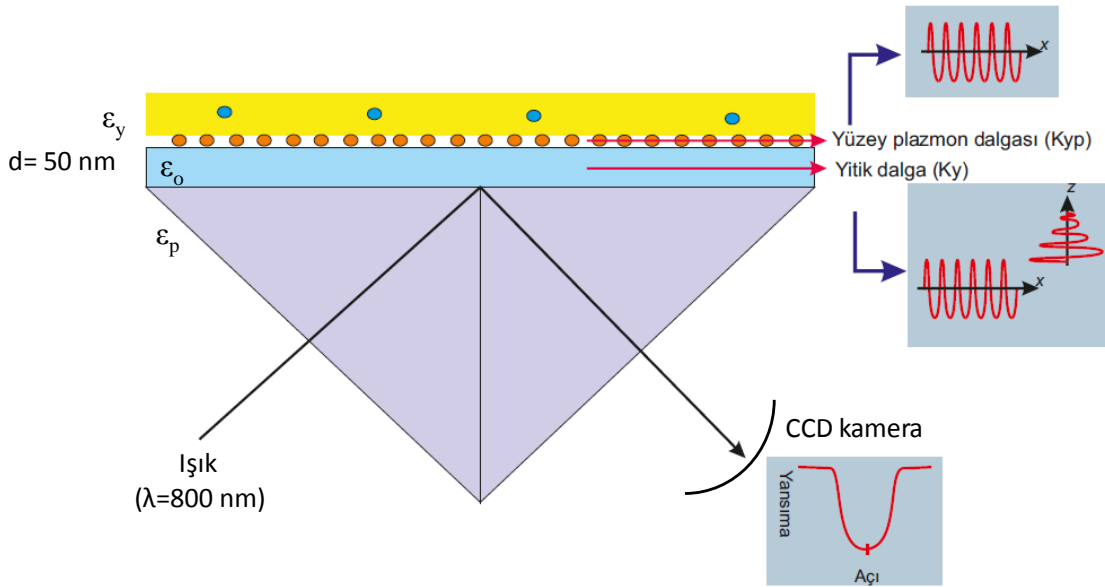
1.3.2.2. Nanoparçacıkların lazer ışınları ile parçalanması

Daha öncede belirtildiği gibi, metal nanoparçacıkların boyutlarına bağlı olarak ortaya çıkardıkları optik, fiziksel ve kimyasal özellikleri nanoparçacıkların biyo-algılama ve görüntüleme, nanoparçacıkla "Arttırılmış Raman Saçılması", kataliz ve bilgi depolama gibi birçok uygulamada kullanım alanı bulmalarını sağlamıştır. Ancak, nanoparçacıkların bu uygulamalarda kullanılabilmesi boyutlarının dolayısıyla yukarıda adı geçen özelliklerinin kontrol edilebilmesi ile mümkün olmaktadır [59].

Literatürde yapılan çalışmalar incelediğinde lazer ile üretimi yapılan nanoparçacıkların boyutları ile üretim verimliliği arasında ters bir orantı vardır. Üretim verimliliğini arttırmak için lazer akısında meydana getirilen artış elde edilen nanoparçacıkların boyutsal dağılımlarının artmasına neden olmaktadır [73]. Bu nedenle, yüksek üretim veriminde küçük parçacık boyut dağılımına sahip bir koloidal sistem oluşturmak oldukça zordur. Son yıllarda, “Lazer yardımı ile boyut kontrolü” adıyla geliştirilen bir teknik ile bu durum mümkün kılınmıştır. Birçok araştırmacı, nanosaniye atım uzunluğuna sahip Nd:YAG lazeri ve harmoniklerini (532 nm, 355nm ve 266 nm) kullanarak Lazer yardımı ile boyut kontrolü yöntemi ile küçük parçacık boyut ve boyut dağılımına sahip metal nanoparçacık üretmiştir [59, 74, 75]. Bu yöntemde nanoparçacıklar, foton enerjisi nanoparçacıkların soğurma bant enerjisine karşılık gelen bir lazer demeti ile uyarılmaktadır. Altın nanoparçacıklar için gerçekleştirilen işlemlerde nanoparçacıklar 532 nm ile uyarıldığında foton enerjisi kolaylıkla nanoparçacığa ısı olarak aktarılır. Nanosaniye atım uzunluğuna sahip bir lazer ile gerçekleştirilen işlemlerde bir atım süresi boyunca (~5ns) nanoparçacığın binlerce fotonu soğurduğu kabul edilmektedir. Bu da nanoparçacığın parçalanmaya başlayabilmek için yeterli sıcaklığa ulaşmasına sağlamaktadır [59]. Lazer yardımı ile boyut kontrolü Besner ve diğerleri tarafından femtosaniye lazer ile yapılan çalışmada “iki adımda lazer destekli metot” olarak tanımlanmıştır. Besner ve diğerleri [76] altın nanoparçacıklar ile yaptığı çalışmada parçalanmaya neden olan ışımının femtosaniye atım uzunluğundaki lazerin nanoparçacıklar ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan beyaz ışımaya olduğunu vurgulamaktadır. Videla ve diğerleri [77] sıvı ortamında bulunan altın nanoparçacıkların parçalanmasında katkısı olan temel mekanizmayı belirlemek için femtosaniye lazer demetinin nanoparçacıklar ile etkileşmesi sonucu oluşan beyaz ışımaya bir kristal kullanarak elde ettiği beyaz ışımaya kullanarak bir çalışma gerçekleştirmiştir. Çalışma sonucunda, saf su içerisinde oluşan beyaz ışımının dışarıdan kristal kullanarak elde ettiği ışımaya göre daha geniş bir spektral aralığa sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sonuca göre Videla ve diğerleri nanoparçacıkların parçalanmasına IR bölgesinde oluşan ışımadan çok UV/VIS bölgesinde 400-700 nm aralığında ortaya çıkan ışımının etkin olduğunu vurgulamıştır. Doktora çalışmasının 3. Bölümünde nanoparçacıkların boyutları bu bölümde bahsedilen iki adımda lazer destekli metot kullanılarak kontrol edilmiştir.

1.3.3. Yüzey plazmon rezonansı

Altın, gümüş, bakır ve titanyum gibi metalik malzemelere ait nanoparçacıkların optik özelliklerinde görülen değişimin nedeni parçacıkların cinsine, boyutuna ve bulunduğu ortamın dielektrik sabitine göre değişim gösteren yüzey plazmon rezonansıdır. Yüzey plazmon rezonansı en genel olarak; dielektrik sabitleri farklı işarette olan (-, +) iki ortamın arayüzü arasında meydana gelebilen bir yük yoğunluğu salınımıdır [78]. Kırılma indisi büyük bir ortamdan gelen bir ışık kırılma indisi küçük bir ortama kritik açının üzerinde bir açı ile geldiğinde gelen ışık kırılma indisi küçük olan ortama geçmez ve yüzeyden yansırarak kırılma indisi yüksek olan ortama döner bu olaya tam yansıma denilmektedir. Tam yansımada iki yüzey arasında demet enerji kaybetmemesine rağmen ışık demeti kırılma indisi düşük olan ortamda yitlik dalgalar olarak adlandırılan bir sızıntı elektrik alan şiddeti bırakır (Şekil 1.15). Bu yitlik dalgaların genliği yüzeyden uzaklığa bağlı, üstel olarak azalarak ve yaklaşık yüzeyden gönderilen ışığın dalgaboyu mesafesinde bozulurken, arayüzey boyunca ilerleyerek yüzey elektron yoğunluğunda salınımına neden olur. Yüzeydeki elektron yoğunluğunda meydana gelen salınım “yüzey plazmonları” olarak adlandırılır.



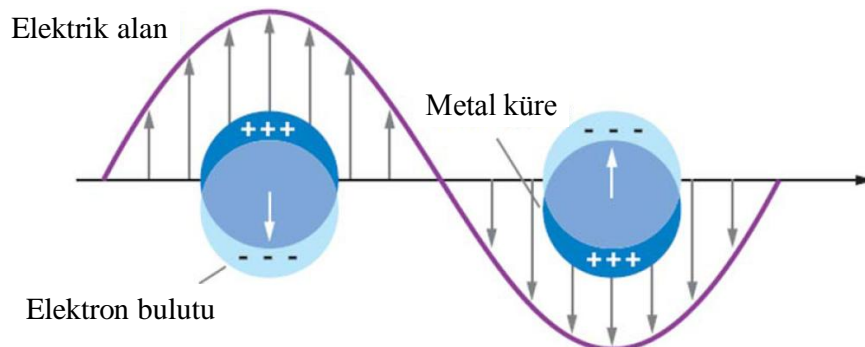
Şekil 1.15. Dielektrik ve metalik yüzeyler arasında oluşan yüzey plazmon rezonansı ve soğurma maksimumu

Yüzey plazmon dalga vektörü yitlik dalga vektörü ile ($K_Y=K_{YP}$) uyumlu hale geldiğinde “yüzey plazmon rezonansı” denilen özel bir dalgaboyunda soğurma

gözlenir (Şekil 1.15) [79]. Yüzey plazmonları metal filmlerde maksimum şiddete sahiptir ve her iki ortamda yüzeye dik üstel olarak bozunur. Yüzey plazmonlarının bozunma uzunluğu gelen ışığın dalgaboyuna ve her iki ortamın dielektrik sabitine bağlıdır. Bir altın film ile oluşturulan sisteme gönderilen görünür bölge ışması için bu mesafe yaklaşık birkaç yüz nanometredir. Bu da yüzey plazmon rezonansının yüzey hassas bir teknik olduğunu ortaya çıkarmaktadır [80].

Yüzey plazmonlarının optik olarak uyarıldığı diğer bir metot, metalik nanoparçacık ve metalik nanoyapılar gibi fiziksel boyutları gelen ışığın dalgaboyundan küçük olan yapıların kullanılmasıdır. Bu metotta üretilen yitlik alanlar “Yerelleşmiş Yüzey Plazmon Rezonansı” (YYPR) olarak adlandırılır [81]. Parçacığın boyutunun gelen ışığın dalgaboyundan çok küçük olması salınımın nanoparçacığın etrafında meydana gelmesini sağlar [82].

Küresel bir metalik nanoparçacık bir ışık ile aydınlatıldığında salınımlı elektrik alan metalde bulunan iletim elektronlarının uyumlu bir şekilde salınımına neden olur [79]. (Şekil 1.16). Bir elektromanyetik alan parçacığa vurduğunda iletim elektronları küresel parçacığın bir yanına doğru itilir ve diğer yanda pozitif yükler kalır ve bir dipol meydana gelir. Elektronlar ile çekirdek arasında columb etkisi ile ortaya çıkan geri çağırıcı kuvvet elektronları geri çeker bu durumda elektrik alanın yönü değişir ve ters yönde bir dipolün oluşumuna neden olur. Sonuç olarak elektronlar çekirdeğe göre sabit frekansta salınım gerçekleştirerek güçlü dipol rezonansının oluşmasına neden olur.



Şekil 1.16. Yerelleşmiş yüzey plazmon rezonansında elektron bulutunun salınım

Nanoölçekteki metal nanoparçacıkların renkleri hakkında ilk teorik açıklama 1904 yılında C. Maxwell ve Garnett tarafından yapılmıştır. C. Maxwell & Garnett teorisi

boyutları gelen ışığın dalgaboyuna göre önemsiz sayılabilecek parçacıklara uygulanabilir. 1908 yılında Gustav Mie küresel metal nanoparçacıkların optik özelliklerinin belirlenmesi için ilk kesin modeli ileri sürmüştür. Mie teorisi altın nanoparçacıklara ait sönüm katsayılarını belirlemiş ve küresel yapılar için deneysel spektrumlarla uyumlu sonuçlar elde etmiştir. Ayrıca Mie teorisi, C. Maxwell & Garnett teorisi ile karşılaştırıldığında farklı boyutlardaki küresel yapılara da uygulanabilmektedir. Günümüzde Mie teorisi metal olmayan parçacıklarda dahil olmak üzere silindirik ve eliptik şekillere de adapte edilmiş durumdadır [83].

Mie teorisi nanoparçacıkların optik özelliklerini açıklamak için kullanılan en basit yöntemdir ve Maxwell eşitliklerinin küresel bir parçacıktan saçılmasının çözülmesi ile elde edilir [76]. Homojen bir küre için toplam sönüm ($Q_{sön}$) ve saçılma ($Q_{saç}$) verimi seri halde,

$$\begin{aligned}
Q_{sön} &= \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2\varepsilon + 1) \operatorname{Re}[a_n + b_n] \\
Q_{saç} &= \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2\varepsilon + 1) [a_n^2 + b_n^2] \\
Q_{soğ} &= Q_{sön} - Q_{saç} \\
a_n &= \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)} \\
b_n &= \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)}
\end{aligned} \tag{1.25}$$

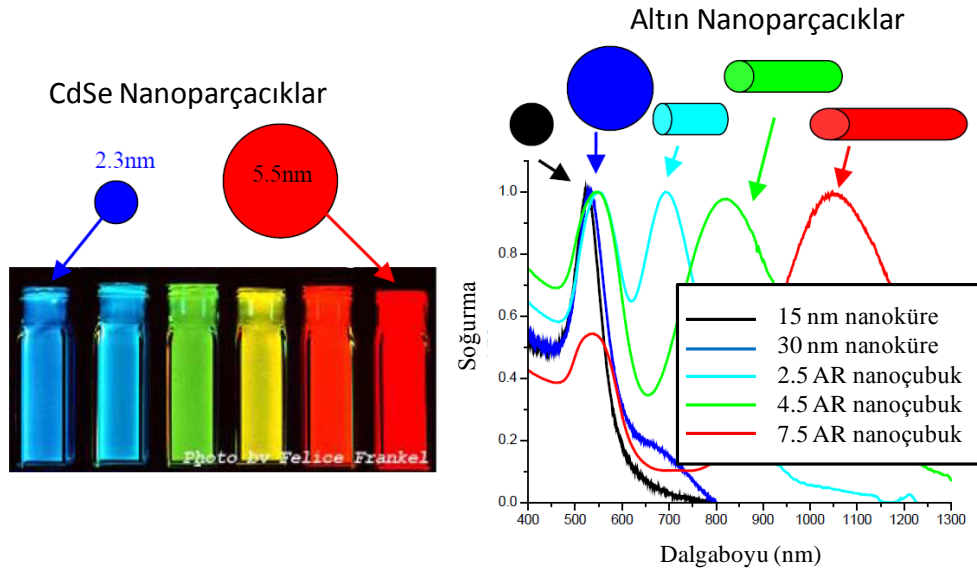
ile ifade edilir. Burada ε metalin kırılma indisi ε_m parçacığın bulunduğu ortamın kırılma indisi, m metal kürenin kırılma indisinin ortamın kırılma indisine oranı ($m = \varepsilon/\varepsilon_m$), R kürenin yarıçapı, λ ışığın dalgaboyu, x boyut parametresi ($x = 2\pi n_m R/\lambda$), ψ_n ve ξ_n Riccati-Bessel fonksiyonlarıdır. Seri halde verilen (1.25) eşitlikleri boyutları gelen ışığın dalgaboyundan çok küçük olan küresel nanoparçacıklar için dipol yaklaşımında çözümlerdir, burada soğurulmaya sadece;

$$Q_{soğ} = \frac{18\pi V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{[\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2} \tag{1.26}$$

dipol katkıda bulunmaktadır. Burada V nanoparçacığın hacmi, ε_m parçacığın bulunduğu ortamın kırılma indisi, λ ışığın dalgaboyu, metalin dielektrik sabiti

dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak kompleks formda yazılmıştır ($\epsilon(\lambda) = \epsilon_1(\lambda) + i\epsilon_2(\lambda)$). Bu küçük küresel metalik nanoparçacıklarda beklenen soğurma ve saçılma spektrumlarını hesaplamamızı sağlar [76]. Mie teorisi küresel, sferoit ve silindirik yapıların optik özelliklerini belirlemede oldukça başarılıdır, ancak daha karmaşık geometriler için Maxwell eşitliklerinin çözümleri mevcut değildir. Küresel olmayan nanoyapıların optik özelliklerini belirlemede ayrık (discrete) dipol yaklaşımı (DDA) kullanılmaktadır. Bu yaklaşımda, bir parçacık ayrık kutuplaşabilir noktaların kübik bir dizisi olarak kabul edilir. Bu diziyeye bir elektromanyetik dalga uygulandığında gelen ışık ve çevresindeki dipollere yanıt olarak her noktada dipol meydana gelir. Daha sonra her noktadaki kutuplanma bir eşitlikte kullanılarak dalgaboyunun fonksiyonu olarak parçacığa ait saçılma ve soğurma kesit alanları hesaplanabilir [84]. Yerleşmiş yüzey plazmonlarının frekansı ve soğurma bandının şiddeti malzemenin cinsine (altın, gümüş veya platinyum), boyut, boyut dağılımı ve nanoyapının şekline ve nanoyapıların bulunduğu ortama bağlılık gösterir [84].

Yarıiletkenlerde nano ölçek boyutları elektronların kuantum sınırlamasından dolayı daha önemli hale gelir. Parçacık boyutları Bohr yarıçapının altına indiğinde elektronlar parçacık içinde daha da sınırlanmış olurlar. Bu durum yasak enerji aralığının artmasına neden olur. Özellikle CdSe nanoparçacıkların üzerinde yapılan çalışmalarda nispeten büyük boyutlu nanoparçacıklar kırmızı görünürken parçacık boyutları küçüldükçe renkleri maviye kaymaktadır. Altın ve gümüş nanoparçacıkların salınım frekansı genellikle görünür bölgede olup güçlü yüzey plazmon rezonans soğurumu ortaya çıkartırlar. Yarıiletken malzemelerin aksine teorik ve pratik olarak altın gibi metalik nanoparçacıkların boyutlarındaki değişim yerleşmiş yüzey plazmon rezonansında küçük değişimlere neden olmasına karşın, parçacık geometrisinde meydana getirilen değişim YYPR daha fazla değişime neden olmaktadır (Şekil 1.17) [76].



Şekil 1.17. CdSe nanoparçacıkların boyut ve altın nanoparçacıkların şekillerine bağlı olarak gösterdikleri yüzey plazmon rezonans değişimi [76]

Metalik nanoparçacıkların yüzey plazmon rezonans değişimine etki eden diğer bir faktör nanoparçacığın etrafını saran ortamdır. Metalik nanoparçacıkların etrafına saran ortama göre YYPR'da meydana gelen hassas değişim metalik nanoparçacıkların algılayıcı cihazların üretiminde kullanılmasına imkan sağlamıştır. Normalde koloidal sistemlerde nanoparçacıkları etrafını saran ortam solvent ve topaklanmayı önleyen yüzey aktif maddelerden (stabilizing agents) oluşmaktadır. Solvent ve yüzey aktif maddeler nanoparçacıkların optik özelliklerini farklı yollarla değiştirebilirler. Yüzey aktif maddeler nanoparçacığın etrafını bir kabuk gibi sararak dielektrik fonksiyonunu değiştirebilir $\epsilon_m(\lambda) = \epsilon_m(\lambda) + i\epsilon_m(\lambda)$, solventin dielektrik fonksiyonundaki değişim $\epsilon_h(\lambda)$ olmak üzere, $\epsilon_m(\lambda_{SP}) + 2\text{Re} \epsilon_h(\lambda_{SP}) = 0$ YYPR koşullarının değişimine neden olur [85]. Ortamın kırılma indisinde meydana getirilen artışın plazmon dalgaboyunun kırmızıya kaymasına neden olduğu gözlenmiştir [86].

1.3.4. Nanoparçacık ve nanoyapıların biyolojik uygulamaları

Nanoparçacıkların sentezi ve fonksiyonelleştirilmesi üzerinde yapılan son çalışmalar, nanoparçacıkların biyo-medikal uygulamalarının artmasında önemli rol oynamıştır. Biyolojik uygulamalarda kullanılan nanoparçacıklar birçok farklı malzemeden oluşmaktadır. Bunlar Au, Ag, Pt, Pd gibi asil metallerler CdSe, CdS, ZnS, TiO₂, PbS, InP ve Si gibi yarıiletkenler ve manyetik özellik gösteren Fe₃O₄, Co, CoFe₂O₄,

FePt, CoPt metalllerinden oluşmaktadır [87]. Kuantum noktaları boyutlarına bağlı olarak ortaya çıkardıkları optik özelliklerinden dolayı biyolojik markalama/etiketleme ve algılama uygulamalarında çok kullanışlıdır. Manyetik nanoparçacıklar hücre sınıflandırma, MRI, ilaç taşıma ve hipertermi terapisinde kullanılmaktadır [88]. Polimerik nanoparçacıklar terapatik moleküllerin etrafını sararak ilaçların suda çözünübilirliğini arttırmaktadırlar. Karbon temelli nanoparçacıklar özellikle karbon nanotüpler fotoisisal terapi ve ilaç taşınımı gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar [88].

Manyetik nanoparçacıkların en önemli uygulamalarından biri hipertermi uygulaması ile tümör tedavisidir. Hipertermi, tümör veya başka bir büyümeden etkilenen bölgenin sıcaklığının artırılması ile hastalıklı hücrelerin öldürülmesi yöntemidir. Manyetik nanoparçacıkların boyutları, bir hücrenin (10-100 μm), bir virüsün (20-450 nm), bir proteinin (5-50 nm) veya bir genin (2 nm genişlik ve 10-100 nm uzunluk) boyutlarından oldukça küçüktür bu da biyolojik birimlere yakınlaşabilecekleri anlamında gelir [89]. Manyetik nanoparçacıklar üzerine yapılan polimer kaplamalar sayesinde parçacıkların hücrelere bağlanması ve vücuda uyumluluğu artırılabilir [90]. Polimer kaplamalar sayesinde kanserli hücrelere bağlanan manyetik nanoparçacıklar dışarıdan uygulanacak değişken bir manyetik alan vasıtasıyla yüksek hızlarda salınım yaptırılabilir. Manyetik parçacıkların hareketi beraberinde kanserli hücrelerinde hareketini dolayısıyla ısınmasını sağlayacaktır. Kanserli hücrelerin yok olması için ulaşılması gereken sıcaklık 41-42 $^{\circ}\text{C}$ 'dir. Bu uygulama ile yeterli sıcaklığa ulaştırılan kanser hücreleri diğer hücrelere zarar vermeden yerel olarak yok edilmiş olur [90].

2. FEMTOSANIYE LAZER KULLANILARAK METALİK YÜZEYLERİN İŞLENMESİ VE YÜZEYLERİN HÜCRE TUTUNMASINDAKİ ETKİSİ

Yüzeylerinde oluşturulan mikro ve nanoyapılar sayesinde fonksiyonel malzemeler üretmek son zamanlarda üzerinde yoğun çalışmalar gerçekleştirilen alanlar arasında yer almaktadır. Malzeme yüzeyinde gerçekleştirilen modifikasyon ile malzemelerin mekanik, optik, kimyasal özellikleri değiştirilerek malzemelerin uygulamalardaki verimlilikleri arttırılmaya çalışılmaktadır. Yüzeyde oluşturulan periyodik yapılar metal-oksit-silikon transistörlerin sığa birleşimlerinde, optik ızgara, sıvı kristal ekranlar ve manyetik kayıt ortamlarının üretiminde kullanılmaktadır.[91]. Lazerler ile metal veya yarıiletken yüzeylerde oluşturulan mikro ve nanoyapılar endüstriden sağlığa birçok farklı alanda uygulama bulmaktadır. Doktora çalışmasının bu bölümünde femtosaniye lazer kullanılarak 316 paslanmaz çelik malzemelerin yüzeylerinde oluşturulan mikro ve nanoyapıların; yüzeylerin su tutmazlık özeliği üzerinde meydana getirdiği değişimler ve biyoyumlu paslanmaz çelik malzemelerde hücrelerin tutunma ve büyüme davranışları üzerinde yapılan incelemelere yer verildi.

2.1. Lazerler İle Yüzey İşleme Çalışmaları ve Kullanım Alanları

Lazer kaynaklı periyodik yüzey yapıların uygulama alanları arttıkça çalışmalar üzerindeki önem de her geçen gün artmaktadır. Yüzeyin, zarar eşik değerinin altında akıya sahip lazerler, etkileşime girdikleri malzemelerin yüzeylerinde uzaysal periyodik yapılar oluştururlar [91]. Lazer ile yüzeylerde periyodik yüzey yapılarının oluşumuna gelen lazer dalgası ile yüzeyden saçılan veya uyarılmış yüzey dalgalarının girişiminin neden olduğu vurgulanmaktadır [37].

Lazer ile yüzey işleme çalışmaları nispeten uzun atım uzunluğuna sahip nanosaniye ve pikosaniye Nd:YAG lazer, bakır buharı lazeri, excimer lazerleri ve pikosaniyeden kısa excimer lazerler kullanılarak gerçekleştirilmiştir [92]. Son zamanlarda, bütünleştirilmiş yapıda üretilen femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazerler ile femtosaniye lazerler mikro-işleme uygulamalarında tercih edilir hale gelmiştir.

Malzemelerin ısıl-fiziksel tepkileri lazer atım süresine bağı olarak önemli değişimler gösterir. Bu değişimine neden olan mekanizma katılarda yaklaşık onlarca pikosaniye mertebelerinde olan elektron-fonon bağlanma süresidir. Bu süreden daha kısa süreye sahip bir lazer atımı (femtosaniye) malzeme üzerine gönderildiğinde atım enerjisi elektron alt sistemlerinde depolanır ve örgüler düşük sıcaklıkta kalırlar. Bu durum, ultra kısa atım uzunluğuna sahip lazerler ile yerel, yüksek hassasiyette ve malzemenin diğer kısımlarına zarar vermeden işlem yapma imkânı verir [35]. Ayrıca, femtosaniye lazerler sıvı ortamlarında da işlem yapma olanağı sağlarlar [93].

Lazer ile yüzey işleme çalışmalarının önemli uygulamalardan biri implant yüzeylerinin işlenerek hücrelerin bağlanmasını arttırmaktır. İmplant malzemelerin yüzey topolojisi, hücrelerin biyomalzemelere bağlanmasında önemli rol oynadığı bilinmektedir. Stentler, balon işlemi ile açılan damarların tekrar daralma olasılığını azaltmak için damarın iç yüzeyine takılan ve çok ince metalik tellerden örülü silindirik kafeslerdir. Stentler, kalp damar hastalıklarının tedavisinde bir devrim olmuştur [94]. Stent, arter bölgesine yerleştirildikten sonra yabancı bir cisim gibi düşünüldüğü için kandaki pıhtılaşmadan sorumlu hücreler (trombositler) stent yüzeyine yapışır ve burada büyüyerek pıhtı oluşturur ve bu olay devam ederse stent, pıhtı ile tıkanır. Bu olayın olmaması için stent takılan hastalara aspirine ek olarak kan sulandırıcı bir ilaç daha verilir. Fakat, yine de bu ilaçlara rağmen pıhtı ile ani tıkanma olayı (akut tromboz) tamamen yok edilememiştir. Pıhtı ile tıkanma zamanla azalır, çünkü vücut tarafından stentin iç yüzeyi zamanla endotel denilen ve damarın iç yüzünü örten bir hücre tabakasıyla kaplanır ve böylece stentin iç yüzü kan ile doğrudan temas etmez ve yabancı cisim gibi algılanmaz [94]. Stentin iç yüzünü kaplayan endotel bazen kendini durduramaz ve endotel hücreleri çoğalmaya devam eder. Sonuç olarak, stent içinde darlık oluşur. Darlık tedavisi için kullanılan stentin kendisi darlık nedeni olur.

Çıplak stentlerin istenmeyen bu olumsuz etkilerinden dolayı, üzeri daralmayı önleyici bir ilaç ile kaplı stentler geliştirildi. Yapılan çalışmalarda gerçekten de, zamanla stentlerin içlerinde oluşan daralmanın, bu stentlerde oldukça az olduğu anlaşıldı. Fakat, bu avantajına karşın ilaçlı stentlerin, büyük problemlerden diğerine olumlu bir etkisinin olmadığı ve pıhtı ile tıkanmanın devam ettiği görüldü. Hatta stentten salınan ilaç, endotel tabakasının oluşma sürecini geciktirdiği için stentin

metal yüzeyi kanla daha uzun bir süre temas ediyor ve takıldıktan aylarca sonra bile ani pıhtı ile tıkanma oluşabiliyordu [94]. Stentin ani tıkanması dediğimiz bu süreç son derece tehlikeli olup, birçok zaman ölümle sonuçlanmaktadır.

Genel iltihaplanma ve kan pıhtılaşmasının yanı sıra normalde iç damar duvarında yer alan endotel hücreleriyle yer değiştiren yumuşak doku fibroblastları ve düz kas hücrelerinin anormal biçimde çoğalması stent takılmasından sonra oluşan daralmanın temel nedenlerinden bir diğeridir. Son zamanlarda, tekrar daralmanın stentin yüzeyinde büyüyen hücrelerin ilk tabakasının endotel hücre ya da düz kas hücresi olup olmamasıyla belirlendiği öne sürülmektedir [95].

Stent yüzeyinin biyo-işlevselleştirilmesi, hücrenin ilaç kaplı materyaller yoluyla ya iltihaplanmayı azaltarak ya da endotelial öncül hücreleri kandan stent yüzeyine çekerek endotelial hücrelerin en uygun iç büyümesini hedefleyen yöntemlerden biridir [96]. Hücre kaynaşmasını kontrol edebilmenin olası bir yaklaşımı hücrelerin doğal ortamı taklit edilerek fonksiyonel biyomalzeme yüzeylerinin üretimidir [38]. Son çalışmalar göstermektedir ki nano ve mikro-topografilerden oluşan yüzeyler, daha iyi endotelizasyon açısından optimize hücresel davranışa neden olabilir. Endotelial hücreler nano yapılara fibroblastlar ve düz kas hücrelerinden daha az duyarlı gözükmelerine rağmen [97] vasküler hücre yoğunluklarının nano yapılı yüzeyler sebebiyle artabildiğine dair bazı kanıtlar vardır [98].

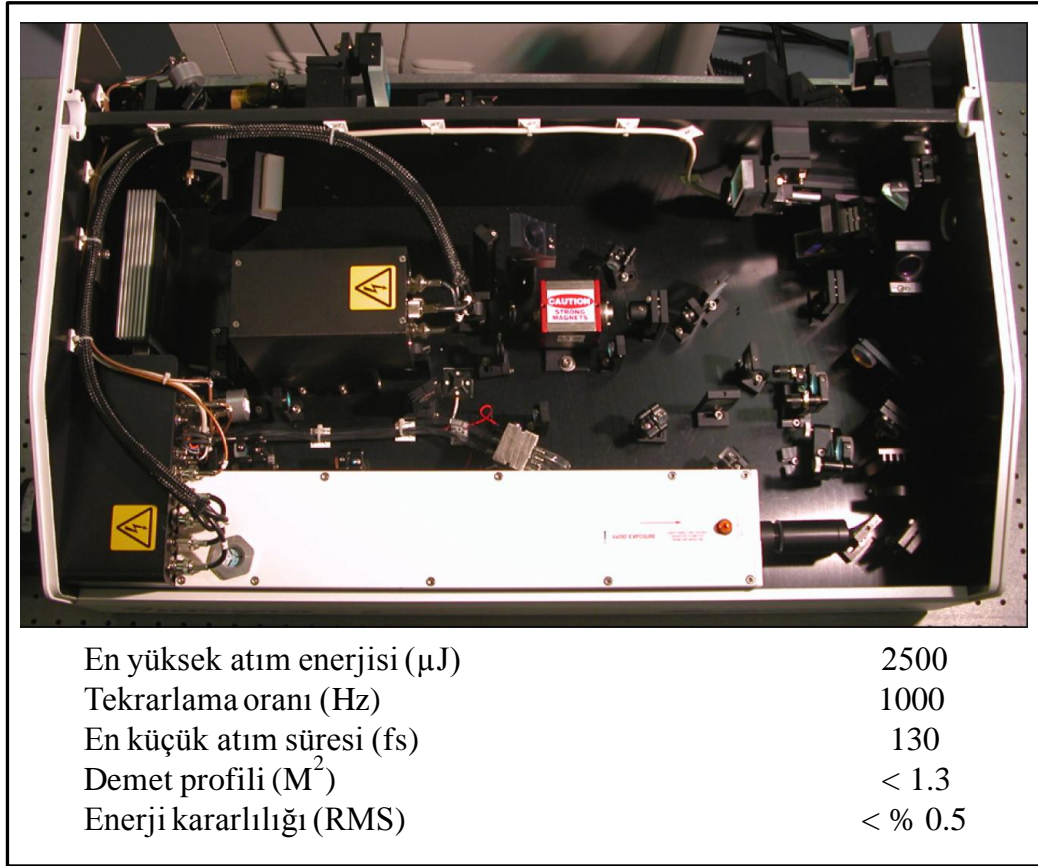
Lazerle işleme de dahil olmak üzere hücrelerin bağlanmasını ve sonrasında çoğalmasını arttırabilmek için birçok farklı implant yüzeyi modifikasyon tekniği kullanılmaktadır [35]. Yüzey modifikasyonu özellikle kemik dokusu ile implant yüzeyleri arasında kararlı bir bağ kurmak için çok önemlidir [35]. İmplant yüzeylerin işlenmesi amacı ile kumlama, kimyasal aşındırma, lazer ile işleme, elektrokimyasal işleme ve bu yöntemlerin kombinasyonundan oluşan metotlar kullanılarak birçok çalışma gerçekleştirilmiştir [92]. Yapılan son çalışmalardan çıkan sonuçlara göre, diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında lazer ile işlenen implant yüzeylerinde en uygun yüzey topografisi, minimum kirlilik ve karmaşık geometrik şekiller elde edilebilmektedir. Lazerler ile yüzeylerde oluşan yapılar önceki bölümde de belirtildiği gibi “lazer kaynaklı periyodik yüzey yapılar” (LKPY) olarak adlandırılmaktadır [92].

Doktora çalışmasının bu bölümünde femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazer kullanılarak yüzeyleri işlenen 316L paslanmaz çelik plakalarda kemik öncülü kök hücreler ve kemik dokusu (Osteogenesis) oluşumu ve büyümesi üzerindeki etkileri belirlenmeye çalışıldı. 316L paslanmaz çelik, ortopedik protezlerin üretiminde sıkça kullanılan bir malzemedir. Yalnız bu malzemenin yüzey pürüzlülüğünün olmayışı temelde vücuda implantasyonu sonrası kemik iliğindeki kemik öncülü kök hücrelerle etkileşim oranını düşürmekte ve yüzeyinde sağlıklı bir kemik dokusu oluşumunu engellemektedir. Bu durum zamanla fibröz doku oluşumu ve osteolize (kemik yıkımı) yardımcı olacak fibroblast hücrelerinin etkinliğini arttırmakta ve kalça protezinin yerinden oynamasına, işlev görememesine ve bunun yanında doku hasarına neden olmaktadır. Bu çalışmanın amacı, paslanmaz çelik plaka yüzeylerde femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazer ile mikro ve nano yapılar oluşturularak elde edilen malzemelerin kalça protezinde kullanıma uygun olup olmadığının hücre kültürü yöntemiyle değerlendirilmesidir. Bu bölümde; mikro-işlenmiş plakalar üzerinde kemik öncülü kök hücrelerin tutunması ve kemik oluşturma oranı işlenmemiş plakalardakine göre karşılaştırmalı olarak değerlendirildi. Bunun yanısıra yeni kemik oluşumu sırasında dokuya damar ağı kazandıracak olan damar hücrelerinin de bu plakalara tutunması değerlendirildi. Mikroişleme yöntemi ile fibroblast hücrelerinin tutunmasının azaltılıp azaltılamadığı da belirlendi. Böylece kalça protezi uygulamalarında kullanılması daha uygun olan bir 316L paslanmaz çelik yüzeyi geliştirilmeye çalışıldı.

2.2. Deneysel Düzenek, Karakterizasyon ve Hücre Ekme İşlemleri

Paslanmaz çelik (316) malzemelerin yüzeylerinde oluşturulan mikro ve nanoyapıların; malzemenin su tutmazlık özelliğine etkilerinin ve bu etkilerin hücre davranışlarında meydana getirdiği değişikliklerin incelendiği doktora çalışmasının bu kısmında, yüzeylerin işlenmesi femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan çok kısa atım süreli TiSafir lazer; 130 fs atım uzunluğunda, 1 kHz tekrarlama oranında, maksimum 2,5 mJ atım enerjisinde ve 800 nm dalgaboyunda lazer çıkışı verebilen bir lazerdir (Şekil 2.1). Bu lazer sistemi; fiber salıncı (osilator), germe sistemi, düzeltici yükselteç sistemi, çok geçişli yükselteç sistemi ve sıkıştırma sistemi olmak üzere 5 ana kısımdan oluşmaktadır. Fiber salıncıdan 35 MHz tekrarlama oranı ve nanojoule mertebelerinde enerjiyle

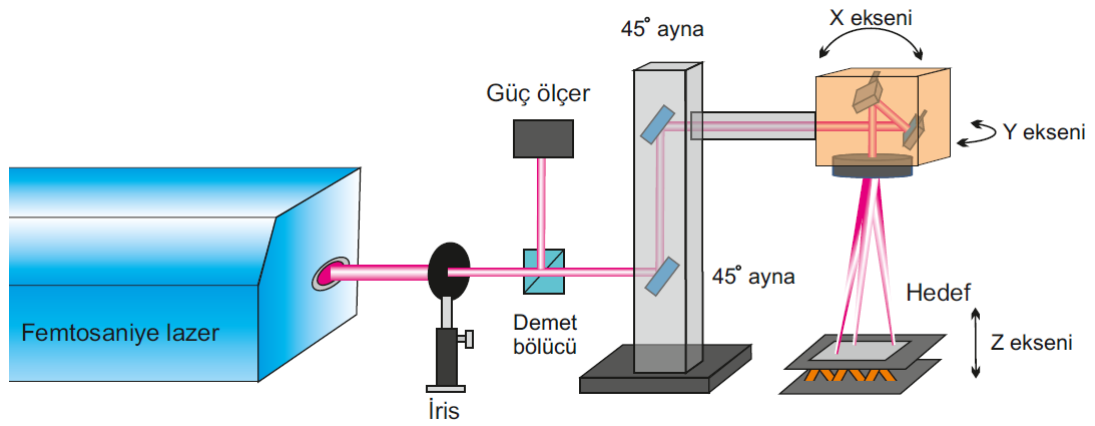
çıkın lazer demeti germe sisteminden sonra girdiği yükselteç sistemlerinde 2,5 mJ atım enerjisine ulaşmakta ve sıkıştırma sisteminden sonra sistemden çıkmaktadır. Lazer atım enerjisi; çeyrek dalga düzlemi ile kontrol edilebilmektedir. Lazer sisteminin içerdiği sıkıştırma sisteminde bulunan ızgaralardan birinin doğrusal hareket ettirilmesi ile ızgaralar arası mesafenin değişimi dolayısıyla atım süresinin kontrolü sağlanabilmektedir. Yüzey işleme çalışmaları 800 µJ enerjiye sahip atımların oluşturduğu lazer demeti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan Integra C femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazerin görüntüsü

Yüzey tarama işlemleri gerçekleştirilecek 316L paslanmaz çelik levhalar bir yüzeyi parlatılmış olarak Goodfellow firmasından temin edildi. Hassas giyotin kullanılarak 20x20x1 mm boyutlarında hazırlanan numuneler yüzey tarama işleminden önce alkol ile temizlendi. Yüzey tarama işlemi galvo aynalar ve 300 mm odak uzunluğuna sahip F-theta mercek kullanılarak gerçekleştirildi. Galvo ayna sistemine girmeden önce ayarlanabilir bir iristen geçirilerek 6 mm çapa düşürülen lazer demeti F-theta mercek ile malzeme yüzeyinde 50 µm spot oluşturulacak şekilde odaklandı. Bilgisayar

kontrollü aynaların hareketi ile malzeme yüzeyinde farklı aralıklarda çizgiler oluşturarak yüzey tarama işlemi gerçekleştirildi. Çalışma; yüzeylerin su tutmazlık özeliğinin incelenmesi ve yüzeylerin hücre büyümesi üzerindeki etkileri olmak üzere iki alt başlık altında incelendi. Su tutmazlık özeliğini incelemek için yüzey tarama işlemleri 10 mm/s sabit hızda 20, 40, 80 ve 160 μm aralıklı çizgiler ve 50 mm/s sabit hızda 75, 125, 175 μm aralıklı çizgiler halinde gerçekleştirildi. Yüzeyleri 75, 125, 175 μm aralıklı çizgiler halinde işlenen yüzeylerde hücre davranışları incelendi. Yüzey tarama işlemlerinin gerçekleştirildiği deneysel düzenek Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2. Yüzey tarama işlemlerinin gerçekleştirildiği deneysel düzenek

2.2.1. Yüzey karakterizasyonu

Yüzeyi işlenmiş paslanmaz çelik malzemelerin karakterizasyon işlemi taramalı elektron mikroskobu (SEM: ZEISS EVO 50 EP), temas açısı; video temas açısı sistemi (CAM 101) kullanılarak gerçekleştirildi. Her örneğin farklı noktalarından alınan 4 ölçümün sonucu ortalama temas açısını hesaplamak için kullanıldı. Yüzey pürüzlülük (R_a) analizi atmosfer ortamında profilometre (Zeiss Surfcom 1500, SD3) kullanılarak gerçekleştirildi. Her bir örnek için 4 farklı noktadan alınan ölçümlerin ortalamaları kullanılarak yüzey pürüzlülüğü belirlendi. İşlenmiş yüzeylerin kimyasal analizi X-Işın Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) (PHI 5000 VersaProbe) yöntemi ile gerçekleştirildi. X-Işın Fotoelektron Spektroskopisi sayesinde numunenin yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgiler elde edilmeye çalışıldı.

2.2.2. Lazerle işlenmiş plakalara hücre ekimi

Lazerle işlenmiş plakalar % 70 etanol ile sterilize edildi. PBS (Phosphate buffered saline) tampon çözeltisi yıkamasından sonra plakalar besiyeri içinde 24 saat inkübasyona alındı. Bunu takiben plakaların üzerine insan kemik iliği ortamında bulunan hücre türleri ekildi ve 24 saat sonunda biyokimyasal (WST) test ile hücre tutunması değerlendirildi. Hücre kaynağı olarak KÖGEM’de hali hazırda var olan hücre hatları kullanıldı: sünnet derisinden izole edilmiş fibroblast hücreleri, insan kemik iliği kaynaklı mezenkimal kök hücreleri (iKİ MKH) ve insan göbek bağı veni kaynaklı endotel hücreleri (HUVEC) kullanıldı. Hücreler işlenmiş ve işlenmemiş (düz) plakalara ekildi ve 24 saat sonunda canlı hücre sayısı WST testiyle belirlendi. Her hücre tipi ayrı plakalara ekildi. HUVEC için farklı besiyeri kullanıldı fakat tüm besiyerlerinde fetal bovin serum (hücrelerin tutunmasına yardımcı proteinler içerir) miktarı aynı (%15) tutuldu. Yüzeyler üzerine her tip hücreden aynı yoğunlukta hücre ekildi (10000/cm²).

2.2.3. Hücre ekilmiş plakaların mikroskopik yöntem ile incelenmesi

Hücreli plakalar üzerine yukarıda belirtilen hücreler ekildi ve 24 saat sonunda sabitlenerek ve hücrelerin yüzeyle etkileşimi (iyi tutunup tutunmadıkları ve mikro ve nano pürüzlülük açısından tutunmak için bir tercihlerinin olup olmadığı) taramalı elektron mikroskobu ile araştırıldı. Bunun yanında hücrelerin plaka yüzeyine ne kadar sağlam tutunduklarının belirlenmesi için yine 24 saat sonunda hücreler sabitlendi ve hücrelerin yüzeyle temas noktalarında yer alan integrin proteinleri (HUVEC için CD31, iKİ MKH ve fibroblastlar için CD29) için immunofluoresans olarak boyandı ve fluoresans mikroskobunda incelendi.

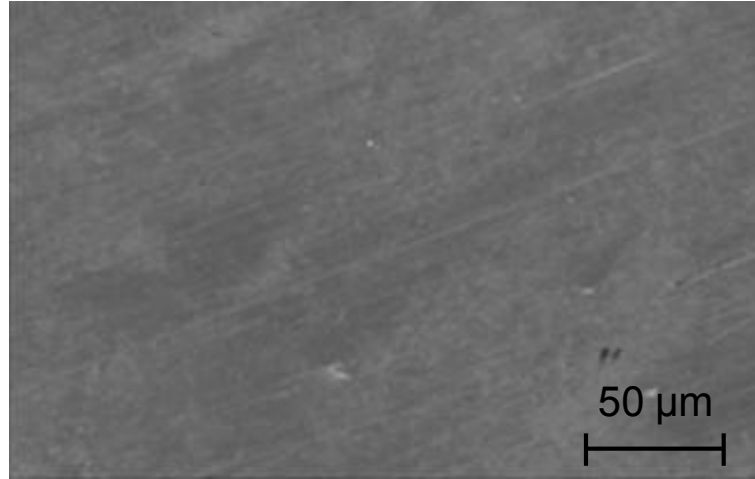
2.2.4. Lazerle işlenmiş plakaların yüzeylerinde kemik oluşturma

Mezenkimal kök hücreler metal plakalara ekilip uygun besiyeri ortamında (MEM + 10% FBS + 10 nM dexamethasone+50 µg/mL L-ascorbic acid 2-phosphate + 10 mM β-glycerophosphate + %0.2 primocin) 14 günlük ostreojenik (kemik) farklılaştırmaya alındı. Mezenkimal kök hücrelerin farklı yüzey özelliğine sahip plakalar üzerinde kemik oluşturma potansiyeli oluşan mineralize matrisin taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmesi sonucu değerlendirildi. Ayrıca sayısal bir veri elde

etmek için plakalar üzerindeki mineralize matris 0.1 N HCl kullanılarak çözdürüldü ve kalsiyum miktarı QuantiChrom Calcium Assay (DICA-500, Bioassay) kiti ile belirlendi.

2.3. Paslanmaz Çelik Plakaların Yüzeylerinde Oluşturulan Mikro ve Nanoyapıların Analizi ve Su Tutmazlık Üzerindeki Etkileri

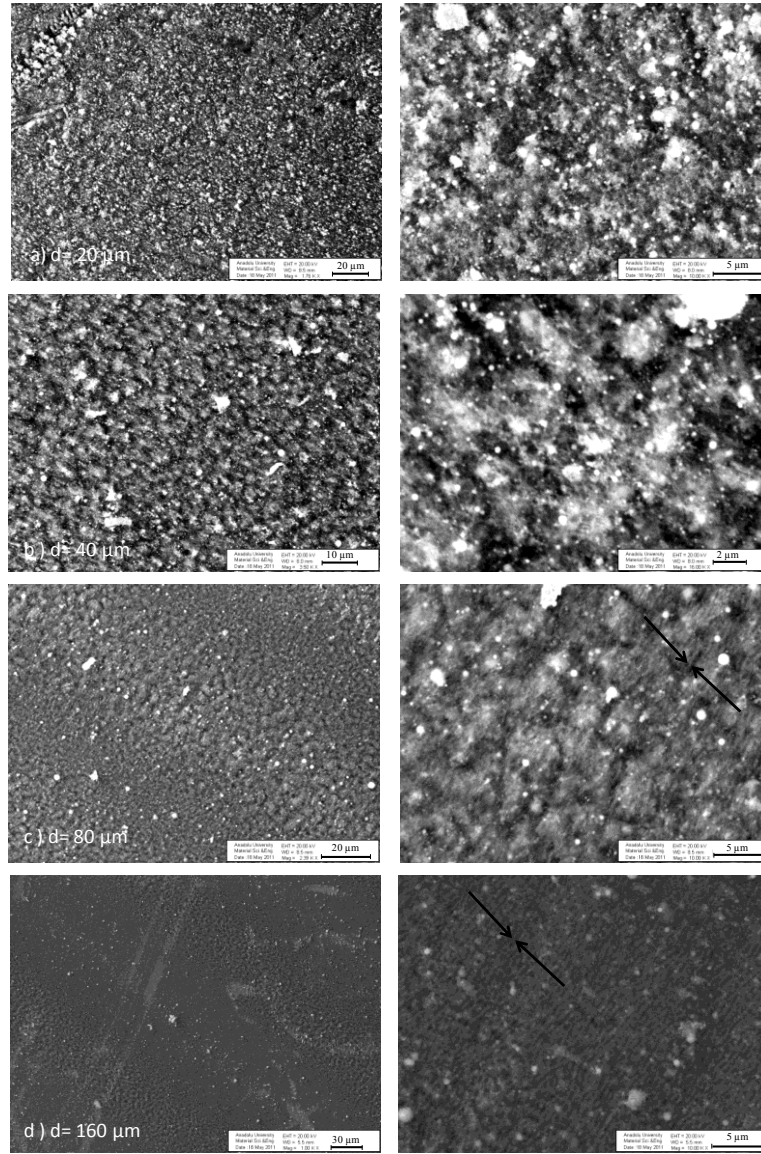
Femtosaniye lazer ile yüzey modifikasyonu çalışmasında kullanılan 316L paslanmaz çelik malzemeler bir yüzeyi parlatılmış malzemeler olup işlenmemiş yüzeye ait SEM görüntüsü Şekil 2.3'teki gibidir. Çalışmada malzeme üzerine gönderilen lazer demeti F-theta mercekten önce iristen geçirildi ve bu şartlarda odaklandığı noktadaki spot alanı 50 µm olarak belirlendi.



Şekil 2.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan 316L paslanmaz çeliğin parlatılmış yüzeyine ait SEM görüntüsü

Lazer demetinin 10 mm/s hızla hareket ettirildiği ve merkezden merkeze 20, 40, 80 ve 160 µm aralıklı birbirine paralel çizgiler ile oluşturulan örneklerde; lazer ışını yüzeylerin pürüzlülüğü üzerinde dikkate değer değişimler meydana getirdi ve periyodik yapıların oluşmasına neden oldu. Çalışma 10 mm/s hızda gerçekleştirildiği için ilerleme yönünde meydana gelen üst üste binme oranı % 80'dir. İkinci ekseninde meydana getirilen üst üste binme oranı 20 µm için % 60, 40 µm için % 20, 80 ve 160 µm için 0'dır. Yüzey çalışması yapılan malzemelere ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 2.4) 20 µm ve 40 µm aralıklı yapılan çalışmalarda iki ekseninde de üst üste meydana geldiği için oluşan periyodik yapılar daha geniş aralıklarla yapılan çalışmalara göre farklılık göstermektedir. Spot aralıkları 20 ve 40 µm olan

çalışmalarda tepecikli yapılar oluşurken 80 ve 160 μm aralıklarla yapılan çalışmalarda bunlara ek olarak hareket eksenine dik yönde paralel dalgalı yapıların oluştuğu göze çarpmaktadır (şekil 2.4c-d). Bu dalgalı periyodik yapılar arası mesafe yaklaşık 400 nm olarak ölçölmüştür. Oluşan bu periyodik yapıların gelen lazer demeti ile yüzeiden saçılan dalgaların girişimi sonucu oluştuğu düşünölmektedir. Periyodik yapılar arası mesafenin kullanılan lazerin dalgaboyununun yarısı 400 nm'ye eşit olması bu durumun sonucu olduğunu göstermektedir.



şekil 2.4. 10 mm/s sabit tarama hızında farklı aralıklarda işlenmiş yüzeylere ait SEM görüntöleri

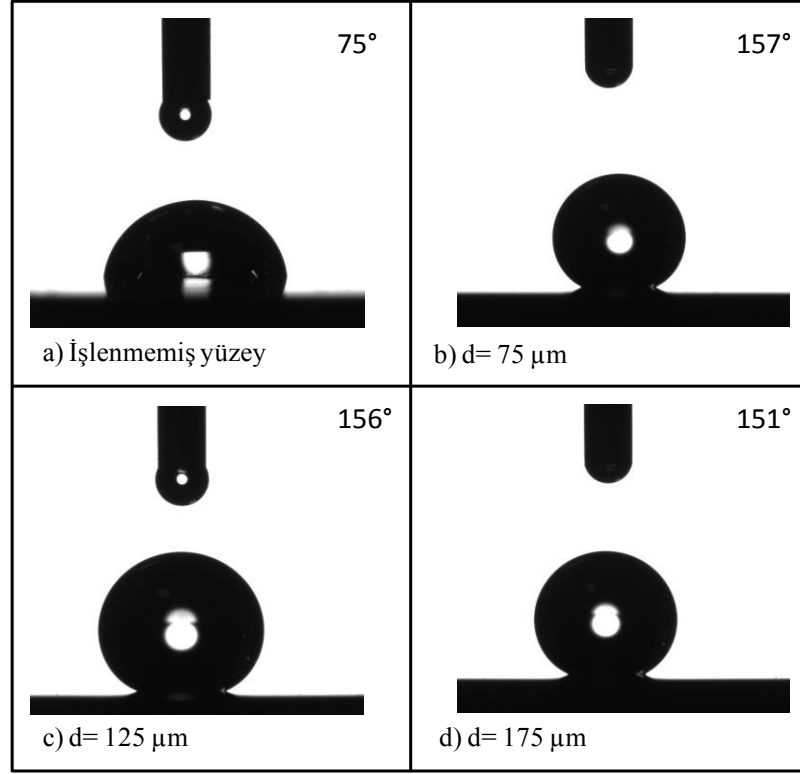
Üretimden hemen sonra örneklerin temas açısı ölçömleri gerçekleştirildiğinde işlenmemiş yüzeyin temas açısı 75° iken, yüzeyi işlenmiş tüm örneklerin su tutan

(hidrofilik) bir özellik gösterdiği ortaya çıkmıştır. Üretimden 86 gün sonra yapılan ölçümlerde 20 µm aralıklarla yapılan örnekler üretimden hemen sonra olduğu gibi tamamen su tutan (hidrofilik) bir özellik gösterirken, 40 µm aralıklarla yapılan örnek su tutma özeliği cihazın ölçemeyeceği düzeydedir (Şekil 2.5a-b). 80 µm aralıklarla yapılan örneklerin üretimden 86 gün sonra temas açıları ortalama 141° olarak ölçüldü (Şekil 2.5c). Benzer olarak 160 µm aralıklarla yapılan örneklerin 86 gün sonundaki kontak açı değerleri ortalama 153° olarak ölçüldü (Şekil 2.5d). Üretimden 186 gün sonra temas açı ölçümleri tekrarlandığında 20, 40, 80 ve 160 µm aralıklı örnekler için sırasıyla 72, 109, 147 ve 148° olarak ölçüldü (Şekil 2.5).

| Üretimden 86 gün sonra | Üretimden 186 gün sonra | Üretimden 86 gün sonra | Üretimden 186 gün sonra |
|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| | | | |
| a) d= 20 µm | | b) d= 40 µm | |
| | | | |
| c) d= 80 µm | | d) d= 160 µm | |

Şekil 2.5. Farklı aralıklı çizgiler (20, 40, 80 ve 160 µm) halinde yüzeyleri işlenmiş paslanmaz çelik malzemelerin farklı zamanlara ait temas açı sonuçları

Hücre davranışlarının incelenmesi amacı ile hazırlanan yüzeylerde de su tutmazlık özeliği incelendi. Şekil 2.6'da yüzeyi parlatılmış ve 50 mm/s hızda 75 µm, 125 µm ve 175 µm aralıklı çizgiler halinde lazer modifikasyon işlemi yapılmış yüzeyler üzerine damlatılmış su damlaları görülmektedir. Yüzeyi parlatılmış örnekler üzerinde temas açısı 75° iken yüzeyi işlenmiş örneklerde elde edilen temas açıları sırasıyla 157°, 156° ve 151°dir.



Şekil 2.6. Hücre büyütme çalışmalarında kullanılmak amacı ile yüzeyleri sabit tarama hızı (50 mm/s) ile a) işlememiş yüzey, b) 75, c) 125, d) 175 μm aralıklarla işlenmiş yüzeylerin temas açısı

Literatür incelendiğinde birçok çalışmada lazer ile modifiye edilmiş yüzeylerin gösterdiği su tutmaz özeliğinin nedeni lazerin etkisi ile yüzeylerde oluşan pürüzlülük olarak belirtilmektedir [42]. Wenzel tarafından yapılan modelde yüzey pürüzlülüğünde meydana gelen artışın temas açısının artışının temel nedeni olduğu belirtilmektedir. Ancak bu model aşırı pürüzlülüğe sahip yüzeylerin temas açısı değişiminde ve su tutan özellikten su tutmaz davranışa geçmede başarılı sonuçlar vermemektedir [99]. Cassie ve Baxter tarafından kompozit malzemeler üzerinde yapılan çalışmada, yüzeylerde elde edilen temas açısının Wenzel'in modelinden daha yüksek değerlere ulaştığı fark edilmiştir [99]. Yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, işlenmiş yüzeylerde ortaya çıkan su tutmaz davranış sadece yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanmamaktadır. Çünkü, yüzey modifikasyon işleminin hemen ardından yüzeyler su tutmaz davranışın aksine su tutan özellik göstermektedir. Yüzeylerin temas açısı sadece yüzey pürüzlülüğüne bağlı olmuş olsaydı yüzey yapıları zamana bağlı olarak değişmediğinden üretimden belli bir süre sonra ortaya çıkan su tutmaz davranışın üretimden hemen sonra da gözlenmesi beklenirdi.

Tablo 2.1. Yüzeyleri femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazer ile işlenen paslanmaz çelik malzemelerin yüzeyindeki karbon, oksijen oranlarının ve temas açılarının değişimi

| Çizgi aralığı | C oranı (% c/s) | O oranı (% c/s) | Temas açısı (°) |
|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 20 µm | 26.8 | 62.3 | 72 |
| 40 µm | 24.7 | 57.2 | 109 |
| 80 µm | 34 | 47.4 | 147 |
| 160 µm | 49.5 | 38.7 | 148 |

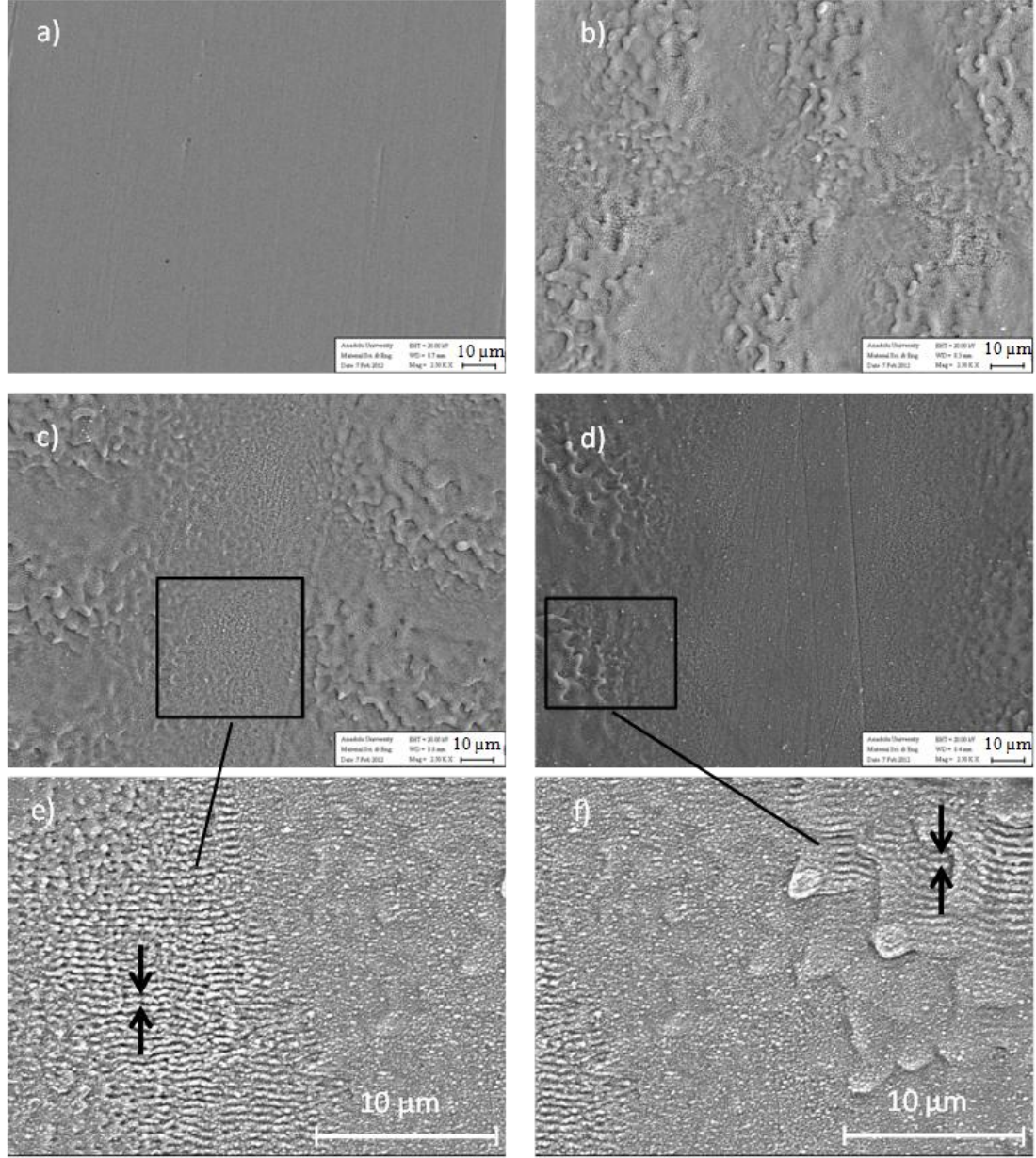
Karbon oranlarındaki bu farklılık Kietzig tarafından femtosaniye lazer kullanarak farklı metalik malzemeler üzerinde yaptığı çalışmada da gözlenmiştir [99]. Kietzig ve diğerleri temas açısının zamana bağlı değişimini yüzeydeki karbon miktarındaki değişimin bir sonucu olduğu yorumunda bulunmuştur. Kietzig'e göre;

“Karbon dioksit karbon içerisinde aktif manyetit (Fe_3O_4) sayesinde çözünmektedir. Burada lazer enerjisi aktif manyetitin yaratılmasında rol oynadığı düşünülmektedir. Aktif manyetit stokiyometrik olmayan oksijence yetersiz bir demir oksit tozudur. Karbon dioksit, karbon monoksit ve sıfır değerlikli karbona dönüşür ve stokiyometrik Fe_3O_4 oluşturmak için oksijen anyonları alışımın örgülerindeki boşluklara transfer edilir. Zhang tarafından oda sıcaklığında saf CO_2 ile gerçekleştirilen çalışmada reaksiyonun çok yavaş olduğu belirtilmiştir. Zhang tarafından gözlenen bu yavaş reaksiyon temas açısının zamana bağlı olarak değişiminin bir açıklaması olabilir. Kietzig tarafından yapılan çalışmada lazer ile yüzey işleminden hemen sonra da yüzeydeki karbon miktarında bir artış olduğu gözlenmiş, bu artış lazer demetinin yüzeye ulaşması ile lazer atımlarının ayrışma reaksiyonunu aktive etmesi ve yüzeyde karbon birikmesine neden olduğu ile açıklanmış.

Ancak ilk etkileşim ile oluşan ayrışma sonucu biriken karbon miktarı tüm yapıyı sarmaya yeterli olmadığından demir oksitin su tutan özeliği ortaya çıkmaktadır. Polar demir oksit malzemenin su tutan özeliği Wenzel'in teorisine de bağlı olarak yüzeyde oluşan pürüzlülük ile artmaktadır. Bu durum yüzey işleminin hemen ardından yüzeylerin gösterdiği su tutan özeliği açıklamaktadır. Zamanla, CO_2 ayrışma reaksiyonu devam etmekte ve polar olmayan karbon pürüzlü yüzeyde birikerek lazerin yüzeyde oluşturduğu pürüzlülükle birlikte yüzeyin su tutmaz olmasına neden olmaktadır” [99].

Hücre ekme çalışmalarında kullanılmak üzere yüzeyleri femtosaniye lazer kullanılarak modifiye edilmiş örneklerin SEM görüntüleri Şekil 2.8'de görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyler farklı morfolojinin olduğu 3 bölgeye ayrılabilir (Şekil 2.8c). Lazer spotunun merkezinde elde edilen morfoloji diğer bölgeler ile karşılaştırıldığında daha düzgün bir yapıya sahip olup mikronaltı boyutlu küçük kraterlerden oluşmaktadır. Lazer spotu sınırlarında, lazerin hareketine aksi yönde erimiş metalin tekrar katılması sonucu oluşan mikro boyutlu dalgalı yapılar görülmektedir (Şekil 2.8c-e). Bu yapıların içinde nanometre ölçeklerinde

periyodik yapılarında oluştuğu görülmektedir (Şekil 2.8e). Nanometre ölçeklerinde periyodik yapıların oluştuğu diğer bir bölge ise spotun sınır bölgelerinden başlayarak iki paralel spot hattı arasında kalan bölgedir. Ayrıca bu bölgede boyutları 100 nm'nin altında olan nano noktalardan görülmektedir (Şekil 2.8f).



Şekil 2.8. Hücre büyütme çalışmalarını gerçekleştirmek amacı ile yüzeyleri farklı aralıklarda çizgiler halinde işlenen 316L paslanmaz çelik yüzeylere ait SEM görüntüleri. a) işlenmemiş yüzey, b) 75 µm, c) 125 µm, d) 175 µm aralıklarla işlenmiş yüzeyler ve spot sınırlarında oluşan e) mikroyapılar, f) nanoyapılar

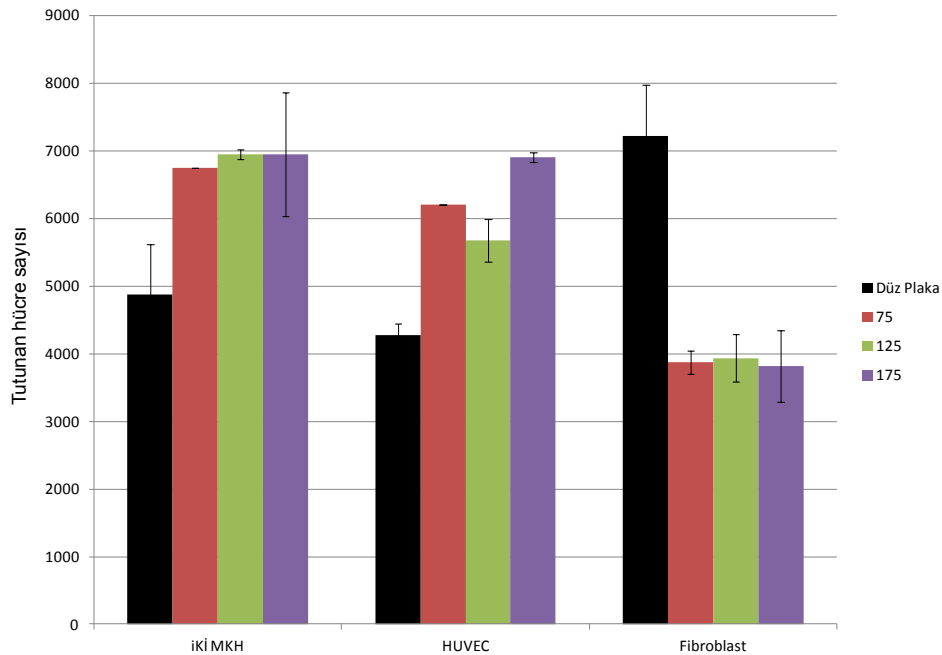
Profilometre kullanılarak elde edilen yüzey pürüzlülük sonuçlarına göre 75 µm ve 125 µm aralıklı çizgiler halinde taranmış örneğin pürüzlülüğü ($R_a = 0.0605 \mu\text{m}$)

işlenmemiş yüzeye ($R_a = 0.0109 \mu\text{m}$) göre oldukça fazla olup, $175 \mu\text{m}$ çizgiler halinde işlenmiş yüzeyin pürüzlülüğü $0.0395 \mu\text{m}$ 'dir.

2.4. Lazerle İşlenmiş Plakalar Üzerine Ekilen Hücrelerin Tutunmalarının İncelenmesi

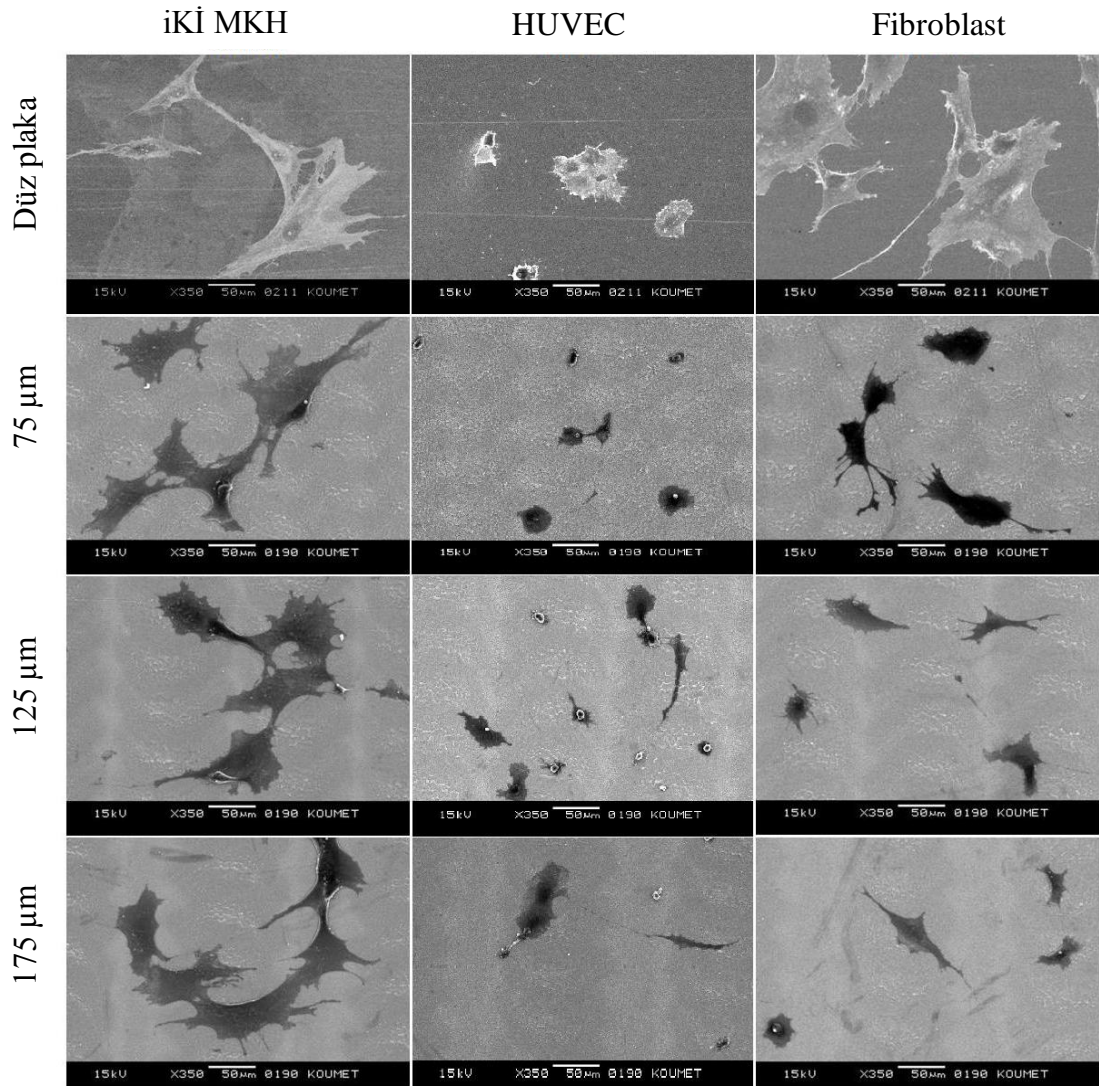
2.4.1. Kemik öncülü kök hücrelerin yüzeylerdeki davranışları

Lazerle işlenmiş plakaların üzerine insan kemik iliği ortamında bulunan hücre türleri (sünnet derisinden izole edilmiş fibroblast hücreleri, insan kemik iliği kaynaklı mezenkimal kök hücreleri (iKİ MKH) ve insan göbek bağı veni kaynaklı endotel hücreleri (HUVEC)) ekildi ve 24 saat sonunda WST testi ile hücre tutunması değerlendirildi (Şekil 2.9). WST testi sonuçlarına göre düz plakalara en çok fibroblast hücreleri tutunurken, yüzeyleri lazerle işlenmiş plakalarda fibroblast hücrelerinin tutunma oranının azaldığı belirlendi. Fibroblast hücrelerinin aksine iKİ MKH ve HUVEC hücrelerinin tutunma oranının arttığı gözlemlendi. Lazerle işlenmiş plakalar üzerindeki hücre tutunması kendi aralarında değerlendirildiğinde iKİ MKH ve fibroblast hücrelerinin tutunma oranı açısından anlamlı bir fark göstermediği yalnız HUVEC hücrelerinin $175 \mu\text{m}$ aralıklarla işlenmiş yüzeyde daha çok tutunduğu belirlendi.



Şekil 2.9. Düz plakalar ve lazerle işlenmiş plakalar (75, 125, 175) üzerinde 24 saat sonunda tutunan hücre sayıları

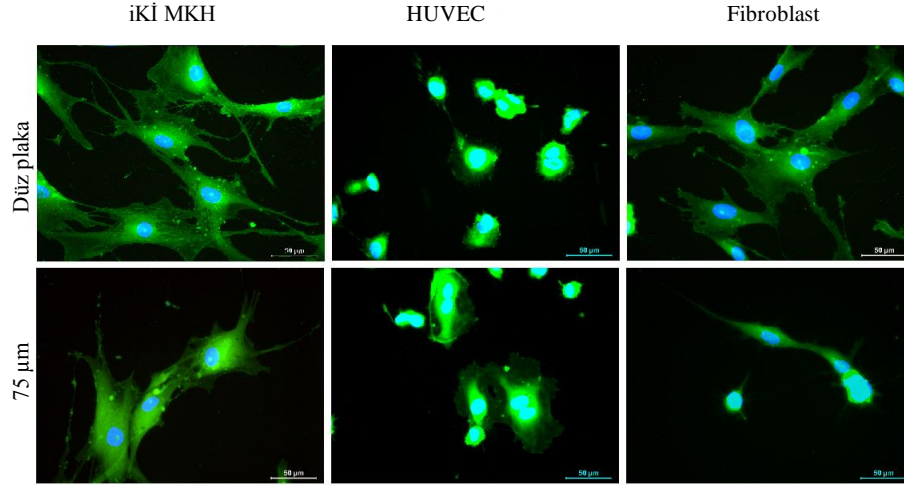
Lazerle işlenmiş plakalar üzerinde 24 saat inkübe edilen hücrelerin SEM görüntüleri alındığında hücrelerin hem mikro hem de nano yapılara tutunabildiği gözlemlendi (Şekil 2.10). Bunun yanında, düz plakalara tutunup yayılan fibroblastlar lazerle işlenmiş plakalar üzerinde hücresel bazda daha dar alanlı bir yayılma gösterebilmiş ve yüzeye tutunmada zorlanmanın belirtisi olan filopodia uzantıları (ince, sağlam olmayan uzantılar) oluştuğu belirlendi. Bu fark floresan mikroskop görüntülerinde daha net ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.11).



Şekil 2.10. Düz plakalar ve lazerle işlenmiş plakalar (75, 125, 175) üzerinde 24 saat sonunda tutunan hücrelerin SEM görüntüleri

Bunun tam tersi olarak, düz plakalara ekilen iKİ MKH'lerinde filopodia oluşumu görülürken lazerle işlenmiş plakalarda hücre yayılımının gerçekleştiği belirlendi ve filopodia oluşumlarına ise pek rastlanmadı. HUVEC hücreleri lazerle işlenmiş

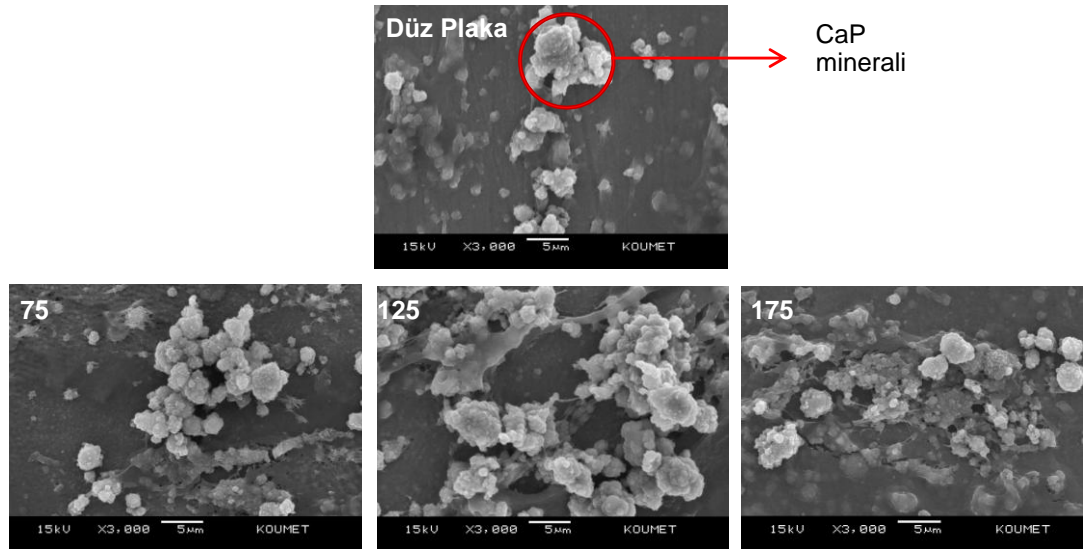
plakalarda morfolojik olarak daha geniş yayılım alanına sahip gibi görünse de temelde belirgin bir fark görülmemiştir (Şekil 2.10 – 2.11).



Şekil 2.11. Düz plakalar ve lazerle işlenmiş plakalar (75) üzerinde 24 saat sonunda tutunan hücrelerin floresan mikroskobu görüntüleri

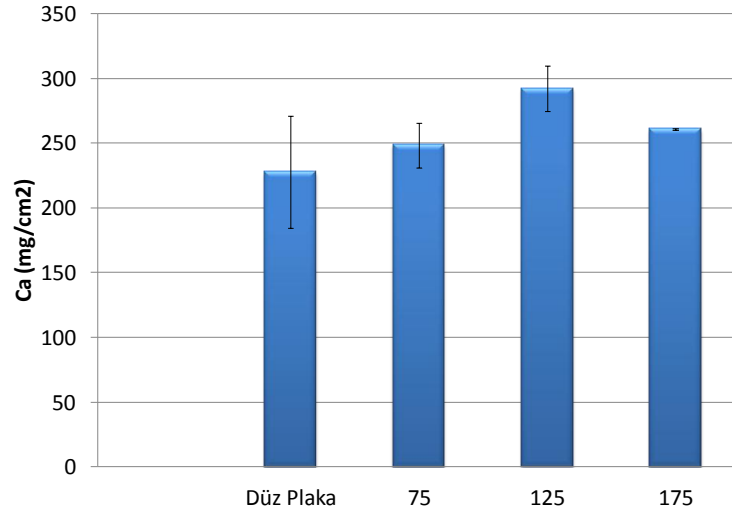
2.4.2. Paslanmaz çelik plakalar üzerinde kemik oluşumu

Plakalar üzerine iKİ MKH'leri ekildi ve kemik oluşumunu uyarma besiyerinde muhafaza edilerek 14 gün sonunda plaka yüzeyinde oluşan kemik dokuları SEM ile değerlendirildi. Tüm (düz ve lazerle işlenmiş) plakalar üzerinde kemik dokusu oluşumu, tipik kalsiyum-fosfat (CaP) minerali birikimi gözlemlendi (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Paslanmaz çelik plakalar üzerindeki iKİ MKH'lerin osteojenik farklılaşma sonucu oluşturdukları kemik dokusunun SEM görüntüleri. Yuvarlak içine alınan yapı plaka yüzeyine biriken kalsiyum-fosfat (CaP) mineralidir. Tüm plakalar üzerinde kemik dokusu oluşumu gözlenmiştir

Kemik oluşumunu sayısal bir veriye çevirmek ve örnekler arasında karşılaştırma yapabilmek amacı ile plakalar üzerindeki mineralize matris hidroklorik asit kullanarak çözünmüş ve kalsiyum miktarı belirlenmiştir (Şekil 2.13). Sayısal veriler incelendiğinde en çok CaP birikimi 125 µm aralıklarla lazerle işlenmiş plaka üzerinde elde edildi.



Şekil 2.13. Paslanmaz çelik plakalar üzerindeki iKİ MKH'lerin osteojenik farklılaşma sonucu oluşturdukları kemik dokusunda biriken kalsiyum (Ca) miktarı. En yüksek miktar lazerle işlenmiş 125 plakanın üzerinde elde edilmiştir

2.5. Sonuçlar

Doktora çalışmasının bu bölümünde yüzeyleri çok kısa atım uzunluğuna sahip Ti:Safir lazeri ile işlenen paslanmaz çelik malzemelerin kalça protezine uygunluğu hücre kültürü çalışmaları ile değerlendirildi. Kemik öncülü kök hücrelerin (iKİ MKH) yüzeyleri lazer ile çizgiler oluşturacak şekilde işlenen örneklerde tutunma ve kemik oluşturma oranının düz plakalara göre daha yüksek olduğu belirlendi. İşlenen yüzeyler arasında yapılan incelemede ise 125 µm aralıklı çizgiler halinde işlenen yüzeylerin kemik oluşumu için en uygun yüzey olduğu belirlendi. Endotel hücrelerin de bu yüzeylere daha yüksek oranda tutunması oluşan kemik dokusunun damar ağına sahip olabileceğini ve daha sağlıklı gelişebileceğini gösterdi. Bunlara ek olarak lazer ile işlenmiş yüzeylerde fibroblast hücrelerinin tutunmasının azaldığı tesbit edildi. Bu tür bir yüzeyin kalça protezinde kullanılmasının zamana bağlı olarak görülen fibröz doku oluşumu ve osteoliz (kemik yıkımı) problemlerinin azaltılmasında yardımcı olabileceği kanısındayız.

3. FEMTOSANIYE LAZER İLE SIVI İÇİNDE NANOPARÇACIK ÜRETİMİ VE İŞLEM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

Son yıllarda çok çeşitli kullanım alanlarından dolayı metalik nanoparçacıkların sentezlenmesi önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir [100]. Nanoparçacıklar üzerindeki bu büyük ilginin nedeni, kuantum ölçek boyutlarında, yüzey plazmonlarından, serbest yüzey enerji ve yüzey alanlarından dolayı sahip oldukları üstün optik, manyetik ve elektriksel özelliklerinden dolayıdır [101]. Uygulama alanlarına göre altın, gümüş, titanyum, kobalt, nikel ve daha birçok metalden nanoparçacık üretilmektedir. Nanoparçacık üretiminde kullanılan birçok teknik vardır ve bunlar Bölüm 1’de irdelenmiştir.

Lazer aşındırma tekniği; metal hedeften nanoparçacık üretimi gaz veya sıvı ortamında gerçekleştirilerek sırasıyla nano tozlar veya koloidal çözelti olarak nanoparçacık elde etme imkânı vermektedir. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında lazer ile nanoparçacık üretimi basit ve hızlı bir metottur. Lazer ile nanoparçacık üretiminde uzun reaksiyon sürelerine, yüksek sıcaklıklara veya çok adımlı kimyasal prosedürlere ihtiyaç duyulmamaktadır. Basitliğinin aksine bu metot ile metallere yarıiletkenlere ve polimerlere kadar her türlü malzemeden üretim yapılabilmektedir. Bu bölümde Ti:Safir lazerle sıvı ortamında altın ve gümüş nanoparçacıkların üretimi ve boyutlarının kontrol edilmesi için gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ve elde edilen sonuçlarına yer verilmektedir.

3.1. Atımlı Lazer ile Sıvı Ortamında Nanoparçacık Üretimi

Asil metallere üretilen nanoparçacıklar medikal, biyobilimi, enerji teknolojileri (yakıt hücreleri ve güneş hücreleri), çevre teknolojileri (malzeme döngüsü, malzemenin yok edilmesi), fotonik ve bilgi teknolojileri alanlarındaki uygulama potansiyelinden dolayı son dönemde büyük ilgi çekmektedirler [102]. Altın ve gümüş nanoparçacıkların elektromanyetik spektrumun görünür bölge aralığında ortaya çıkardıkları keskin ve belirgin optik davranışları bu metallere üretilen nanoparçacıkların opto-elektronik ve algılayıcı sistemlerde kullanılmasını sağlamıştır

[103,58]. Nanoparçacıklara ait plazmon rezonansının geniş bir aralıkta kontrol edilebilir olması birçok uygulama açısından istenilen bir durumdur [104]. Saf su içerisinde 800 nm dalgaboyuna sahip Ti:Safir lazeri kullanılarak üretilen gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumu 415 nm olarak ölçülmüştür [103]. Phuoc, 5.5 ns atım uzunluğunda ve 1064 nm dalgaboyundaki Nd:YAG lazeri kullanarak sıvı ortamında ürettiği gümüş nanoparçacıkların soğurma piklerini 394 ve 397 nm aralığında ölçmüştür [105]. Silva, 8 ns atım uzunluğu, 10 Hz tekrarlama oranı ve 221 mJ/cm² akıda çıkış verecek şekilde ayarladığı Nd:YAG lazerin ikinci harmoniğini (532 nm) kullanarak metanol, aseton, etilen-glikol ve gliserin ortamında ürettiği gümüş nanoparçacıklardan 395nm-430nm aralığında değişen soğurma pikleri elde etmiştir [106].

Bölüm 1’de de belirtildiği gibi nanoparçacıkları cazip kılan fiziksel ve kimyasal özellikleri parçacıkların boyutlarına bağlı olduğu için boyutlarının kontrol edilmesi uygulamalar açısından çok önemlidir. Katıdan sıvı duruma geçiş malzemenin yüzeyinden başladığı için nano ölçeğin etkisini belirtmek için verilecek en iyi örnek hacimsel yapıya göre erime sıcaklığında meydana gelen azalmadır. Altın hacimsel yapıdan 20 nm boyutlarına indirildiğinde erime sıcaklığı yaklaşık 50 °C azalma meydana gelirken, 20 nm’den 5 nm’ye indirildiğinde erime sıcaklığında meydana gelen azalma yaklaşık 400°C’dir [49]. Nanoparçacıkların üretimden hemen sonra gösterdikleri topaklanma eğilimi istenilen boyutlarda üretimlerinin yanı sıra kararlılıklarının sağlanması gerektiğini ortaya çıkarmaktadır [107].

Sol-gel, çöktürme ve solvotermal gibi kimyasal metotlar çok çeşitli malzemelerden nanoparçacıkların üretildiği bilimsel altyapısı iyice oturmuş kimyasal metotlardır. Kimyasal metotlar kullanılarak 10-20 nm aralığında ve küçük parçacık boyut dağılımına sahip nanoparçacıkların üretilmesi mümkündür [108] Ancak kimyasal yöntemlerde üretim süresince kimyasal malzeme veya ek malzeme kullanma gerekliliği sebebiyle toksin problemi ortaya çıkmakta, bu da medikal uygulamalarda kullanımını azaltmaktadır [109, 55].

Diğer yandan lazer ile üretimi yapılan nanoparçacıklar yüksek saflıkları sebebiyle çok ilgi uyandırmaktadır. Bir katı malzeme femtosaniye lazer kullanılarak aydınlatıldığında, enerjinin malzeme tarafından soğurulmasından sonra malzemedan

atomların veya atom kümelerinin çıkışı başlar [102]. Hızlı birleşme ve topaklanmanında etkisi ile lazer ile aydınlatılan malzemeden onlarca nanometreden yüzlerce nanometreye kadar değişen boyutlarda nanoparçacık elde edilebilir [76]. Lazer ile nanoparçacık üretim mekanizmasını anlayabilmek ve üretimi kontrol altına almak için birçok farklı lazer ve lazer parametresi ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir [58, 61-64]. Mafune ve diğerleri [64], 532 nm dalgaboyuna sahip Nd:YAG lazeri kullanarak Sodyum dodecyl sulfat (SDS) sulu çözeltisi içinde gümüş nanoparçacıkları üretmiştir. Mafune diğerleri nanoparçacıkların boyutlarının saf su içinde bulunan SDS konsantrasyonunun artırılması veya lazer enerjisinin azaltılması ile küçültülebileceğini ileri sürmüştür. Tilaki ve diğerleri [110] farklı türlerde ve mikarlarda yüzey aktif madde kullanarak nanoparçacıkların büyümesini daha kontrollü hale getirmeye çalışmışlardır. Tsuji ve diğerleri [111] yine Nd:YAG lazerin üç harmoniğini kullanarak gümüş hedef üzerinde dalgaboyu aşındırma verimliliği üzerindeki etkisini incelemiştir. Tsuji ve diğerleri aşındırma verimliliğini interband soğurma spektrumu sonuçlarını kullanarak belirlemiştir. Yaptıkları çalışmada lazer dalgaboyu arttırıldığında aşındırma verimliliğinin azaldığının sonucuna varmışlardır. Yapılan tüm çalışmalara rağmen lazer ile nanoparçacık üretiminde üzerinde çalışması gereken konular mevcuttur.

3.2. Sıvı İçinde Nanoparçacık Üretim Sistemi

Altın ve gümüş nanoparçacıkların saf su içerisinde üretimi atımlı yüksek hızlı Ti:Safir lazeri kullanılarak gerçekleştirildi. Deneysel çalışmalarda kullanılan yüksek hızlı Ti:Safir lazeri; Chirped Pulse Amplification (CPA) tekniğine göre oluşturulmuş olup; 30 MHz tekrarlama oranında femtosaniye sürelerde atım üreten fiber salıncı, atım süresini arttırmak için kullanılan germe sistemi, atım enerjisinin arttırıldığı iki güçlendirici sistem ve yine atım süresini femtosaniye değerlerine düşüren sıkıştırma sistemi olmak üzere 5 ana yapıdan oluşmaktadır (Bakınız Bölüm 2).

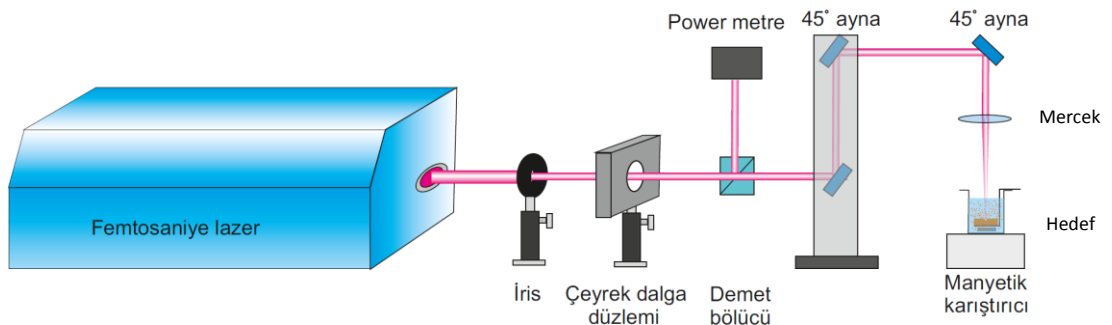
Altın ve gümüş nanoparçacıkların üretimi, saf su ve yüzey aktif maddeden (SDS: sodyum dodesil sülfat ($C_{12}H_{25}NaSO_4$)) oluşan sıvı içerisine yerleştirilen sırasıyla % 99.5 ve % 99.8 saflığa sahip metalik hedefler kullanılarak gerçekleştirildi. Lazer enerjisinin ve yüzey aktif madde (SDS) konsantrasyonunun etkisini belirlemek için yapılan çalışmada lazer atım enerjisi Tablo 3.1’de belirtildiği gibi 200 – 800 μJ

aralığında 200 μJ 'lük adımlarla, SDS konsantrasyonu ise 10^{-3} ve 10^{-2} M olarak değiştirildi. Lazer demeti 100 mm odak uzunluğuna sahip düz-dışbükey mercek kullanılarak metal hedefler üzerine odaklandı. Mercekten önce kullanılan ayarlanabilir iris ile lazer demeti temizlenerek 6 mm'ye düşürüldü.

Tablo 3.1. Altın ve gümüş nanoparçacıkların saf su içinde lazerle üretimi sırasında kullanılan lazer parametreleri ve SDS oranları

| No | Lazer atım enerjisi (μJ) | SDS Konsantrasyonu (M) | Lazer atım enerjisi (μJ) | SDS Konsantrasyonu (M) |
|-------|---------------------------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| Altın | | Gümüş | | |
| 1 | 800 | 10^{-3} | 800 | 10^{-3} |
| 2 | 600 | 10^{-3} | 600 | 10^{-3} |
| 3 | 400 | 10^{-3} | 400 | 10^{-3} |
| 4 | 200 | 10^{-3} | 200 | 10^{-3} |
| 5 | 400 | 10^{-3} | 400 | 10^{-3} |
| 6 | 400 | 10^{-2} | 400 | 10^{-2} |

Nanoparçacıkların üretimi 40 ml saf su ve yüzey aktif madde içeren 100 ml hacimli beher içinde gerçekleştirildi. Bu şartlarda beherin tabanına yerleştirilen hedefin üzerindeki sıvı kalınlığı 20 mm olarak ölçüldü. Sıvı ortamında gerçekleştirilen üretim esnasında oluşan buhar kabarcıklarının lazer demetinin metal hedefe ulaşmasını engelleme ihtimali nedeniyle, manyetik karıştırıcı kullanılarak ortam sıvısı karıştırıldı. Tablo 3.1'de belirtilen her bir parametre için lazerin hedef üzerine odaklanma süresi 30 dakikadır. Çalışmalarda kullanılan deneysel düzenek Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Altın ve gümüş hedeflerden sıvı içerisinde nanoparçacık üretiminde kullanılan deneysel düzenek

Üretilen nanoparçacıkların boyutsal dağılımları ve sıvının zeta potansiyeli Nanotrack 250 ve Malvern Nano ZS90 cihazları kullanılarak belirlendi. Parçacıkların görüntülenmesi JEOL JSM 6400F marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Jeol 2100F 200kV HRTEM Geçirimli Elektron Mikroskobu kullanılarak gerçekleştirildi. Taramalı Elektron mikroskobu ile gerçekleştirilen görüntüleme işlemlerinde nanoparçacık içeren sıvıdan alınan bir damla yüzeyi parlatılmış paslanmaz çelik levha üzerine damlatılarak 15 dakika süresince 120 °C sıcaklığında fırın içerisinde bekletildi ve suyun buharlaşması sağlandı. Yüzeydeki nanoparçacık miktarını arttırmak için bu adım 5 defa tekrarlandı. Nanoparçacık içeren çözeltinin plazmonik özelliklerini belirlemek için soğurma spektrumları Varian Cary – 50 UV-görünür bölge spektrofotometresi ile alındı.

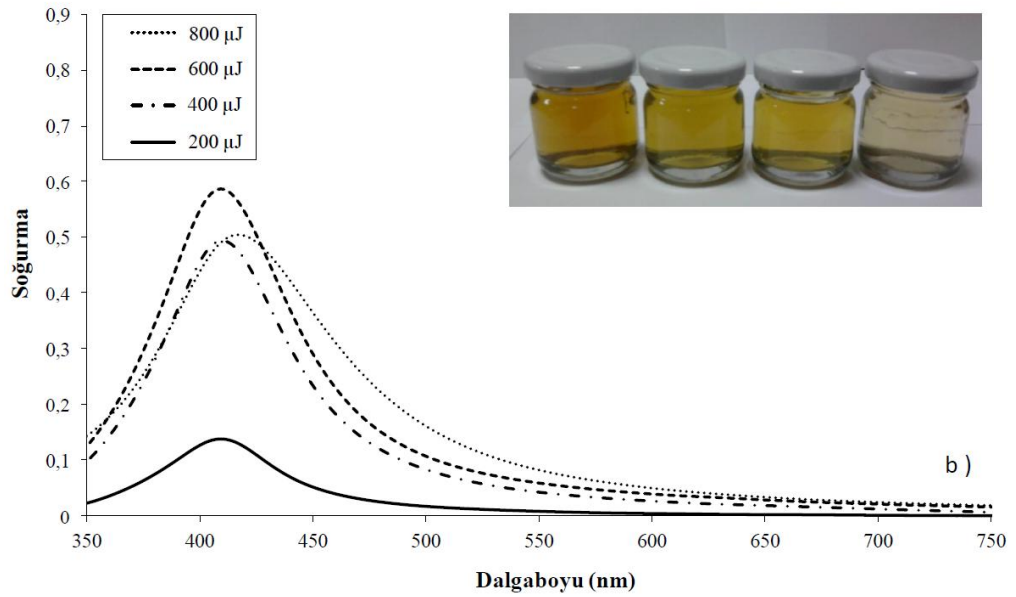
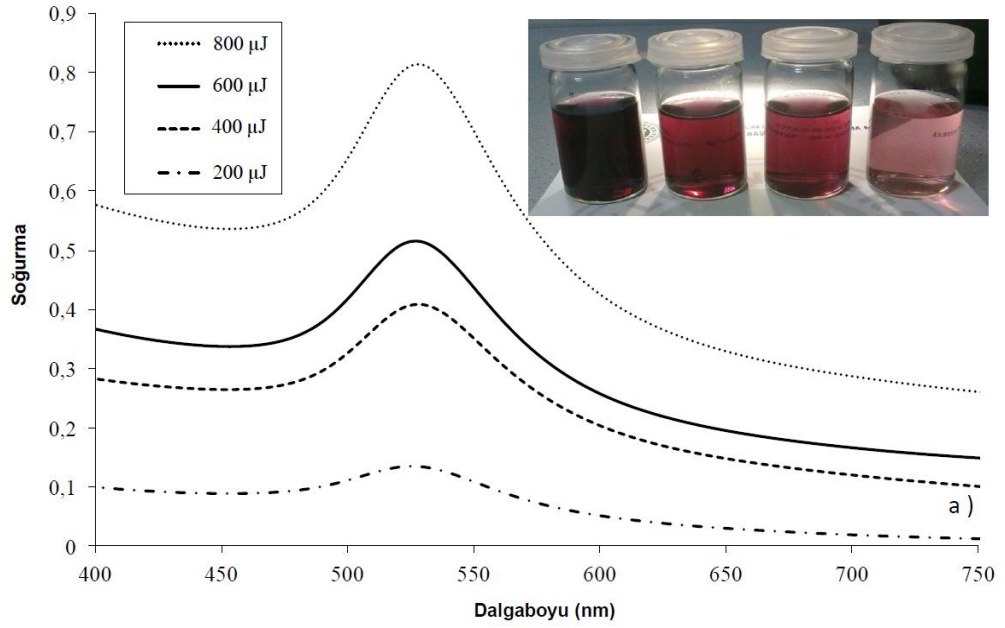
3.3. Lazer Enerjisinin Parçacık Boyutları Üzerindeki Etkisi

Sıvı içerisinde gerçekleştirilen aşındırma işleminin başında şiddetli bir plazma bulutunun oluştuğu gözlemlendi. Kısa süre sonra sıvı içerisindeki nanoparçacıkların konsantrasyonunun artmasından dolayı altın içeren çözeltinin rengi kırmızıya, gümüş içeren sıvının rengi sarıya dönmeye başladı (Şekil 3.2). Ayrıca, nanoparçacık konsantrasyonunun artması, gelen lazer demetinin saçılmasına veya soğurulmasına neden olduğundan üretimin ilk zamanlarında oluşmaya başlayan plazmanın şiddetinde zamanla azalma meydana geldi.

Metal ve yarıiletken nanoparçacıkların optik soğurma bandı, boyutları ve en boy oranları ile ilişkili olduğundan, parçacıklara ait UV/VIS/NIR spektrumu, nanoparçacıkların optik özellikleri ve elektronik yapıları hakkında birçok bilgi edinmemizi sağlar [73]. Nanoparçacıkların yüzeyinde bulunan elektronlar; üzerlerine bir elektromanyetik dalga geldiğinde toplu salınımına başlarlar, bu salınım gelen elektromanyetik dalganın özel bir dalgaboyundaki soğurulma şiddetinin artmasına neden olur. Bu fenomen “yüzey plasmon rezonansı” olarak bilinir. Negatif gerçək ve pozitif sanal dielektrik sabitine sahip olan malzemeler (altın, gümüş, bakır, vb.) plazmon rezonansına sahip malzemelerdir. Hacimsel altının soğurma bandının UV/VIS/NIR bölgesinde sürekli olması ve çok küçük (<1-2 nm) altın nanoparçacıkları elektronların kesikli enerji seviyelerine sahip olmasından dolayı yüzey plazmon rezonansı göstermezler [112].

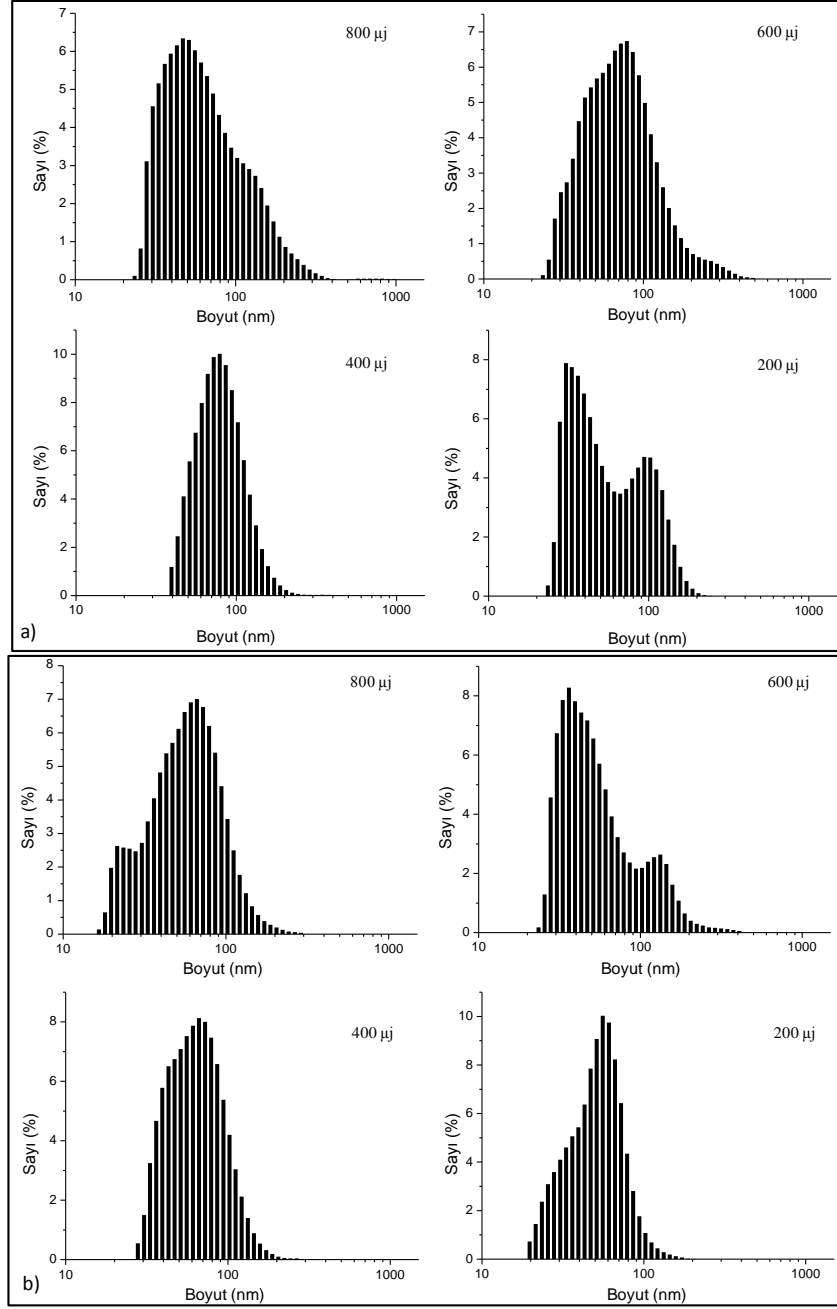
Altın ve gümüş hedefler kullanılarak Tablo 3.1’de verilen No:1-4 parametrelerinde gerçekleştirilen nanoparçacık üretimi sonucu elde edilen soğurma spektrumları Şekil 3.2a ve 3.2b’deki gibidir. Altın ve gümüş nanoparçacıklardan elde edilen soğurma spektrumlarında sırasıyla 528 nm ve 410 nm dalgalıboylarında pik elde edildi. Soğurma spektrumunda tek bir pik oluşumu üretilen nanoparçacıkların küresel olduğunun bir göstergesidir [64]. Lazer atım enerjisinde meydana getirilen azalma ile soğurma spektrumlarının şiddetlerinde azalma meydana geldi. Soğurma spektrumlarının şiddeti ile ortamda bulunan nanoparçacıkların miktarı ilişkilendirilebilir [113]. Bu da lazer enerjisinde meydana gelen azalmanın üretilen nanoparçacıkların miktarında azalmaya neden olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır [55].

Ancak literatürde belirtildiği gibi lazer enerjisinde meydana getirilen değişimin nanoparçacık boyutlarında dolayısıyla soğurma pikinin dalgalıboyu ekseninde herhangi bir değişime neden olduğu gözlenemedi. Gümüş hedef kullanılarak yapılan üretimde Şekil 3.2b’den de görüleceği gibi 800 μ J atım enerjisi ile yapılan deneyde soğurma pikinde bir kayma olduğu dikkati çekmektedir. Gümüş hedef ile yapılan deneylerin tamamında soğurma piki 410 nm’de gözlenirken 800 μ J ile yapılan üretimde elde edilen soğurma piki 417 nm dalgalıboyundadır.



Şekil 3.2. Farklı lazer atım enerjilerinde, a) altın koloidlerin, b) gümüş koloidlerin soğurma spektrumu

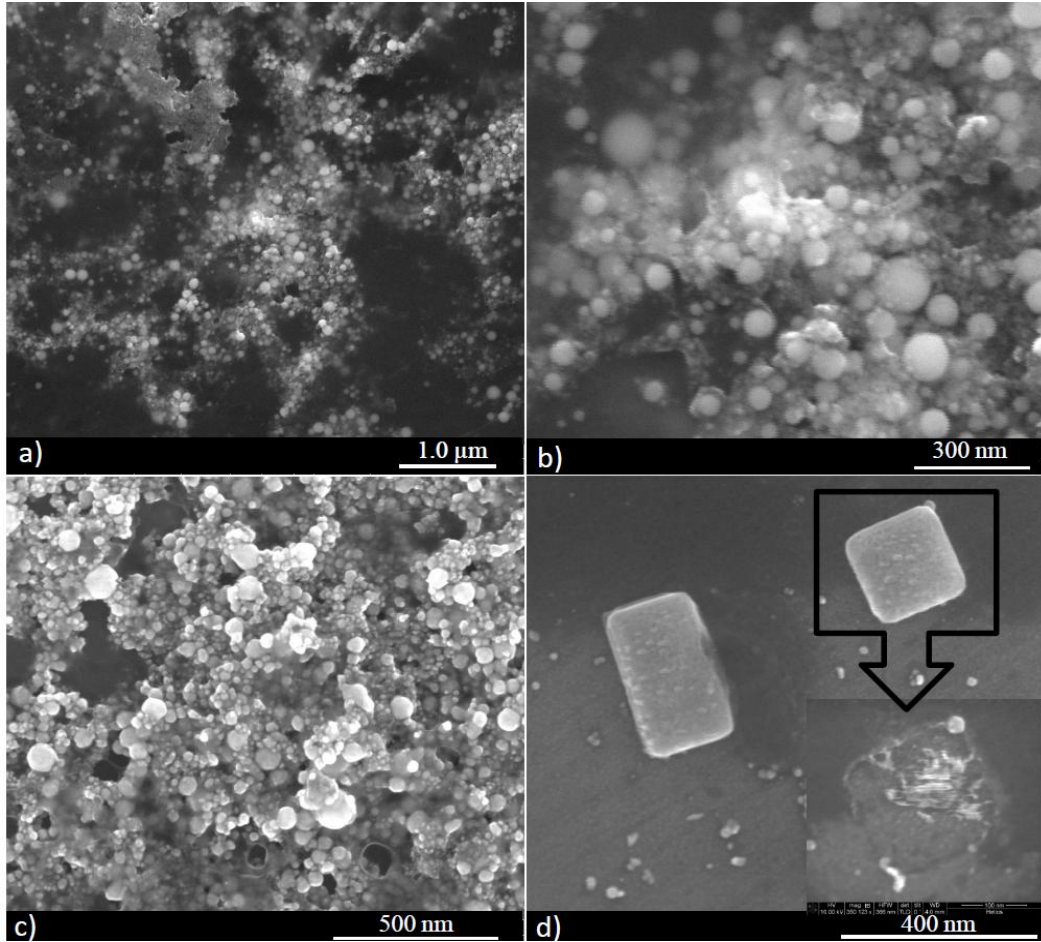
Şekil 3.3’de verilen parçacıkların boyut dağılımları incelendiğinde soğurma spektrumlarını destekler sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Üretimi yapılan altın ve gümüş nanoparçacıkların parçacık boyut dağılımlarının 15-200 nm aralığında yer aldığı görülmektedir. Parçacık boyut dağılımının geniş olması, üretimden hemen sonra meydana gelen topaklanma veya boyutları nispeten büyük üretilen nanoparçacıkların bir kısmının üretim süresince lazer demeti ile etkileşerek parçalanmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.3. Farklı lazer atım enerjilerinde a) altın b) gümüş nanoparçacıkların parçacık boyut dağılımı

Ancak, atım enerjisinde meydana gelen azalmanın nispeten büyük boyutlu (> 200 nm) altın parçacıkların yok olmasına ve çözeltideki parçacık boyut dağılımlarının azalmasına neden olduğu söylenebilir. Altın nanoparçacıkların boyutlarında meydana gelen bu değişim benzer olarak gümüş nanoparçacıklarda da gözlemlendi. Altın ve gümüş nanoparçacıklara ait SEM görüntüleri Şekil 3.4'te görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde 800 μ J atım enerjisi ile üretilen gümüş nanoparçacıkların (Şekil 3.4d) topaklandığı ve içinde gümüş nanoparçacıkları yer alan küp yapıların

oluştugu dikkati çekmektedir. Elektron demeti bu küp yapıların üzerine odaklandığında yapı buharlaşmakta ve içinde var olan gümüş nanoparçacıklar ortaya çıkmaktadır (Şekil 3.4d). Bu küp yapının yüzey aktif madde olarak kullanılan SDS'tan kaynaklandığını düşünmekteyiz. Üretimi 800 μJ atım enerjisi ile yapılan gümüş nanoparçacıkların soğurma pikinde meydana gelen kaymanın (Şekil 3.2b) nedeninin oluşan bu küp yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde dikkate değer bir nokta ise özellikle altın nanoparçık yapıların şeklinin ideal küreye yakın olmasıdır. Lazerle aşındırma yöntemi ile üretilen nanoparçacıkların oluşum mekanizması buharlaşan malzemelerin tekrar yoğunlaşması sebebiyle gerçekleştiği için yüzey geriliminden dolayı oluşan yapılar ideal küreye yakındır. Nanoparçacıklar küresel bir yapıya sahip olması SERS (surface enhancement raman spectroscopy), tek molekül işaretleme ve tanıma gibi birçok uygulamada önem taşımaktadır [114].



Şekil 3.4. a), b) Altın ve c), d) gümüş nanoparçacıklara ait SEM görüntüleri

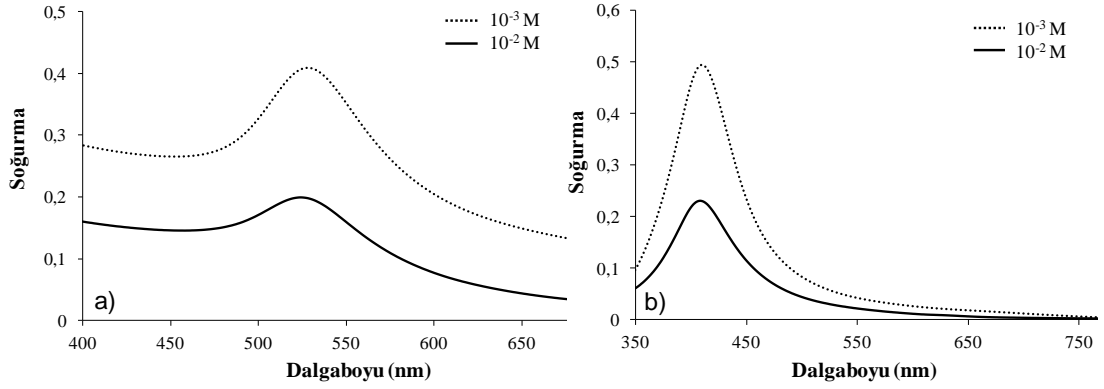
3.4. Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonunun Parçacıkların Boyutları Üzerindeki Etkisi

Literatürde parçacık boyutlarının küçültülmesinde etkin olan diğer bir parametrenin çözeltide kullanılan yüzey aktif madde olduğu görülmektedir. Malzemeye ait buharın yoğunlaşmasıyla birlikte; çözelti bulunan yüzey aktif madde yoğunlaşarak oluşan nanoparçacıkların etrafını sarar ve parçacıkların birleşerek boyutlarının büyümesini engeller. SEM görüntülerinde nanoparçacıkların etrafını saran yüzey aktif madde rahatlıkla görülebilmektedir. Yang ve diğerlerinin [115] yaptığı çalışmada aynı lazer enerjisi ve yüzey aktif madde konsantrasyonunda anyonik SDS ile butanethiol'e göre daha küçük nanoparçacıkların üretilebildiği belirtilmiştir. Bunun nedeninin de SDS'nin butanethiol'e göre daha uzun zincire sahip olmasının ve bu durumun nanoparçacıkların birbirlerine yaklaşmasını engelleyerek topaklanmanın önlenmesinde daha etkin rolü olduğu ile açıklanmaktadır [115].

Mafune ve diğerleri nanosaniye atım uzunluğuna sahip Nd:YAG lazeri ile gümüş nanoparçacıklar üretmek için gerçekleştirdikleri çalışmada SDS konsantrasyonunu değiştirerek parçacık boyutlarının değişimini incelemişlerdir. Konsantrasyonları 0.003, 0.01, ve 0.05 M SDS olan sulu çözeltilerde ürettikleri gümüş nanoparçacıkların boyutlarını sırasıyla 16.2 ± 4.0 , 14.9 ± 8.4 , ve 11.7 ± 5.3 nm olarak belirlemişlerdir [64]. Mafune ve diğerlerinin yaptığı çalışmadan da anlaşılacağı üzere SDS konsantrasyonunda meydana gelen artış parçacık boyutlarında azalmaya neden olmaktadır ancak sayısal değerlerden de görüldüğü gibi bu değişim oldukça azdır.

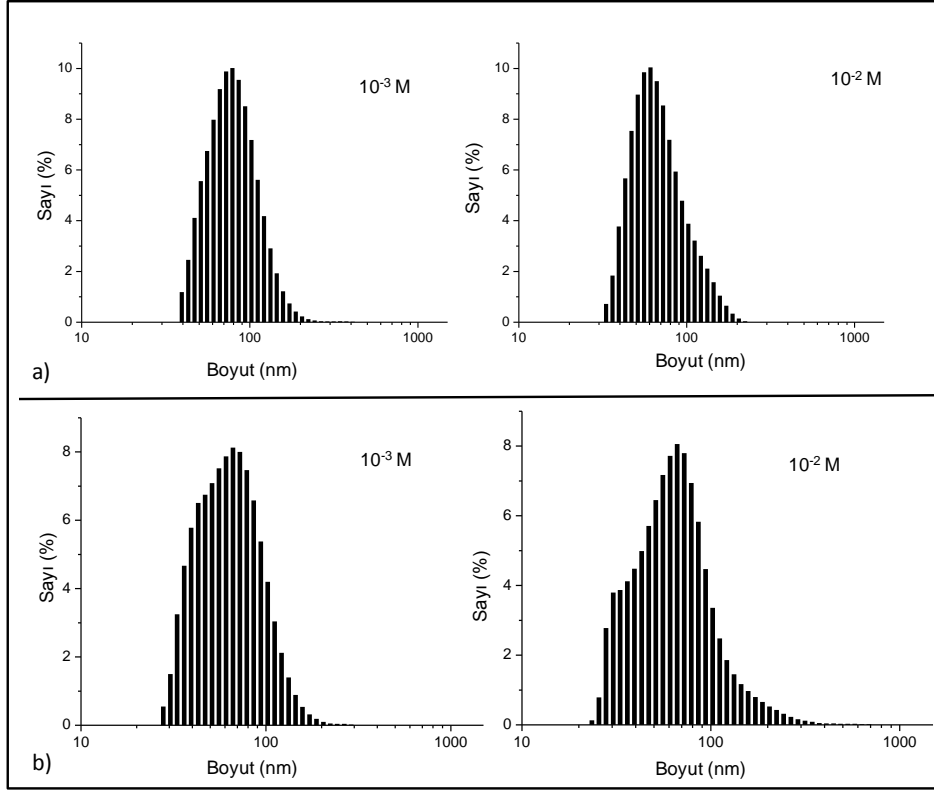
SDS konsantrasyonunun etkisini belirlemek için Tablo 3.1'de No:5-6 parametrelerinde belirtildiği gibi gerçekleştirilen çalışmada altın ve gümüş nanoparçacıklara ait soğurma spektrumu Şekil 3.5a ve 3.5b'de görülmektedir. Altın nanoparçacık içeren sıvıdan alınan spektrumda 10^{-3} M SDS içeren çözeltiden 528 nm'de soğurma piki ölçülürken 10^{-2} M SDS içeren çözeltide 524 nm'de soğurma piki ölçüldü. Ayrıca 10^{-2} M ile karşılaştırıldığında 10^{-3} M çözeltide maksimum soğurma şiddeti elde edildi. Soğurma pikinin UV bölgesinde kayması parçacık boyutunda meydana gelen azalmanın belirtisidir. Benzer olarak gümüş nanoparçacıklar ile yapılan çalışmalarda da SDS konsantrasyonunda meydana gelen artış ile soğurma spektrumunda UV bölgesi yönünde bir kayma meydana gelmiştir. Bu değişim altın

nanoparçacıklardaki kadar fazla olmayıp 10^{-3} M'da 410 nm iken 10^{-2} M'da 408 nm'dir. Her iki nanoparçacık içeren çözeltilerde de Şekil 3.5a-b'den de görüldüğü gibi SDS konsantrasyonunda meydana gelen artış ile soğurma piklerinin şiddetlerinde azalma meydana gelmektedir. Literatürde plazmon piklerinin şiddetinde meydana gelen azalma parçacık boyutlarının azalmasının bir sonucu olduğu belirtilmektedir [116].



Şekil 3.5. Farklı yüzey aktif madde konsantrasyonlarına göre a) altın, b) gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumundaki değişim

Farklı yüzey aktif madde konsantrasyonlarında hazırlanan altın ve gümüş nanoparçacıkların boyutları (Şekil 3.6) incelendiğinde soğurma spektrumlarından elde edilen bilgilere paralel değişimlerin gerçekleştiği görülmektedir. Konsantrasyonu 10^{-3} M olan SDS çözeltisi ile hazırlanan altın nanoparçacıkların boyutları 78.8 nm iken konsantrasyon 10^{-2} M'a çıkartıldığında parçacık boyutları 60,8 nm olarak ölçüldü (Şekil 3.6a). Gümüş nanoparçacıklarda ise yüzey aktif madde konsantrasyonundaki artışın yarattığı bir değişim gözlenememiş her iki çözelti konsantrasyonu içinde parçacık boyutları ~ 66 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 3.6b).

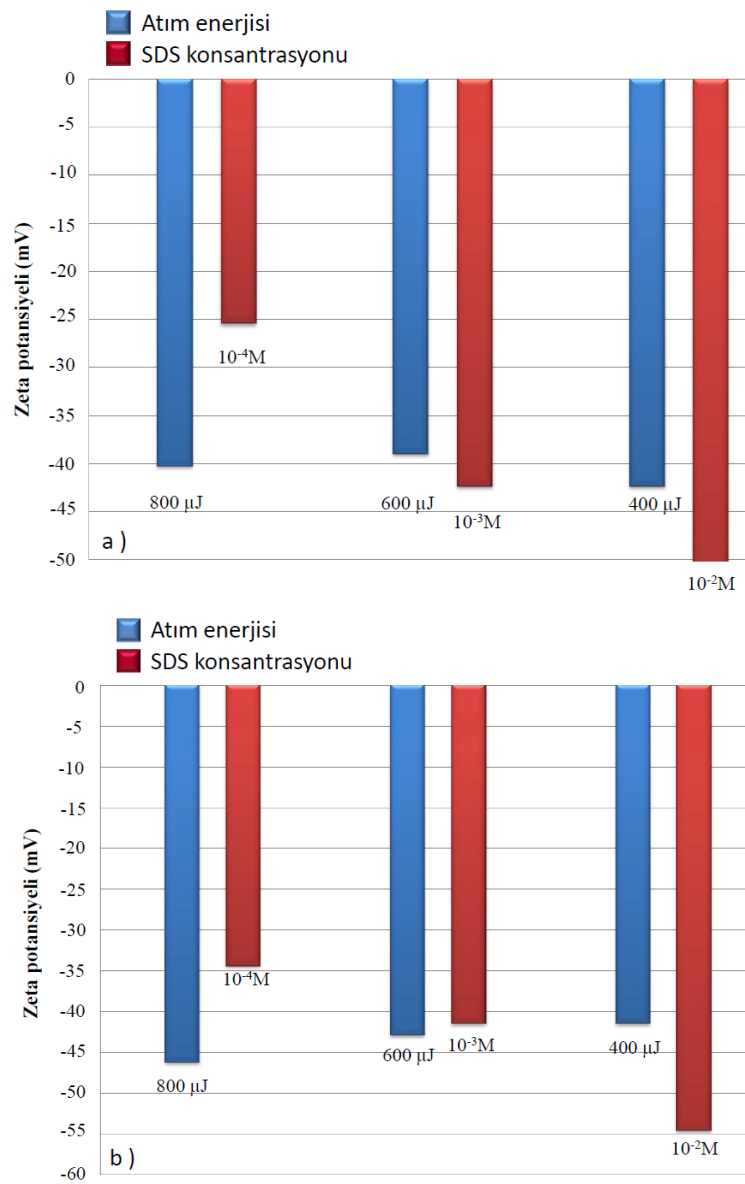


Şekil 3.6. Farklı Yüzey aktif madde konsantrasyonlarında a) altın, b) gümüş nanoparçacıkların boyutları

Yüzey aktif maddenin kollodial sistemlerdeki en önemli işlevi, üretimden sonra parçacıkların etrafını sararak parçacıkların yüzey gerilimlerini azaltması ve kollodial sistemin kararlılığını arttırmasıdır. Kollodial sistemlerin kararlılığı parçacıkların bulunduğu ortamın zeta potansiyeli ile belirlenmektedir. Zeta potansiyeli parçacıkların yüzeyinde toplanan elektronların neden olduğu elektrostatik potansiyelin ölçülmesi ile belirlenmektedir. Bir çözelti içinde bulunan parçacıkların hepsi büyük miktarlarda negatif veya pozitif zeta potansiyeline sahip olduğunda kararlı oldukları kabul edilmektedir. Kararlı çözeltilerin zeta potansiyeli için belirlenen sınırlar +30mV'tan büyük veya -30mV'tan küçük değerlerdir [71].

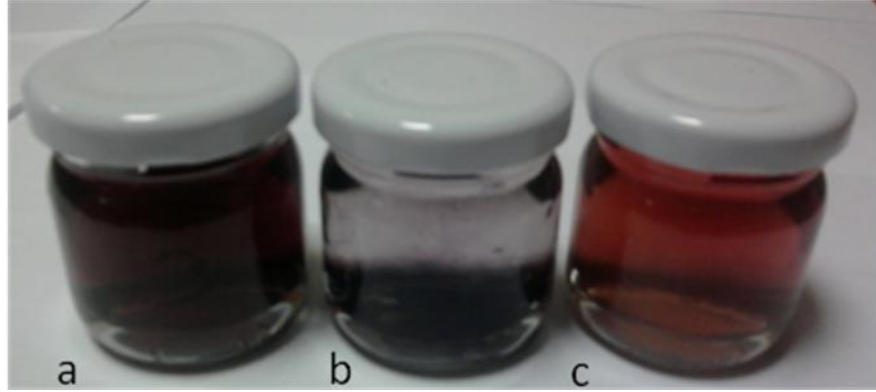
Lazer atım enerjisinde meydana getirilen değişim sonucu elde edilen nanoparçacıklara ait çözeltilerin zeta potansiyelleri -40mV ile -42 mV arasında değişim gösterdi. Lazer atım enerjisinin etkisinin belirlemek için Tablo 3.1'de No:1-4 parametrelerinde 10^{-3} M SDS kullanılarak hazırlanan çözeltilerde elde edilen zeta potansiyelleri parçacıkların uzun süre topaklanmadan kalabileceğini göstermektedir (Şekil 3.7). SDS konsantrasyonlarındaki değişim çözeltilerin zeta potansiyellerinde dikkate değer değişimler ortaya çıkardı (Şekil 3.7). SDS konsantrasyonunun artması ile

her iki metalden oluşan çözeltilerin mutlak zeta potansiyel değerlerinde artış gözlemlendi. SDS konsantrasyonunun kollidal sistemin kararlılığı üzerindeki etkisini belirleyebilmek için ayrıca 10^{-4} M SDS içeren sıvı içerisinde üretim gerçekleştirildi. Altın hedefler kullanılarak yapılan çalışmada SDS konsantrasyonu 10^{-4} M olarak hazırlanan çözeltide zeta potansiyeli -25.5 mV iken konsantrasyon 10^{-3} M ve 10^{-2} M'a arttırıldığında zeta potansiyelleride sırası ile -42,4 mV ve -59,4 mV'artış gösterdi. Şekil 3.7'den de görüldüğü gibi gümüş nanoparçacıklar içeren çözelti için de benzer değişim gözlemlendi.



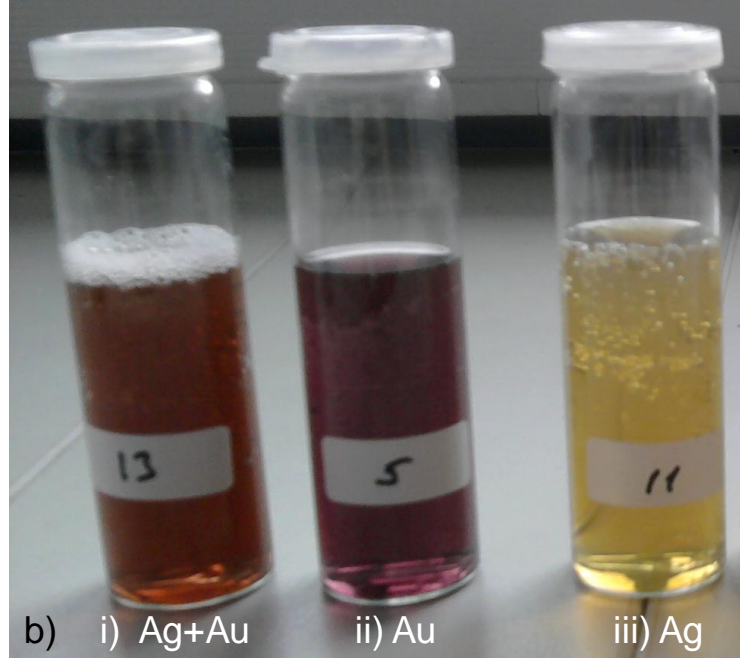
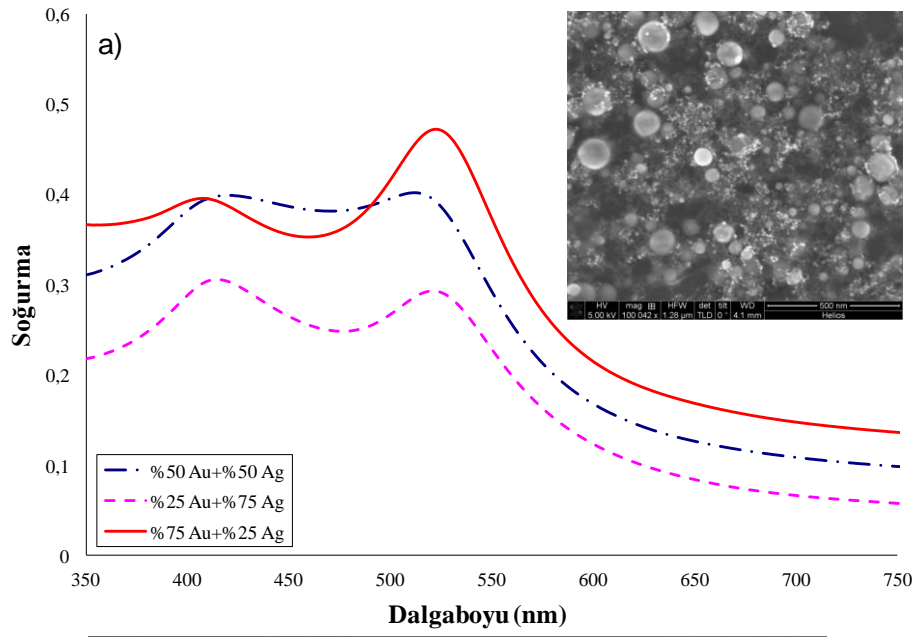
Şekil 3.7. Farklı lazer enerjisi ve yüzey aktif madde konsantrasyonlarında a) altın, b) gümüş kolloidlerin zeta potansiyeli değişimleri

Tüm çözeltiler içinde 10^{-4} M SDS içeren altın çözeltide literatürde belirtilen sınır değerinin (<-30 mV veya >30 mV) dışında (-25 mV) zeta potansiyeli ölçüldü. Altı ay sonunda bu çözelti incelendiğinde altın nanoparçacıkların topaklandığı ve çözeltinin kararlı bir yapıda kalmadığı gözlemlendi (Şekil 3.8). Bu da 0.001 M'dan düşük konsantrasyonlar ile hazırlanan çözeltilerin kararlılığını uzun süre koruyamadığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 3.8. Farklı zeta potansiyellere sahip a) 42,4 mV, b) -25 mV, c) -40mV altın kolloidlerin 6 ay sonundaki topaklanma durumları

Sıvı ortamında nanoparçacık üretiminin avantajlarından bir degeride birden fazla metalik malzemeden aynı ortam içinde nanoparçacık üretilebilmesidir. Beherin alt kısmına altın ve gümüş metalik hedeflerin yerleştirilmesi ile homojen olarak iki farklı metalden nanoparçacıklar üretilebilmektedir. Altın ve gümüş nanoparçacıklardan oluşan çözeltiye ait soğurma spektrumu ve çözeltiye ait görüntü Şekil 3.9a-b'deki gibidir. Soğurma spektrumundan da görüleceği gibi altın ve gümüş bireysel olarak sahip oldukları soğurma piklerini birlikte üretildiklerinde de sergilemektedirler. Ayrıca hedeflerin aşındırma oranlarındaki değişim, soğurma değerlerinin değişimlerini doğrudan etkilemektedir.



Şekil 3.9. Aynı sıvı ortamında üretilmiş a) altın ve gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumu, b) görüntüleri

3.5. Altın ve Gümüş Nanoparçacıkların Farklı Sıvı Ortamlarında Plazmonik Davranışları

Metalik nanoparçacıkların plazmon rezonans dalgaboyu ve çizgi şekli; parçacıkların boyutuna, şekline ve üretildiği ortama bağlı olarak değişim göstermektedir. Kimyasal yöntemlerle yapılan üretimlerde nanoparçacıkların boyut ve şekilleri kontrol edilebilmektedir. Lazer ile yapılan üretimlerde ise boyut ve şekil kontrolü ile ilgili

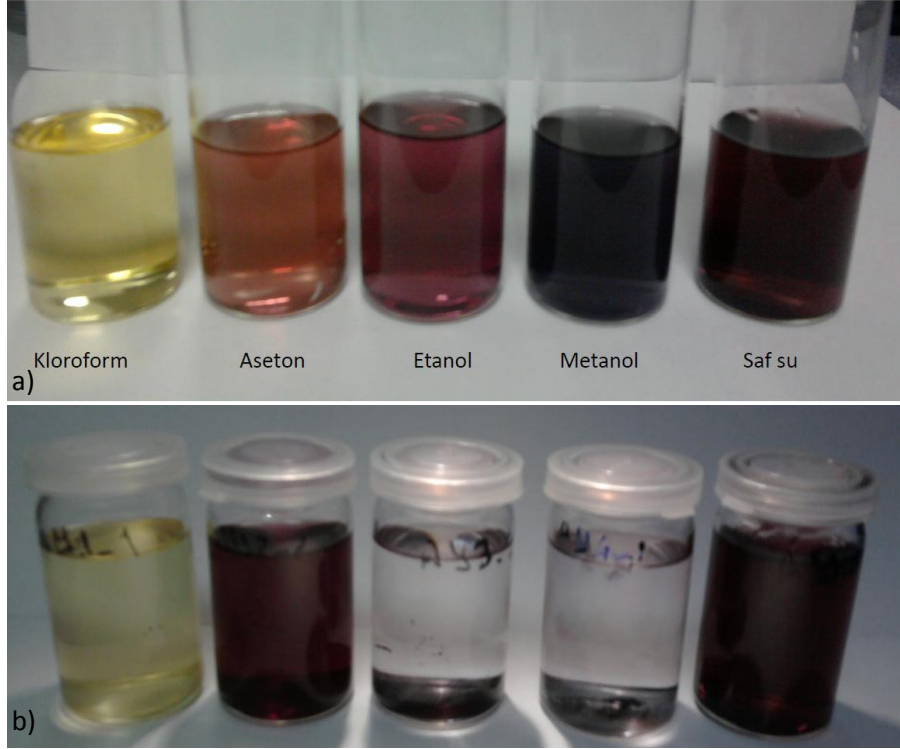
literatürde kesin bir sonuç verilemediği görülmektedir. Araştırmacılardan ancak bir kısmı lazer enerjisinde meydana gelen değişim ile nanoparçacıkların boyutlarının küçüldüğünü gözlemleyebilmiştir. Önceki kısımda detaylı bir şekilde anlattığımız altın ve gümüş nanoparçacıkların üretim aşamasında lazer atım enerjisinde meydana gelen değişim ile parçacıkların boyutlarında ve buna bağlı olarak yüzey plazmon rezonans dalgaboyunda dikkate değer bir değişim gözlenemedi. Ayrıca yarıiletken malzemelerde boyutsal değişim, nanoparçacıkların plazmon frekansında büyük değişimlere neden olurken gümüş gibi metalik nanoparçacıkların boyutlarındaki değişim plazmon rezonansında küçük değişimlere neden olmaktadır [84].

Yüzey plasmon rezonans dalgaboyunu değiştirme yöntemlerinden biride nanoparçacıkların bulunduğu ortamın dielektrik katsayısını değiştirmektir. Farklı sıvı ortamlarında yapılan üretimler biyoalgılayıcı uygulamalarının temel mekanizmasını oluşturmaktadır. Çalışmanın bu kısmında kloroform, aseton, etanol, metanol ve su gibi farklı organik sıvılar içerisinde altın nanoparçacıkların üretimi gerçekleştirildi. Çalışmada kullanılan sıvıların dielektrik sabitleri ve kırılma indisleri Tablo 3.2'deki gibidir. Topaklanmayı önlemek için yüzey aktif madde olarak 20 ml sıvıda 10^{-3} M konsantrasyon oluşacak şekilde Sodyum dodecyl sülfat (SDS) ($C_{12}H_{25}NaSO_4$) kullanıldı. Çalışma 50 ml'lik beher içinde gerçekleştirildi, bu şartlarda hedef ile sıvı yüzeyi arasındaki mesafe 10 mm olarak ölçüldü. Lazer demetinin yolu üzerinde oluşan hava kabarcıklarını uzaklaştırmak için deney süresince manyetik karıştırıcı kullanıldı. Femtosaniye uzunluğundaki atımların sıvı içinde meydana getirdiği doğrusal olmayan optik etkilerden dolayı gönderilen lazer demeti sıvı içinde farklı noktalarda odaklandı [73]. Bu nedenle lazer demetinin sıvı içinde oluşturduğu plazmanın etkisi azalana kadar lazer demeti odak mesafesinden 3 mm kaydırıldı. 75 mm odak uzunluğuna sahip mercekle yapılan bu çalışmada hedef ile mercekle arasındaki mesafe 72 olarak ayarlandı. Lazer enerjisi tüm numuneler için 600 μ J olarak ayarlandı.

Tablo 3.2. Çalışmada kullanılan sıvıların dielektrik sabiti ve kırılma indisleri

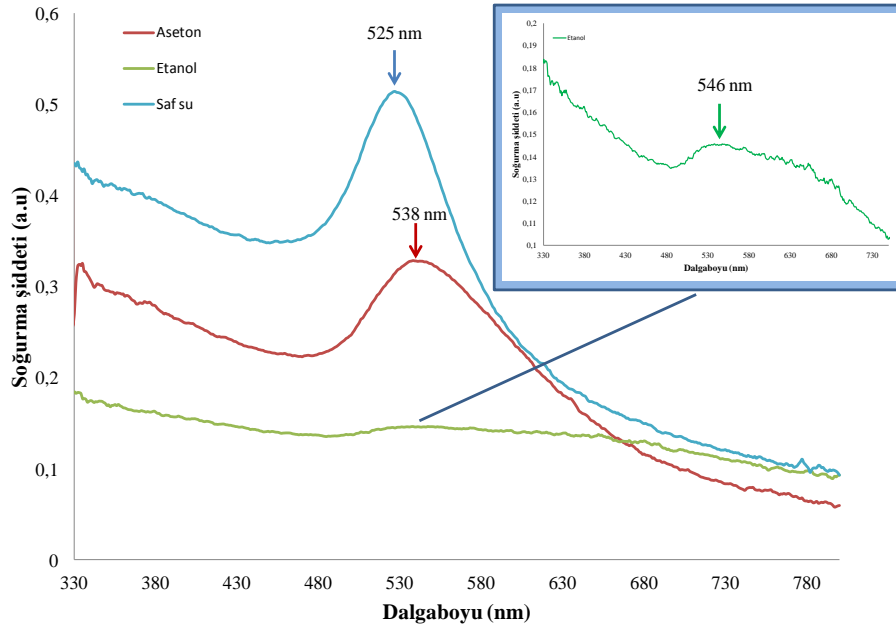
| | Saf su | Metanol | Aseton | Etanol | Kloroform |
|-------------------|--------|---------|--------|--------|-----------|
| Dielektrik sabiti | 1.333 | 1.329 | 1.359 | 1.361 | 1.946 |
| Kırılma indisi | 80.6 | 32.6 | 20.7 | 24.3 | 4.8 |

Elde edilen sıvıların renkleri Şekil 3.10'daki gibidir. Dielektrik sabitlerinin farklı olmasından dolayı sıvıların renklerinde farklılaşma ortaya çıktı. Ancak üretimden kısa bir süre sonra etanol ve metanol ortamında üretilen nanoparçacıklarda topaklanma meydana geldi. Tüm sıvılarda aynı miktarda kullanılan yüzey aktif madde etanol ve metanolde topaklanmayı önleyemedi. Şekil 3.10'da üretimden hemen sonra ve bir hafta sonra alınan görüntüler görülmektedir.



Şekil 3.10. Farklı sıvı ortamlarında üretilmiş altın nanoparçacıkların a) üretimden hemen sonra, b) bir hafta sonra alınmış görüntüleri

Nunumulerden alınan soğurma spektrumlarında belirtildiği gibi kırılma indisinde meydana gelen artış; saf su (525 nm), aseton (538 nm) ve etanol'ün (546 nm) plasmon piklerinde kırmızıya doğru bir kaymaya neden oldu (Şekil 3.11). Topaklanmadan dolayı etanol içeren örneklerden alınan spektrumların şiddeti oldukça düşük olup, metanol içeren örneklerde ise spektrum alınamayacak değerdedir.



Şekil 3.11. Farklı sıvı ortamlarında üretimi yapılmış altın nanoparçacıkların soğurma spektrumları

3.6. Altın ve Gümüş Nanoparçacık Boyutlarının İki Adımda Küçültülmesi ve Lazer Dalga Boyunun Etkisi

Daha öncede belirtildiği gibi metal nanoparçacıkların boyutlarına bağlı olarak ortaya çıkardıkları optik, fiziksel ve kimyasal özellikleri nanoparçacıkların biyoalgılama ve görüntüleme, nanoparçacıkla arttırılmış raman saçılması, kataliz ve bilgi depolama gibi birçok uygulamada kullanım alanı bulmalarını sağlamaktadır. Ancak nanoparçacıkların bu uygulamalarda kullanılabilmesi boyutlarının dolayısıyla yukarıda adı geçen özelliklerinin kontrol edilebilmesi ile mümkün olmaktadır. Literatürde, lazer akısında meydana getirilen azalmanın nanoparçacıkların boyutlarında da azalmaya neden olduğu belirtilmektedir [58]. Ancak lazer akısında meydana gelen azalma aynı zamanda üretim verimliliğinde de bir azalmaya neden olmaktadır. Bu nedenle yüksek üretim veriminde küçük parçacık boyut dağılımına sahip bir koloidal sistem oluşturmak oldukça zordur.

Son dönemde yapılan çalışmalarda sıvı ortamında üretimi yapılan nanoparçacıkların ikinci kez lazer ışınmasına tabii tutularak parçalanması ile bunun mümkün olduğu görülmektedir. Mafune ve diğerleri [59] tarafından “Lazer desteği ile boyut kontrolü”, Besner tarafından [76] “iki adımda lazer destekli metot” olarak adlandırılan bu yöntemde parçacık boyutlarının azaltılması, foton enerjisi

nanoparçacıkların yüzey plazmon soğurma bant (intraband) enerjisine veya interband geçiş enerjisine karşılık gelen bir lazer demeti ile uyarıldığında mümkün olmaktadır. İntraband geçişleri nanoparçacıkların oluşturduğu dipol nedeniyle ortaya çıkan soğurma bandı olup nanoparçacıkların cinsine, boyutlarına ve bulunduğu ortamın dielektrik sabitine göre değişim göstermektedir. İnterband geçişi ise altın ve gümüşte sırasıyla 5d-6s/6p ve 4d-5s/5p geçişlerinden ortaya çıkan ışımaya olup elektromagnetik spektrumun UV bölgesinde yer almaktadır ve parçacıkların boyutlarından bağımsızdır [49]. Birçok araştırmacı nanosaniye atım uzunluğuna sahip Nd:YAG lazeri ve harmoniklerini (532 nm, 355 nm ve 266 nm) kullanarak lazer desteği ile boyut kontrolü metodu ile küçük parçacık boyutlarına ve boyut dağılımına sahip metal nanoparçacık üretmiştir [59, 74, 75].

Takami ve diğerleri 20 nm ve 50 nm boyutlara sahip altın nanoparçacıkları soğurma spektrumları aralığında kalan 532 nm dalgaboyuna sahip nanosaniye atım uzunluğundaki Nd:YAG lazeri ile vurmuşlardır. Lazer demetinin nanoparçacıklar ile etkileşimleri sonucu sıvı içinde boyutları 10 nm'den küçük olan nanoparçacıkların oranının arttığını belirtmektedirler. Parçacıkların şekillerinin ve boyutlarının değişiminden parçalanma işleminin fotoisıl etki sonucu erime ve buharlaşma süreçleri ile gerçekleştiği sonucuna varmışlardır [74]. Nanosaniye atım uzunluğuna sahip bir lazer ile gerçekleştirilen işlemlerde bir atım süresi boyunca (~5ns) nanoparçacığın binlerce fotonu soğurduğu kabul edilmektedir. Bu da nanoparçacığın parçalanmaya başlayabilmek için yeterli sıcaklığa ulaşmasına sağlamaktadır [59]. Parçalanma işlemine neden olduğu düşünülen diğer bir mekanizma Kamat ve diğerleri tarafından ileri sürülmüştür. 355 nm dalgaboyuna sahip nanosaniye atım uzunluğundaki Nd:YAG lazeri ile gümüş nanoparçacıklar üzerinde yapılan çalışmada; lazer demetinin etkisi ile parçacıklardan ayrılan elektronların parçacıkları pozitif yüklü hale getirdiği ve yükler arasındaki itme kuvvetinin parçacıkların parçalanmasına neden olduğu belirtilmiştir [117]. Benzer olarak Hitomi [118], Kunihiro ve diğerleri [119] nanosaniye atım uzunluğuna sahip lazer ile yaptıkları çalışmalarda parçalanmaya neden olan mekanizmanın yüklü parçacıkların neden olduğu Coulomb patlaması sonucu olduğunu belirtmektedirler.

Besner ve diğerleri femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazer ile altın nanoparçacıklar kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada nanoparçacıkların parçalanmasına neden

olan ışığa üzerine yoğunlaşmışlardır [76]. Yapılan çalışmada altın nanoparçacıkların parçalanmasına neden olan ışığın femtosaniye atım uzunluğundaki lazerin nanoparçacıklar ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan beyaz ışığa olduğunu vurgulamaktadır [76]. Videla ve diğerleri sıvı ortamında bulunan altın nanoparçacıkların parçalanmasında katkısı olan temel mekanizmayı belirlemek için femtosaniye lazer demetinin nanoparçacıklar ile etkileşmesi sonucu oluşan beyaz ışığa ile bir kristal kullanarak elde ettiği beyaz ışığı kullanarak bir çalışma gerçekleştirmiştir [77]. Çalışma sonucunda, saf su içerisinde oluşan beyaz ışığın dışarıdan kristal kullanarak elde ettiği ışığa göre daha geniş bir spektral aralığa sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sonuca göre Videla nanoparçacıkların parçalanmasına IR bölgesinde oluşan ışıktan çok UV/VIS bölgesinde 400-700 nm aralığında ortaya çıkan ışığın etkin olduğunu vurgulamaktadır. Besner tarafından gerçekleştirilen çalışmada 10 nm çapındaki altın nanoparçacıklara geniş band beyaz ışığa ile aktarılan enerji 800 nm dalgaboyu ile karşılaştırıldığında 24 kat fazla olup altın nanoparçacıkların erime ve buharlaşması için yeterli değerde olduğu belirtilmektedir [120]. Shafeev ve diğerleri [121] femtosaniye atım uzunluğuna ve 810 nm dalgaboyuna sahip lazer ile gümüş nanoparçacıklar üzerinde gerçekleştirdikleri çalışmada gümüş nanoparçacıkları içeren sıvı içinde meydana gelen ve lazer dalgaboyunun yarıya inmesine neden olan ikinci harmonik üretimi ile parçalanma işleminin gerçekleştiğini vurgulamaktadır. Femtosaniye lazerin ikinci harmoniğinin gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumu içinde kalan 405 nm dalgaboyuna karşılık gelmektedir.

Gümüş ve altın nanoparçacıkların parçalanması konusunda nanosaniye, pikosaniye ve femtosaniye rejimlerinde birçok çalışma vardır [74, 75, 117]. Ancak femtosaniye rejiminde Ti:Safir lazerinin ikinci harmoniği olan ve gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumunun spektral aralığı içinde kalan 400 nm dalgaboyunun etkisi konusunda çok az çalışma mevcuttur. Doktora çalışmasının bu kısmında femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazer kullanılarak metal hedeften üretimi yapılmış gümüş nanoparçacıkların ikinci adımda parçalanma sürecinde çok hızlı lazerin birinci (800nm) ve ikinci harmoniği (400 nm) kullanılarak yapılmış çalışmanın sonuçlarına yer verildi. İki farklı dalgaboyunun parçacıkların boyutları, boyutsal dağılımları ve parçacık boyutlarının doğrudan etkin olduğu plazmonik değişimler incelendi.

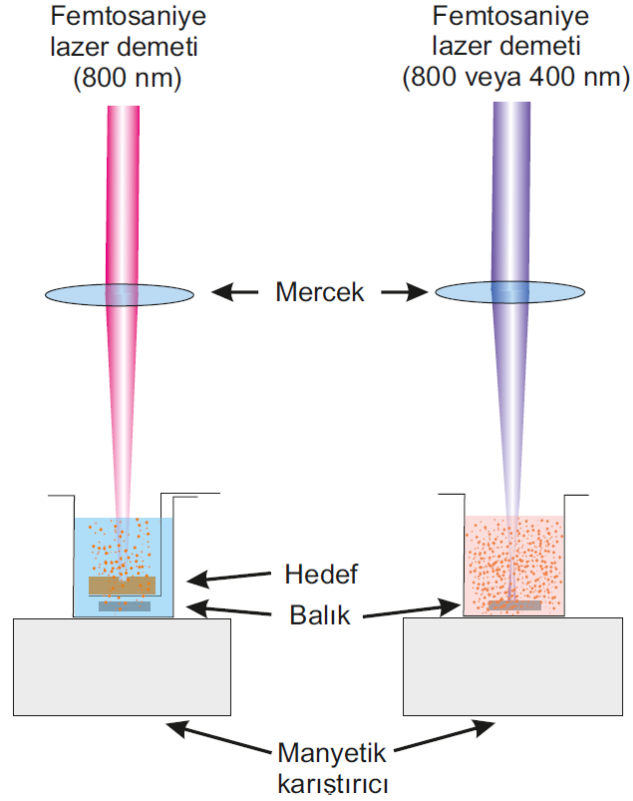
3.6.1. Altın ve gümüş nanoparçacıkların parçalanması çalışması için deneysel düzenek

Gümüş ve altın nanoparçacıkların parçalanma işleminin gerçekleştirildiği bu kısımda nanoparçacıklar Ti:Safir lazerinin birinci harmoniği olan 800 nm dalgaboyu kullanılarak % 99.8 saflıkta metal hedeften üretilmiştir. Üretimden 48 saat sonra ikinci adımda gümüş nanoparçacıklar için 400 nm ve 800 nm dalgaboylu lazer demetleri, altın nanoparçacıklar için 800 nm dalgaboyundaki lazer demeti sıvı ortamında bulunan nanoparçacıklara odaklanarak parçalanma işlemi gerçekleştirildi.

Deneyin ilk adımında nanoparçacıklar 100 ml'lik beher içerisinde hazırlanan 10^{-3} M SDS içeren 50 ml hacminde saf su çözelti içerisinde üretildi. Metal hedefler, beherin zemininden 10 mm yükseklikte bir tutucu kullanılarak sabitlendi. Bu durumda metal hedef üzerindeki sıvı kalınlığı 10 mm olarak ölçüldü. Ayarlanabilir iris kullanılarak 6 mm çapa düşürülen 800 nm dalgaboyundaki lazer demeti metal hedef üzerine 100 mm odak uzunluğuna sahip plano-konveks mercek kullanılarak odaklandı. Üretim sırasında oluşan nanoparçacıkların ve buhar kabarcıklarının lazer demeti yolu üzerinden uzaklaştırmak için manyetik karıştırıcı kullanıldı. Lazer demetinin atım başına enerjisi lazer sistemi içinde yer alan çeyrek dalga düzlemi kullanılarak Newport 818PE model güç ölçer ile ölçülerek 600 μ J olarak ayarlandı. Lazerin gücü düzlem dışbükey mercekten hemen sonra ölçüldü. Metal hedeften üretim 30 dakika süresince gerçekleştirildi.

İkinci adımda, gümüş ve altın nanoparçacıklar içeren sıvılardan alınan 10 ml hacmindeki örnekler 50 ml hacmindeki beher içerisine aktarıldı. Bu durumda 50 ml'lik beher içindeki sıvının derinliği 18 mm olarak ölçüldü. İkinci adımda yine homojenliği sağlamak için manyetik karıştırıcı kullanıldı. İkinci adımda gümüş nanoparçacıklar için Ti:Safir lazerinin birinci (800 nm) ve ikinci harmoniği (400 nm), altın nanoparçacıklar için birinci harmoniği (800 nm) 50.2 mm odak uzunluğundaki ince kenarlı mercek kullanılarak odak noktası sıvı derinliğinin ortasında olacak şekilde ayarlandı ve çalışma gümüş nanoparçacıklar için 10, 50, 90 dakika, altın nanoparçacıklar için 10, 50 , 90 ve 130 dakika süreler için tekrarlandı. İki dalgaboyunun odak noktasında eşit şiddetlere ulaşabilmesi için atım başına

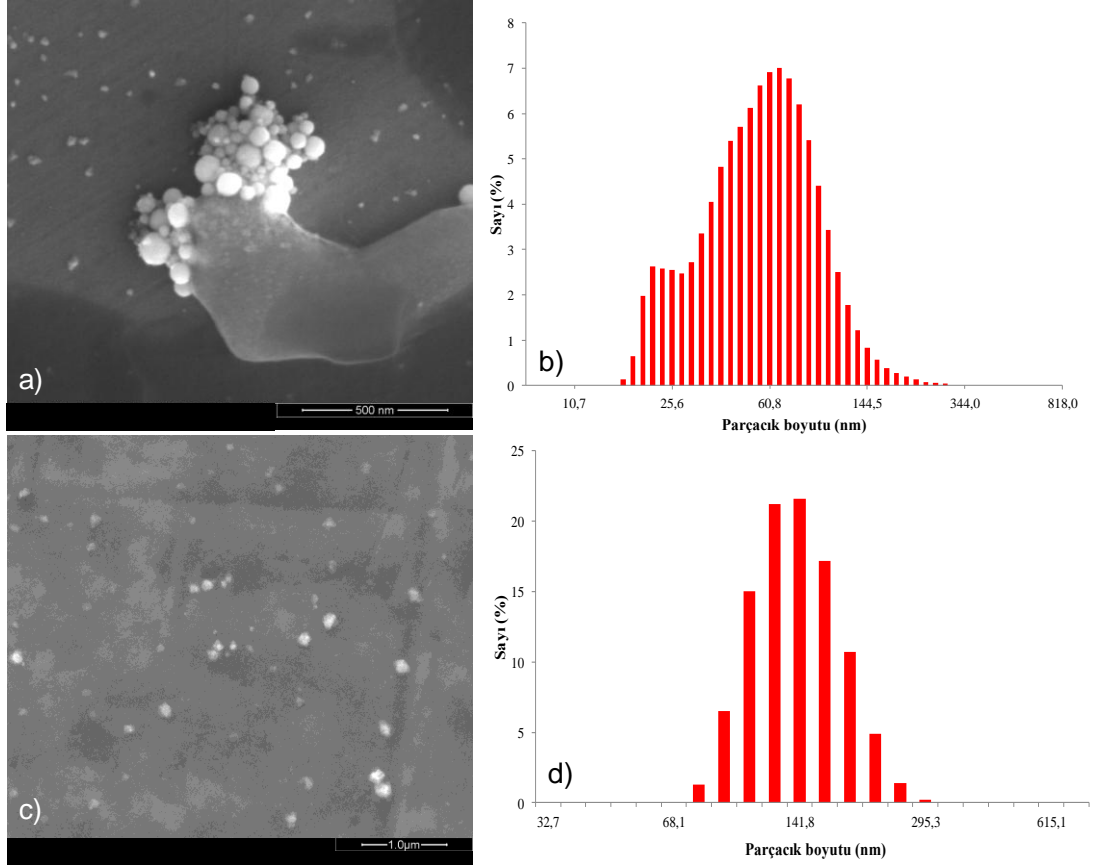
enerjileri 800 nm için 870 μ J ve 400 nm için 270 μ J olarak ayarlandı. Çalışmalarda kullanılan deneysel düzenek Şekil 3.12'deki gibidir.



Şekil 3.12. Altın ve gümüş nanoparçacıkların boyutlarının iki adımda küçültülmesinde kullanılan deneysel düzenek

3.6.2. Gümüş nanoparçacıkların parçalanmasında lazer dalgaboyunun etkisi

Metal hedeften gümüş nanoparçacıkların üretildiği ilk adımda üretimin hemen başında malzemenin üzerinde şiddetli bir plazmanın oluştuğu gözlemlendi. Kısa süre içerisinde gümüş nanoparçacıkların sıvı içerisindeki konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak sıvının rengi sarı rengine dönmeye başladı. İlk adımda üretilen gümüş nanoparçacıklara ait SEM görüntüleri Şekil 3.13a ve 3.13c parçacık boyut dağılımları, Şekil 3.13b ve 3.13d'deki gibidir. Metal hedeften ortalama 70 nm boyutlarında (Şekil 3.13a ve 4.13b) üretilen gümüş nanoparçacıklar topaklanmanın etkisi ile parçacık boyutları Şekil 3.13c ve 3.13d'de görüldüğü gibi ortalama 140 nm olarak ölçüldü.

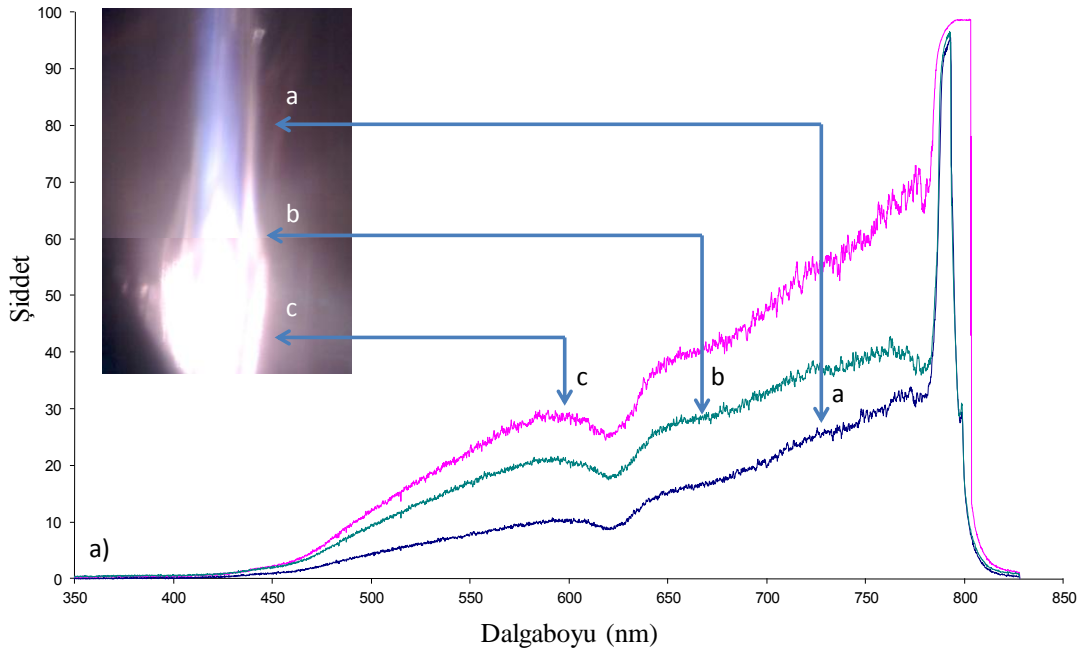


Şekil 3.13. Ti:safir lazerin I. Harmoniği kullanılarak SDS sulu çözeltisi içerisinde üretilen topaklanmış gümüş nanoparçacıklara ait a), c) SEM görüntüleri, b), ve d) Parçacık boyut dağılımları

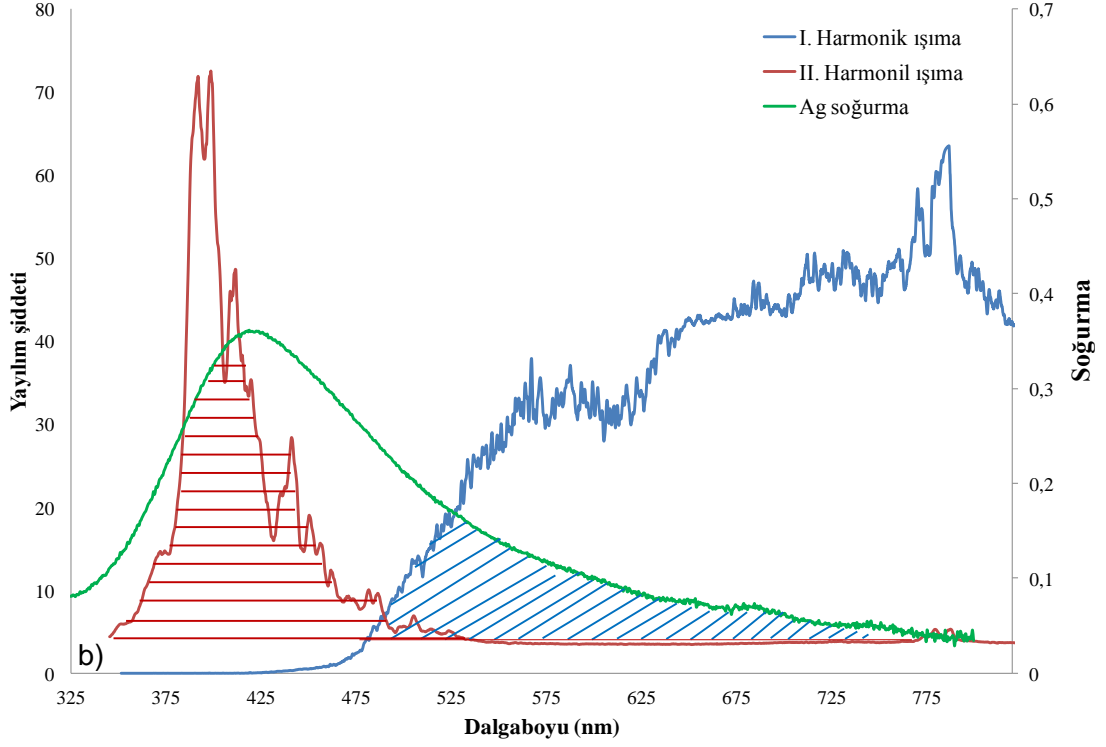
Topaklanmaya ek olarak parçacık boyut dağılımındaki bu genişlemenin nedeni; metal hedeften nispeten büyük boyutlarda üretilen nanoparçacıkların üretim süresince lazer demetin yolu üzerinden geçmeleri ve fotonların etkisi ile parçalanmaları olabileceği düşünülmektedir.

Nanoparçacıkların metal hedeften üretimi sürecinde parçacıkların konsantrasyonun artması ile birlikte sıvı içerisinde lazer demeti boyunca bir beyaz ışık oluşumu gözlemlendi. Şekil 3.14a'da lazer demeti boyunca oluşan beyaz ışığın görüntüsü ve farklı noktalarından alınan yayılım spektrumu yer almaktadır. Bu beyaz ışık lazer demetinin nanoparçacıklarla doğrusal olmayan etkileşimleri sonucu ortaya çıkmaktadır [76, 122]. Yayılım spektrumlarından da görüldüğü gibi beyaz ışık oldukça geniş bir spektral aralığı kapsamakta olup yaklaşık 420-800 nm aralığındadır. Bu beyaz ışığın, lazer demetinin nanoparçacıklar ile etkileşime girdiğinin bir göstergesi olduğu ve parçacık boyut dağılımının geniş olmasına neden

olduğu düşünülmektedir. Birinci adımda olduğu gibi ikinci adımda da lazer demetinin nanoparçacıklar ile etkileşimi sonucu lazer demeti yolu boyunca bir beyaz ışımaya oluşmuştur. Şekil 3.14b'den görüldüğü gibi oluşan bu beyaz ışımaya spektral genişliği oldukça fazla olup 420-920 nm aralığındadır. Atım enerjisine ve odaklama koşullarına bağlı olarak 800 nm merkezli enerjisinin %10'u 400-650 nm spektral aralığa transfer edilir. Böyle bir genişleme lazer demeti ile ortam arasındaki güçlü lineer olmayan etkileşimin sonucu ortaya çıktığı için, atım uzunluğu 1 pikosaniyenin altındaki lazerler ile gerçekleştirilebilir. Spektral bandın UV bölgesindeki kanadı serbest elektron üretimine atfedilirken NIR bölgesindeki kanadı Kerr doğrusalsızlığının sonucu ortaya çıkmaktadır [76].



Şekil 3.14. a) Gümüş nanoparçacıkların metal hedeften üretimi sürecinde üretimin başlamasından birkaç dakika sonra lazer demeti boyunca oluşan beyaz ışımaya ait farklı noktalardaki spektrumu, b) İkinci adımda gümüş nanoparçacıkların Ti:safir lazerin I. ve II. Harmoniği ile parçalanmaları sürecinde oluşan beyaz ışımaya ait yayılım spektrumu

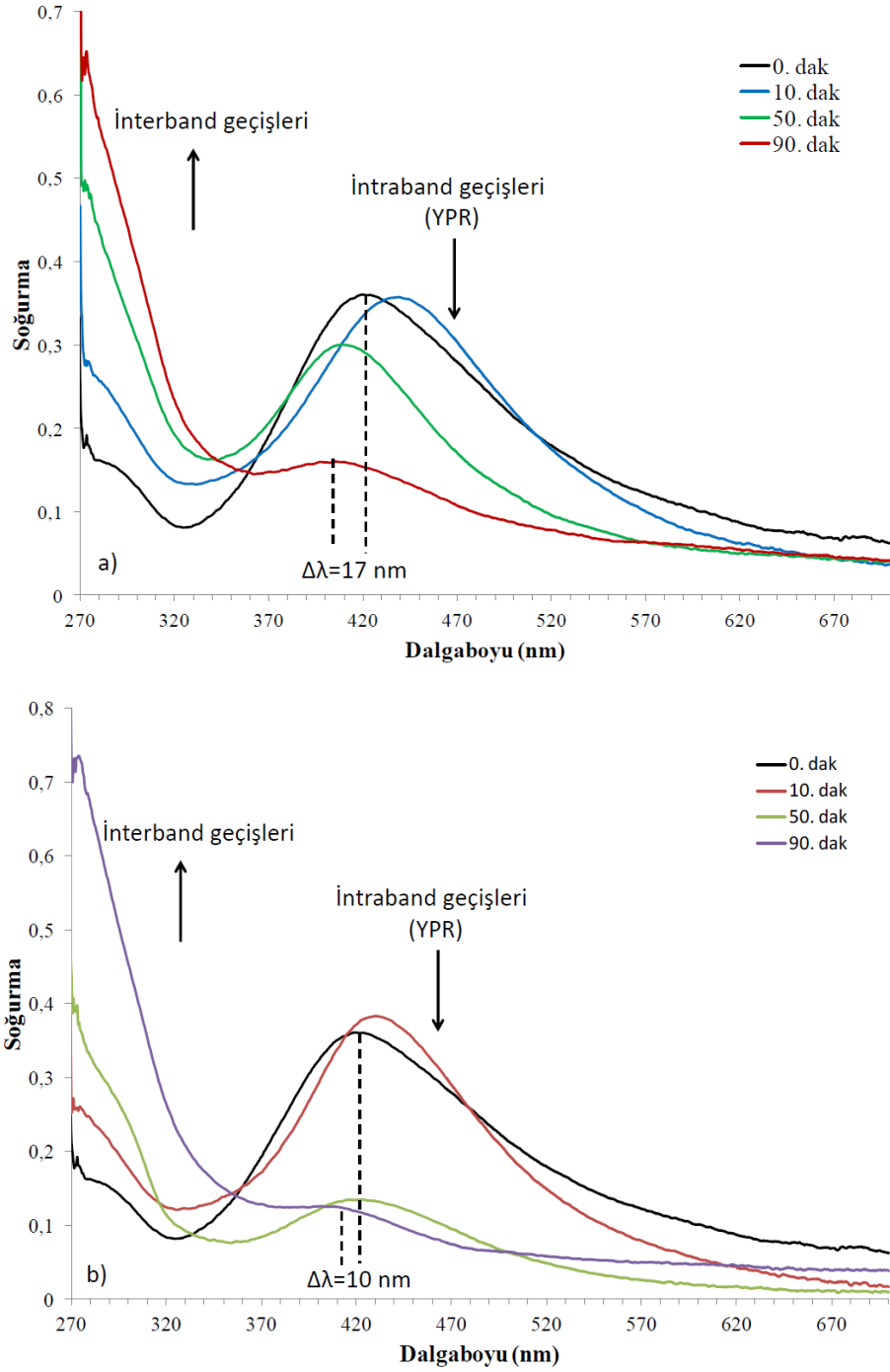


Şekil 3.14. "(Devamı)" a) Gümüş nanoparçacıkların metal hedeften üretimi sürecinde üretimin başlamasından birkaç dakika sonra lazer demeti boyunca oluşan beyaz ışımın farklı noktalardaki spektrumu, b) İkinci adımda gümüş nanoparçacıkların Ti:safir lazerin I. ve II. Harmoniği ile parçalanmaları sürecinde oluşan beyaz ışımaya ait yayılım spektrumu

Birinci adımda metal hedeften üretilen gümüş nanoparçacıklar Şekil 3.15a ve 3.15b de 0. dakika ile belirtildiği gibi maksimumu 422 nm'de olan yüzey plazmon frekansına bağlı bir soğurma bandı ve UV bölgesinde (270 nm'de) interband geçişlerinin neden olduğu soğurma bandı oluşturmaktadır. 422 nm'de ortaya çıkan soğurma bandı parçacık boyutlarına bağlı olup Barcikowski [55] tarafında üretilen ortalama 100 nm boyutlarında ve 410 nm soğurma bandına sahip gümüş nanoparçacıklar ile karşılaştırıldığında oldukça geniş ve maksimumu kırmızıya kaymaktadır.

İkinci adımda lazer demetinin farklı sürelerde nanoparçacıklar ile etkileşmesi sonucu YPR soğurma spektrumunun maksimumunda UV bölgesine doğru bir kayma gözlemlendi. UV bölgesi yönünde meydana gelen kaymaya ek olarak soğurma spektrumlarının YMTÇ'deki genişliklerinde de daralma meydana geldiği gözlemlendi. Lazerin 800 nm dalgalı boyu ile karşılaştırıldığında lazerin 400 nm dalgalı boyu ile

etkileşime giren nanoparçacıklara ait soğurma spektrumunda meydana gelen kayma daha fazladır (Şekil 3.15a ve 3.15b).



Şekil 3.15. Gümüş nanoparçacıkların ikinci adımda a) 400 nm ve b) 800 nm dalgaboyundaki Ti:safir lazer uygulanması sonucu soğurma spektrumlarındaki değişim

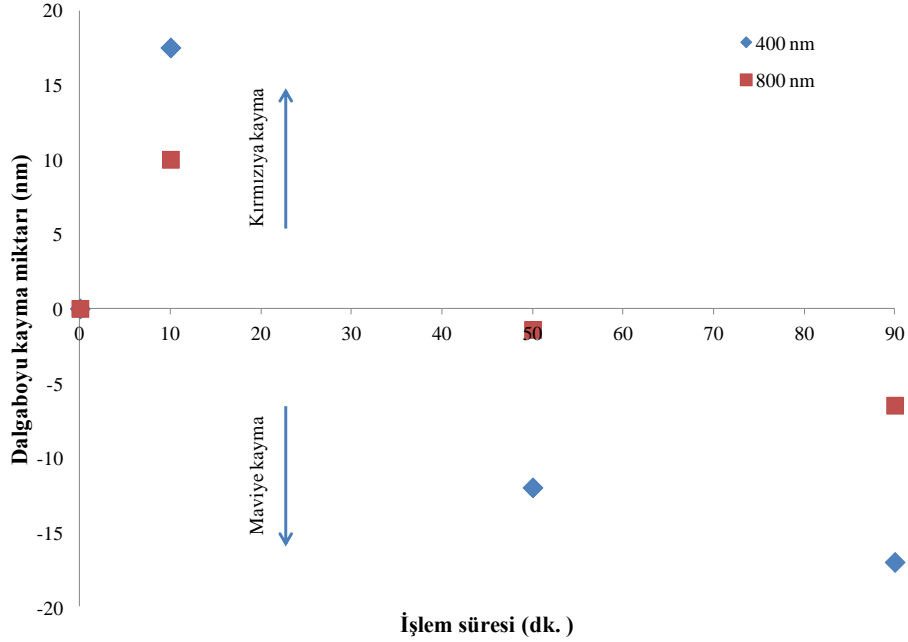
Şekil 3.15a'dan görüldüğü gibi 400 nm dalgaboyundaki lazer demeti ile etkileşime giren gümüş nanoparçacıkların metal hedeften üretimleri sonrasında 422 nm pike

sahip olan soğurma spektrumları 90 dakika sonunda 405 nm olarak ölçüldü. Aynı şartlarda 800 nm dalgaboyu kullanılarak yapılan işlemde soğurma spektrumu 412 nm olarak ölçüldü (Şekil 3.15b). Bu durum; 400 nm dalgaboyu gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumu içinde kaldığı için parçacıkların boyutlarının daha küçük değerlere ulaştığı ve dolayısıyla plazmonik kaymasında daha etkin olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Yüzey plazmon rezonansında meydana gelen değişime ek olarak, gümüş nanoparçacıkların interband geçişlerinin şiddetinde işlem süresine bağlı olarak bir artış gözlemlendi. Balamurugan ve Maruyama'nın altın nanoparçacıkları üzerinde yaptıkları çalışmada; parçacık boyutlarında meydana gelen azalma ile interband geçişine ait spektrumun şiddetinde artma meydana geldiğini belirtmişlerdir [123].

İkinci adımda her iki dalgaboyu için de yüzey plazmon rezonansı soğurma spektrumlarının şiddetlerinde bir azalma meydana geldi. Benzer değişim Takami ve diğerleri [74], Mafune ve diğerleri [59] tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda da belirtilmektedir. Soğurma spektrumlarının şiddetlerinde meydana gelen bu azalmanın nanoparçacıkların boyutlarında meydana gelen azalma veya topaklanmış nanoparçacıkların ayrışmalarının bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Soğurma spektrumunun şiddeti soğurma spektrumu ölçümü sırasında cihazdan gelen geniş band ışığın kesit alanında bulunan nanoparçacıkların miktarına bağlı olarak değişmektedir. Parçacık boyutları küçüldüğünde veya topaklanmış nanoparçacıklar ayrıştığında, soğurma değerinde düşme meydana geldiği düşünülmektedir.

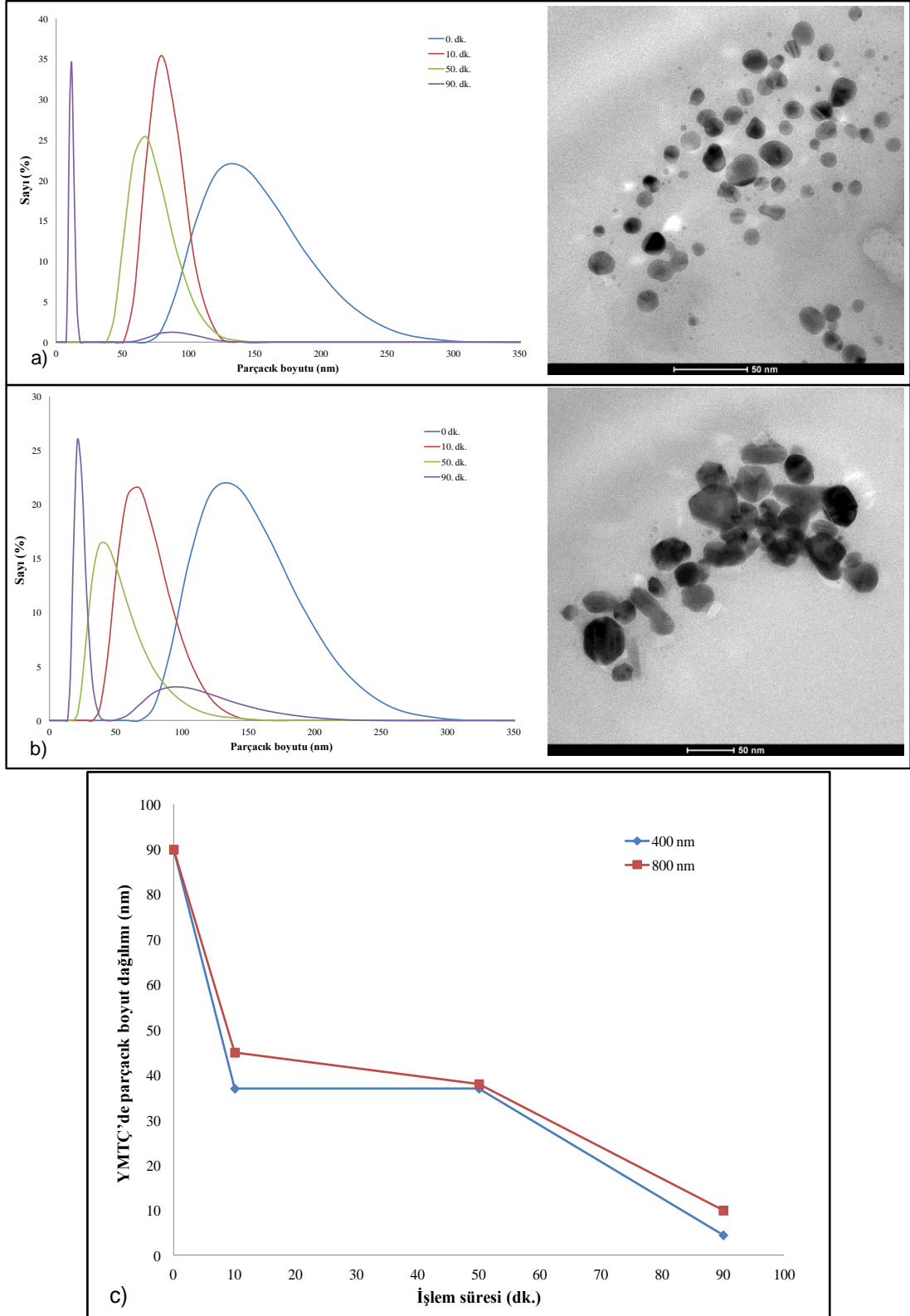
Nanoparçacıkların iki farklı lazer dalgaboyu ile etkileşme süresine bağlı olarak soğurma spektrumlarının pik değerlerinde meydana gelen kayma Şekil 3.16'da görülmektedir. Daha öncede belirtildiği gibi genel olarak UV bölgesi yönünde kayma gözlenmesinin aksine 10 dakika işlem süresinde meydana gelen kayma her iki dalgaboyu içinde IR bölgesi yönündedir (Şekil 3.15a, 3.15b). Kırmızıya kayma; gümüş nanoparçacıkların boyutlarında küçülme meydana gelmesine rağmen gerçekleşti. Herhangi bir deneysel hatayı önlemek için deney 3 kez tekrarlandı ancak her defasında aynı sonuçlara ulaşıldı. 10 dakika işlem süresinde kızılaltı bölgesi yönünde meydana gelen bu kaymanın nanoparçacıkların topaklanması ile ilgili olduğuna yorumlanmaktadır [124]. Topaklanmanın birinci adım ile ikinci adım

zaman aralığında gerçekleştiği ve 10 dakika işlem süresinin işlem yapılan hacimde homojen bir dağılım elde etmek için yeterli bir süre olmadığı sonucuna varıldı.



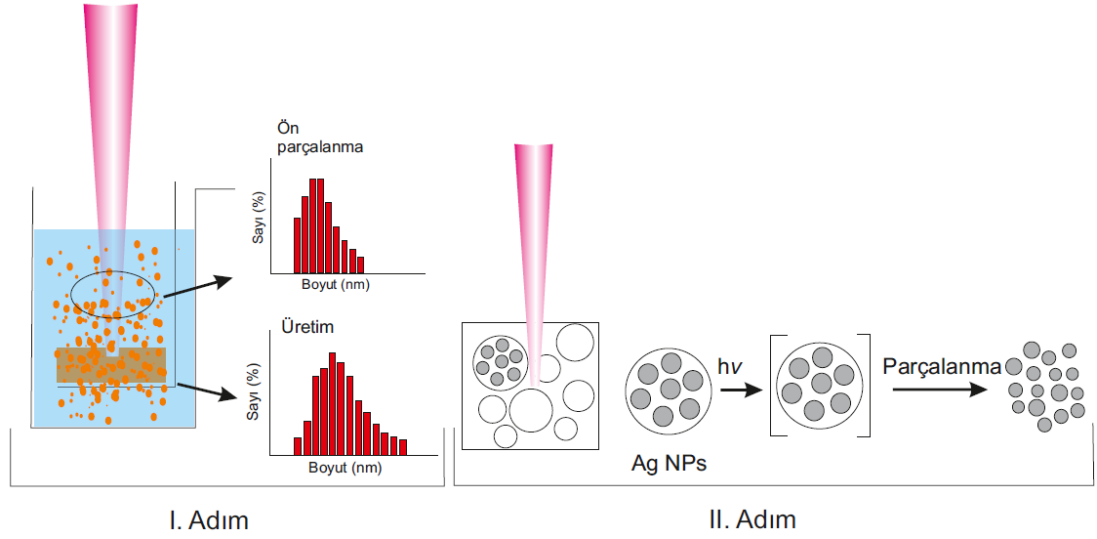
Şekil 3.16. Gümüş nanoparçacıkların ikinci adımda farklı sürelerde parçalanmaları sonucu (◆) 400 nm dalgaboyu ve (■) 800 nm dalgaboyuna sahip lazer demetlerinin soğurma spektrumlarında neden olduğu kayma miktarları

İkinci adımda gümüş nanoparçacıkların tekrar lazer ışımaya tabi tutulması ile soğurma spektrumlarında UV bölgesi yönünde meydana gelen kaymayı destekleyecek şekilde parçacık boyut dağılımlarında önemli değişimler gözlemlendi (Şekil 3.17). Metal hedeften topaklanmanında etkisi ile boyutları ortalama 142 nm ve YMTÇ’de parçacık boyut dağılımları 92,5 nm olarak ölçülen gümüş nanoparçacıkların 400 nm lazer dalgaboyu ile 90 dakika işlem sonunda boyutları ortalama 11 nm ve parçacık boyut dağılımları 5,5 nm’ye düştü (Şekil 3.17a, 3.17e). Parçacıkların boyutlarındaki azalma işlem süresinin fonksiyonu olarak Şekil 3.17e’de görülmektedir. 800 nm dalgaboyundaki lazer demeti ile yapılan işlemlerde ise parçacık boyutları ve boyut dağılımı 90 dakika sonunda sırasıyla 22 nm ve 10,9 nm’ye düştü ve 400 nm dalgaboyu ile karşılaştırıldığında homojenlik daha azdır.



Şekil 3.17. İkinci adımda a) 400 nm, b) 800 nm dalgaboyu kullanılarak boyutları küçültülmüş gümüş nanoparçacıkların işlem süresinin bir fonksiyonu olarak parçacık boyutları ve SEM görüntüleri, c) işlem süresine göre FWHM'da farklı dalgaboylarında parçacık boyut dağılımları

Üretim ve parçalanma olmak üzere tüm süreci şematik olarak incelediğimizde (Şekil 3.18); ilk adımda metal hedeften nanoparçacıkların üretimi Ti:Safir lazerin birinci harmoniğinin doğrudan soğurulması ile gerçekleşmektedir.



Şekil 3.18. Gümüş nanoparçacıkların SDS sulu çözeltisi içinde metal hedeften üretimi ve parçalanma mekanizmasına ait şematik gösterim

Üretilen nanoparçacıklar manyetik karıştırıcının neden olduğu hareket ile birlikte sıvı içinde hareket ettirildiler. Metal hedef üzerine gelen lazer demeti sıvı içinde dağılmış olan nanoparçacıklar tarafından soğurularak ön parçalanma gerçekleşir. Bu durum metal hedef üzerine gelen lazer demetinin enerjisini dolayısıyla üretim veriminin azalmasına neden olmaktadır [73]. Ancak soğurma işlemi sebebiyle oluşan ön parçalanma parçacıkların boyutlarını azaltmasına neden olmaktadır. Üretim ve parçalanmanın birlikte gerçekleştiği ilk adımda elde edilen nanoparçacıkların boyut dağılımlarının geniş olması; gerçekleşen ön parçalanma veya topaklanmadan ileri geldiği düşünülmektedir. Ayrıca ortaya çıkan beyaz ışımada parçalanmaya katkıda bulunduğu Besner tarafından belirtilmiştir [76,120].

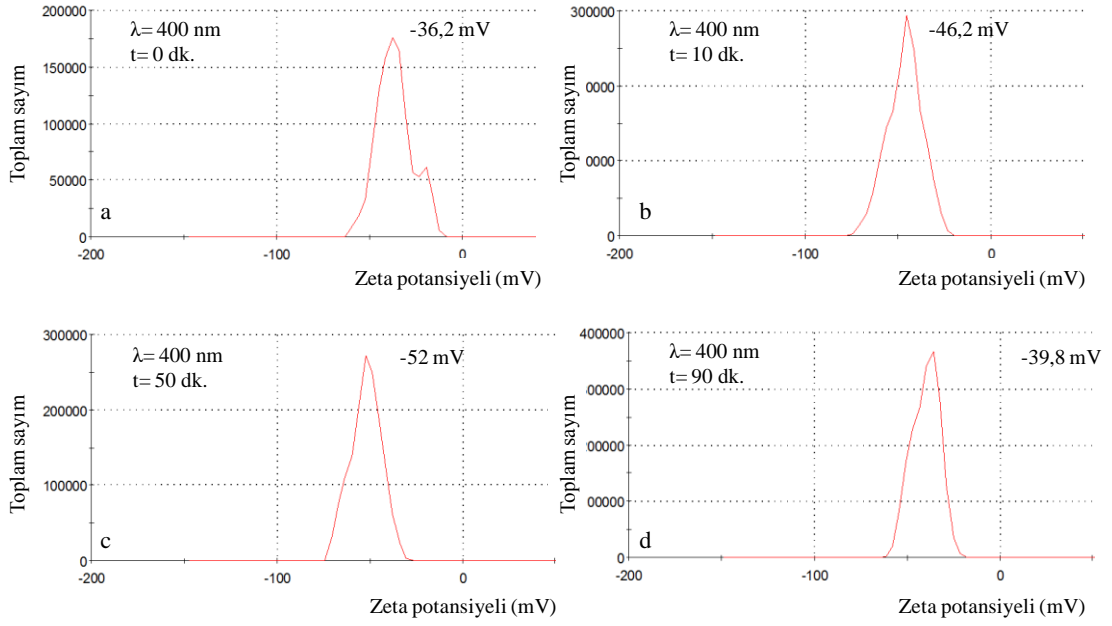
İkinci adımda 400 nm dalgaboylu lazer demeti kullanıldığı durumda foton enerjisinin gümüş nanoparçacıkların soğurma bandı aralığına gelmesinden dolayı nanoparçacıkların boyutlarının küçültülmesinde baskın mekanizmanın doğrudan soğurulma olduğu düşünülmektedir [125]. Şekil 3.14b'den de görüldüğü gibi 800 nm lazer demeti gönderildiğinde ortaya çıkan ışıma gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumu ile kesişmesi oldukça azdır bu da parçacıkların belli bir değere kadar

küçülmesini sağlamaktadır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre beyaz ışımaya gümüş nanoparçacıkların boyutlarını yaklaşık 20 nm'ye kadar azaltabilmiştir. 400 nm dalgaboyu gönderildiğinde meydana gelen genişleme gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumu ile çakışmış durumdadır. Bu nedenle 400 nm dalgaboyu kullanıldığında gümüş nanoparçacıkların parçalanması işleminde doğrudan soğurma mekanizmasının daha baskın olduğu düşünülmektedir.

Parçalanma işlemi gümüş parçacıkların kaynama noktasına ulaşarak buharlaşması sonucu gerçekleşmiş olabilir [74]. Ancak nanoparçacıklar olabildiğince küçüldüğünde ve erime sıcaklığına ulaşmak için yeterli lazer enerjisini soğuramayacak boyutlara ulaştığında parçacıkların küçülmesinin durduğu düşünülmektedir [121]. Nedyalkov ve diğerleri [126] tarafından yapılan çalışmada; parçacık boyutlarında meydana gelen azalma ile nanoparçacıkların uyarılma kesit alanında azalma meydana geldiği ve dolayısıyla parçacık boyutları küçüldükçe nanoparçacıkların yeterli enerjiyi soğuramayarak sıcaklıklarının erime noktasına ulaşamadığı belirtilmektedir. Lazer ile nanoparçacıkların boyutlarının azaltılması işleminde lazer dalgaboyunun parçacıkların soğurma spektrumu içerisinde kalması çok önemlidir.

Nedyalkov ve diğerlerinin 100 nm çaplara sahip altın nanoparçacıklar için gerçekleştirdikleri çalışmada lazer enerjisi sabit tutularak 800 nm ve 550 nm dalgaboyuna sahip lazer demetlerinin karşılaştırılmasında 800 nm dalgaboyu ile 550K sıcaklığa ulaşılırken 550 nm ile nanoparçacıkların ulaşabilecekleri sıcaklık 5000K üzerine çıkmaktadır [126].

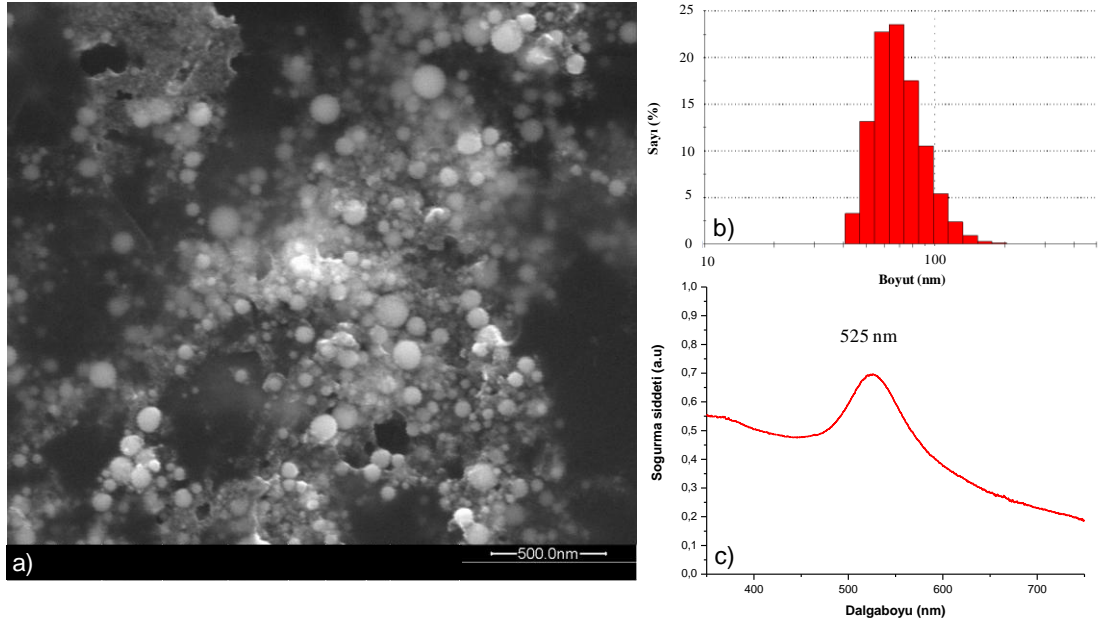
Nanoparçacıkların kararlılığı birçok uygulama için kritik bir önem taşımaktadır ve zeta potansiyeli ile belirlenir [127]. Şekil 3.19 gümüş nanoparçacıkların metal hedeften üretildikten ve ikinci adımda farklı sürelerde 400 nm dalgaboyu ile parçalanma işlemine tabii tutulduklarında 5 ay sonraki zeta potansiyellerini göstermektedir. Ölçülen zeta potansiyel değerleri -36.2 mV ile -52 mV arasında olup koloidal sistemlerin kararlı yapılarını göstermektedir.



Şekil 3.19. İkinci adımın farklı sürelerde a) üretimden hemen sonra, b) 10 dk., c) 50 dk., d) 90 dk. uygulanması ile boyutları küçültülen gümüş nanoparçacıkların zeta potansiyeli değişimleri

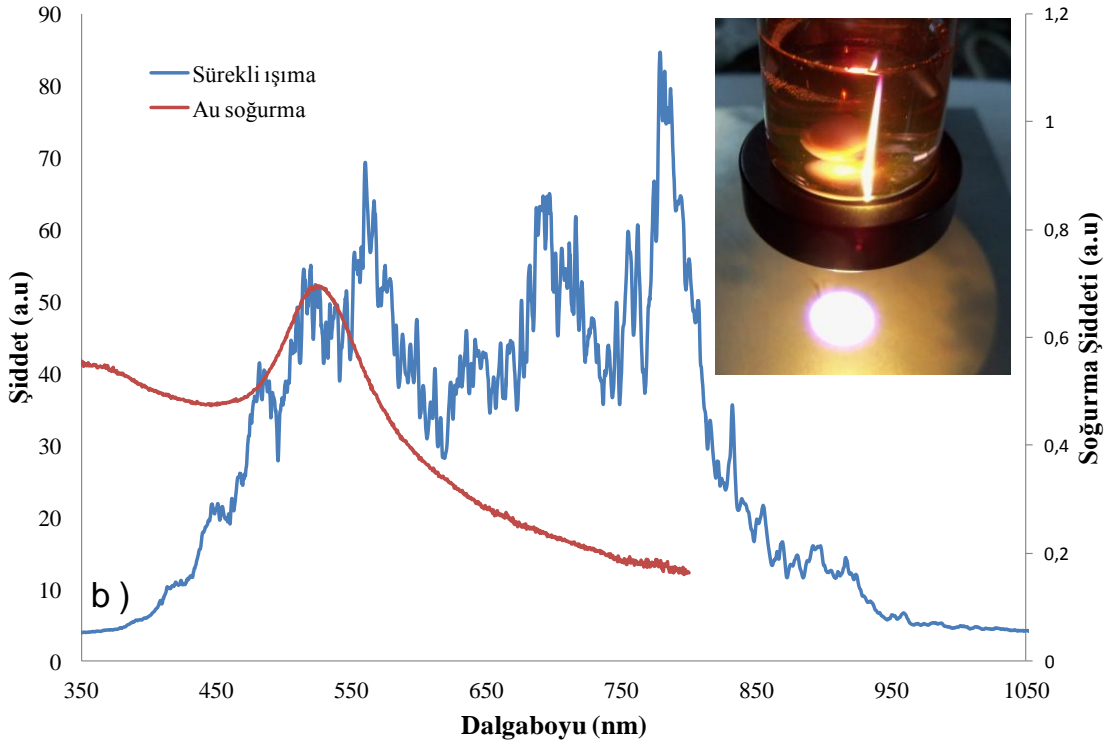
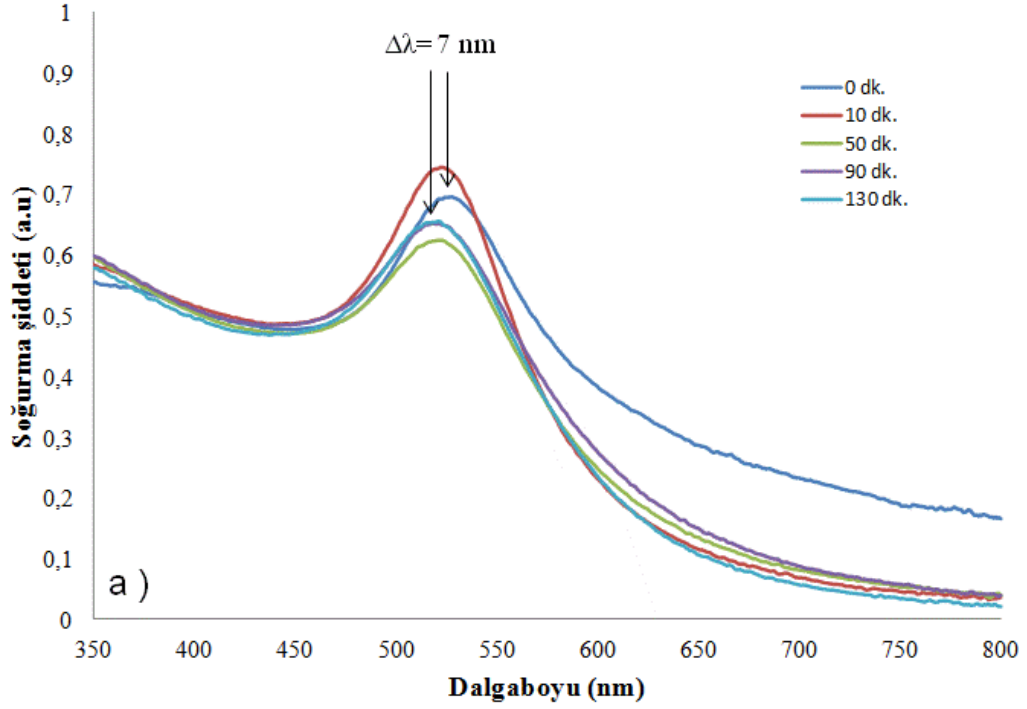
3.6.3. Altın nanoparçacıkların lazer ile etkileşimleri ve boyutlarının küçültülmesi

Altın nanoparçacıkların 800 nm dalgaboylu lazer demeti kullanılarak boyutlarının küçültülmesi ve boyut dağılımlarının daraltılması işleminin gerçekleştirildiği bu kısımda metal hedeften birinci adımda üretilen altın nanoparçacıkların SEM görüntüleri ve ışık saçılma yöntemi ile ölçülen parçacık boyut dağılımları Şekil 3.20a ve 4.20b'de görülmektedir. İlk adımda 50 ml saf su ve 10^{-3} M SDS içeren çözelti içinde 30 dakika süresince 800 nm dalgaboyunda ve 600 μ J atım enerjisinde Ti:Safir lazer demeti ile üretilen altın nanoparçacıkların ortalama parçacık boyutu ve boyut dağılımı sırası ile 78 nm ve 66,7 nm'dir. Gümüş nanoparçacıkların metal hedeften üretildiği birinci adımda olduğu gibi altın nanoparçacıkların da ilk adımda üretiminde elde edilen nanoparçacıkların lazer ile etkileşiminde dolayı boyut dağılımları oldukça geniştir. Şekil 3.20c'de görüldüğü gibi soğurma spektrumunun en yüksek değeri 525 nm dalgaboyundadır.



Şekil 3.20. SDS sulu çözeltisi içinde Ti:safir lazerin I harmoniği kullanılarak üretilen altın nanoparçacıkların a) SEM görüntüsü, b) boyut dağılımları, c) soğurma spektrumu

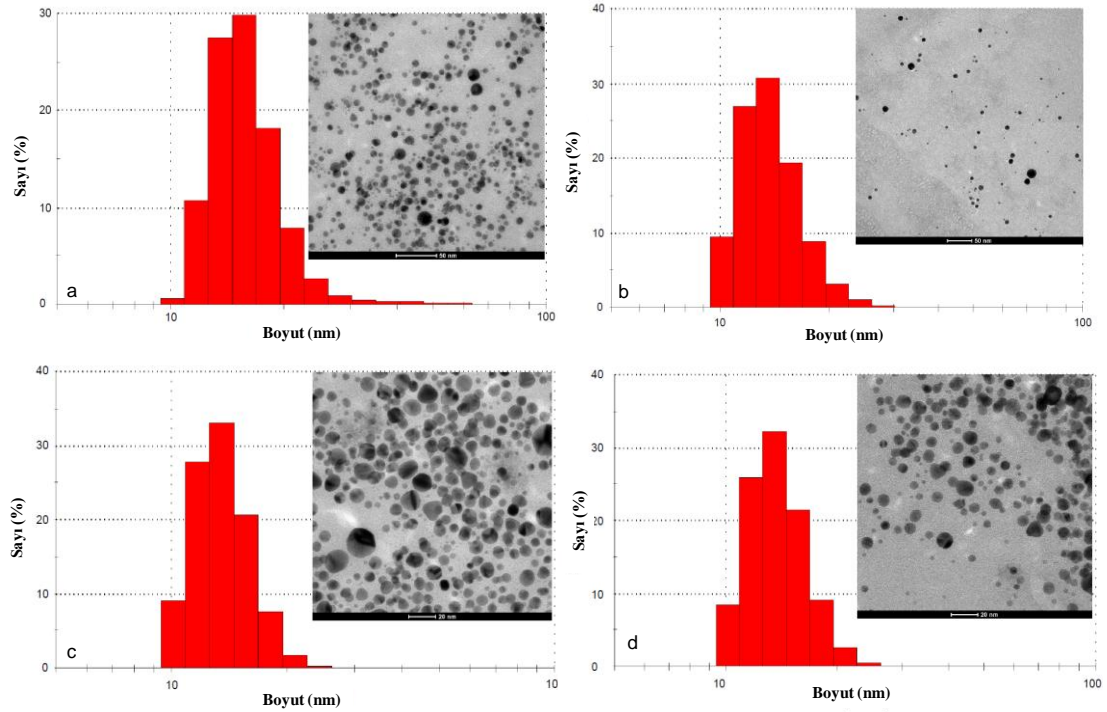
İkinci adım sonunda uygulanan tüm sürelerde lazer fotonlarının nanoparçacıklarla etkileşimi sonucu soğurma spektrumlarında elektromanyetik spektrumun UV bölgesi yönünde kayma meydana geldi (Şekil 3.21a). Maksimum kayma miktarı 130 dakika süresince etkileşime giren örnekte 7 nm olarak ölçüldü. UV bölgesi yönünde meydana gelen bu kayma literatürden ve gümüş nanoparçacıklar ile yapılan çalışmalarda belirtildiği gibi altın nanoparçacıkların boyutlarında meydana gelen azalmadan kaynaklanmaktadır. Şekil 3.21b’de görüldüğü gibi etkileşim süresince çok şiddetli bir beyaz ışımaya oluştu. Lazer demetinin nanoparçacıklar ile doğrusal olmayan etkileşimi sonucu ortaya çıkan bu beyaz ışımaya spektral band genişliği oldukça geniş olup 400-900 nm aralığındadır.



Şekil 3.21. Ti:safir lazerinin I. Harmoniğinin altın nanoparçacıklara farklı sürelerde uygulanması sonucu a) Au nanoparçacıkların soğurma spektrumundaki değişim, b) lazer nanoparçacıklarla etkileşimi esnasında ortaya çıkan sürekli ışık ve görüntüsü

İkinci adımın uygulanması ile altın nanoparçacıkların boyutlarında soğurma spektrumlarından da görüldüğü gibi dikkate değer bir değişim gözlemlendi (Şekil 3.22a,b,c,d). İlk adım sonunda ortalama 78 nm olarak ölçülen parçacık boyutları 130

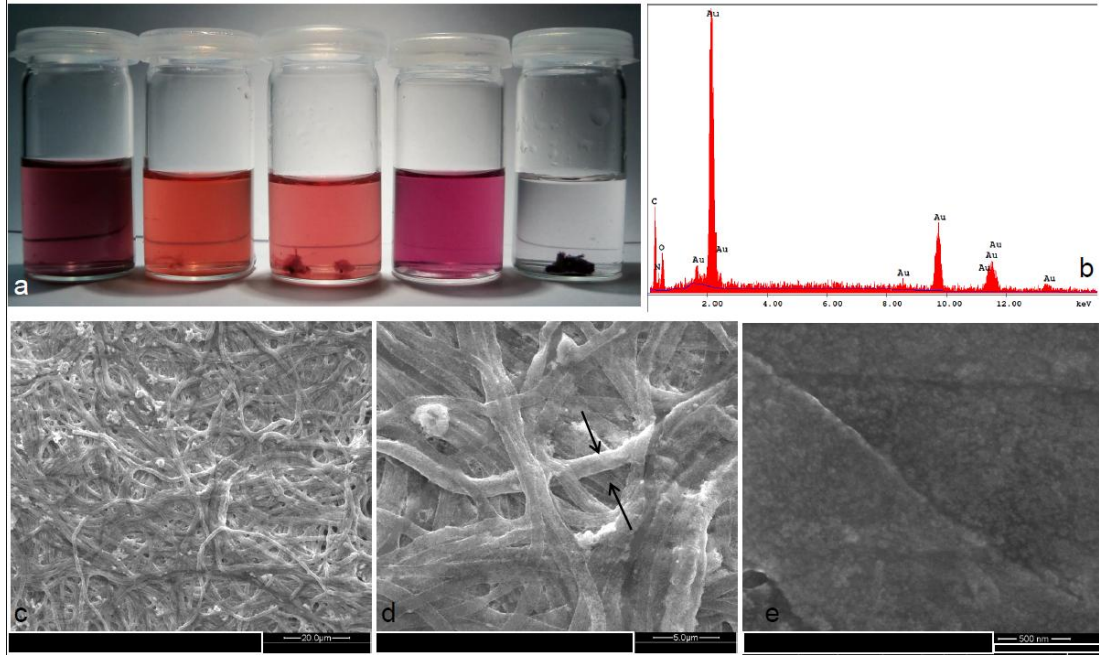
dakika sonunda 15 nm'ye azaldı. Parçacık boyutlarındaki azalmaya ek olarak 66,7 nm olan parçacık boyut dağılımları 10 nm'ye azaldı (Şekil 3.22d). Parçacık boyut dağılımını lazer demetinin nanoparçacıklar ile etkileşme süresine bağlı olarak olarak incelediğimizde 10 ml çözelti için 10 dakika sonunda elde edilen nanoparçacıkların boyutsal dağılımının homojen olmadığı görülmektedir (Şekil 3.22a). Parçacıkların büyük kısmı ortalama 19 nm çapında nanoparçacıklardan oluşsa da hala parçalanmamış 50 nm çapında parçacıkların çözelti içinde olduğu görülmektedir. Lazer demeti nanoparçacık etkileşim süresi arttırıldığında zamana bağlı olarak tüm parçacıkların boyutlarının azaldığı görülmektedir.



Şekil 3.22. İkinci adımda a) 10, b) 50 c) 90 ve d) 130 dk. 800 nm dalgaboyunda lazer ışımaya tabii tutulan altın nanoparçacıkların boyut dağılımları

Şekil 3.21b'den görüldüğü gibi lazer demetinin altın nanoparçacıklarla etkileşimi sonucu ortaya çıkan beyaz ışımının spektral genişliği oldukça fazla olup altın nanoparçacıkların soğurma spektrumunu içine almaktadır. Bu nedenle altın nanoparçacıkların parçalanmasında etkin olan mekanizmanın beyaz ışımaya olduğu düşünülmektedir. Oluşan beyaz ışımaya 10 nm çapındaki parçacıklara 800 nm dalgaboyu ile karşılaştırıldığında 24 kat fazla enerjinin transfer edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca, aynı lazer akısı değerlerinde 800 nm dalgaboyu 20 nm'nin altındaki nanoparçacıkları eritmeye yeterli enerjiye sahip değildir [120].

Parçacık boyutlarının küçültülmesi işlemi sonrası altın nanoparçacıkları içeren çözeltinin yaklaşık beş ay süresince kararlılığını koruduğu gözlemlendi. Beş aydan sonra Şekil 3.23a'da görüldüğü gibi çözeltide topaklanma meydana geldiği gözlemlendi. Bu noktada ilginç olan topaklanma sonucu oluşan yapıların Şekil 3.23c,d,e'de görüldüğü gibi birbiri içine geçmiş tel şeklinde yapılar olmasıdır. Tam uzunluğunu belirlemenin zor olduğu bu yapıların çapları yaklaşık 900 nm ve 100 μm uzunluğa sahiptir. EDAX sonuçları (Şekil 3.23b) ve yüksek büyütme SEM görüntüleri incelendiğinde oluşan bu yapıların içinde altın nanoparçacıkların yer aldığı SDS maddesinden oluşan yapılar olduğuna karar verilmiştir. Ayrıca önemli diğer bir not ise bu yapıların sadece ikinci ışımaya tabii tutulan altın nanoparçacıklarda gerçekleşmesidir. Ayrıca gümüş nanoparçacıklar ile yapılan çalışmalarda herhangi bir topaklanma gözlenmemesi malzemeye bağlı bir değişim olduğu sonucunu vermektedir. Altın nanoparçacık içeren çözeltilerde meydana gelen bu değişimin nedeninin tam olarak anlaşılabilmesi için daha fazla araştırmaya gerek vardır.



Şekil 3.23. İkinci adımın uygulanması sonucu boyutları küçültülen altın nanoparçacıklar içeren çözeltide yaklaşık 5 ay sonunda meydana gelen topaklanmaya ait a) görüntü, b) EDAX sonuçları, c), d), e) farklı büyütme SEM görüntüleri

3.7. Sonuçlar

Doktora çalışmasının bu bölümünde altın ve gümüş nanoparçacıkların sıvı ortamında üretimi ve boyutlarının küçültülmesi üzerine deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. SDS sulu çözeltisi içerisinde metal hedeften üretilen nanoparçacıkların lazer enerjisi ve ortamda bulunan yüzey aktif madde konsantrasyonunda meydana gelen değişim ile boyutları azaltılmaya çalışıldı. Lazer enerjisinde meydana getirilen azalma ile altın ve gümüş nanoparçacıkların boyutlarında dikkate değer bir değişim gzlenemesede altın nanoparçacıklar ile yapılan çalışmada yüzey aktif madde konsantrasyonundaki artış nanoparçacık boyutlarının 78,8 nm'den 60,8 nm'ye azalmasına neden oldu. Nanoparçacıkların boyutlarını küçültmek için lazerin nanoparçacık içeren sıvıya ikinci kez uygulanması ile parçacıkların boyutları ve parçacık boyut dağılımları küçültüldü. Lazer ile altın ve gümüş nanoparçacıkların etkileşiminin ayrı ayrı incelendiği bu çalışmada, kullanılan lazer dalgaboyunun parçalanmaya olan etkisi belirlenmeye çalışıldı. Gümüş nanoparçacıklar ile yapılan çalışmada Ti:Safir lazerin I. Harmoniği olan 800 nm ve gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumu içinde kalan 400 nm dalgaboylu kullanıldı. Lazer demetinin farklı sürelerde uygulanması ile metal hedeften ortalama 142 nm olarak üretilen gümüş nanoparçacıklar; 800 nm dalgaboylu lazer demeti uygulandığında yaklaşık 20 nm'ye, 400 nm dalgaboyundaki lazer demeti kullanıldığında yaklaşık 10 nm'ye azaltıldı. Yüzey plazmon rezonanslarındaki değişim parçacıkların boyutsal değişimini destekler sonuçlar verdi. Metal hedeften 142 nm boyutlarda üretilen gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumları 422 nm dalgaboyunda en yüksek şiddetine ulaşırken 90 dakika sonunda 800 nm dalgaboylu lazer demeti ile vurulduğunda 412 nm'de, 400 nm dalgaboylu lazer demeti ile vurulduğunda 405 nm'de en yüksek şiddet değerine ulaşmıştır. Dalgaboyu 800 nm olan lazer demeti ile karşılaştırıldığında 400 nm dalgaboylu lazer kullanılarak üretilen zeltelerin soğurma spektrumlarındaki kaymanın fazla olması, üretilen nanoparçacıkların daha küçük olduğunun bir göstergesidir. Elde edilen SEM ve TEM görüntüleri sonuçları desteklemektedir. zeltelerin kararlılığını belirlemek için yapılan zeta potansiyeli ölçümlerinde parçacıkların kararlılığı literatürde belirtilen limit değerlerinde kaldığı ve uzun süre topaklanmadan kalabileceği belirlendi.

Altın nanoparçacıkların boyutlarının küçültülmesi işleminde, altın nanoparçacıkların soğurma spektrumu oluşan beyaz ışımının spektral aralığı içinde kaldığı için parçalanma beyaz ışımaya foton enerjileri ile gerçekleşti. Metal hedeften 78 nm boyutlarda üretilen altın nanoparçacıklar 130 dakika sonunda 15 nm'ye kadar azaltıldı. Ancak boyutları küçültülen altın nanoparçacıkların yaklaşık 5 ay sonra topaklanmaya başladığı belirlendi. Topaklanan yapılardan alınan SEM görüntülerinde topaklanan yapıların yaklaşık 900 nm çapında ve 100 µm'den fazla uzunluğa sahip, içinde altın nanoparçacıklar yer alan tel şeklinde yapılar olduğu belirlendi.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu doktora tez çalışmasında femtosaniye lazerin önemli uygulamalarından iki tanesi olan yüzeylerin fonksiyonelleştirilmesi ve sıvı ortamında nanoparçacık üretimi çalışmaları gerçekleştirildi. Kalça protezi olarak kullanım potansiyeli olan paslanmaz çelik malzemelerin yüzeylerinde gerçekleştirilen modifikasyon ile hücrelerin implant malzemeye tutunma ve büyüme davranışları incelendi.

Son yıllarda nano bilim ve teknoloji alanında yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu yönelim suni yapıların üretimi, karakterizasyonu ve büyütülmesini içermektedir. Nano-boyuttaki araştırmalar ile malzemelerin var olan veya daha önce ortaya çıkmamış özellikleri ortaya çıkarılmaya çalışılmaktadır. Altın ve gümüş nanoparçacıkların görünür bölgede gösterdikleri keskin ve belirgin optik davranışları nedeni ile birçok uygulamada kullanılmıştır. Bu amaca yönelik olarak femtosaniye atım uzunluğuna sahip Ti:safir lazeri kullanılarak saf su ve sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren sulu çözelti içerisinde altın ve gümüş metal hedeflerden nanoparçacıkların üretimi ve karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildi. Metal hedeften büyük boyutlarda üretilen altın ve gümüş nanoparçacıklara lazer demetinin ikinci kez uygulanması ile boyutlarının küçültülmesi ve plazmonik özelliklerinin değiştirilmesi sağlandı.

Yüzey işleme çalışmalarında paslanmaz çeliklerin yüzeylerinde femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazer ile mikro ve nano yapılar oluşturuldu. İşlenen yüzeylerin temas açılı ölçümleri incelendiğinde, üretimden hemen sonra yüzeylerin su tutan bir özellik gösterdiği belirlendi. Üretimden belli süreler sonra tekrarlanan temas açısı ölçümlerinde yüzeylerin su tutmaz bir özellik kazandığı gözlemlendi. Literatür incelendiğinde birçok çalışmada lazer ile modifiye edilmiş yüzeylerin gösterdiği su tutmaz özelliğinin nedeni lazerin etkisi ile yüzeylerde oluşan pürüzlülük olduğu belirtilmektedir. Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen yüzey işleme deneylerinde ise, üretimden hemen sonra görülen su tutan ve sonrasında görülen su tutmaz özellik bu gibi yapılarda temel mekanizmanın pürüzlülük olmadığı ortaya konmuştur. Gerçekleştirilen XPS analizlerinde su tutan yüzeyler ile su tutmayan yüzeyler

arasında karbon oranları bakımından büyük farklar olduğu görüldü. Üretimden hemen sonra su tutma özeliği gösteren örneklerde karbon oranı düşükken, su tutmaz yüzeylerde zamanla biriken karbon miktarının yüksek olduğu tespit edildi. Üretimden hemen sonra demir oksit oranı fazla olan yüzey demir oksitin özeliğinden dolayı su tutma davranışı gösterdi. Lazer enerjisinin yüzeyde oksijen miktarı az olan aktif manyetit (Fe_3O_4) oluşturma reaksiyonunu başlatması ile oksijen anyonları alaşımın örgülerindeki boşluklara transfer edildi. Böylece yüzeydeki karbon miktarında artış yüzeylerin su tutmaz özeliğinin zamana bağlı olarak artmasına neden olduğu belirlendi.

Ayrıca düz (pürüzsüz) ve yüzeyleri lazerle mikro-işlenmiş paslanmaz çelik plakaların kalça protezinde kullanıma uygunluğu hücre kültürü çalışmaları ile değerlendirildi. Lazerle mikro-işlenmiş plakalar üzerinde kemik öncülü kök hücrelerinin (iKİ MKH) tutunma ve kemik oluşturma oranının düz plakalardakine göre daha yüksek olduğu tespit edildi; özellikle 125 μm aralıklarla işlenen plakada kemik oluşumu için en uygun yüzey olarak belirlendi. Endotel hücrelerin de bu yüzeylere daha yüksek oranda tutunması oluşan kemik dokusunun damar ağına sahip olarak daha sağlıklı gelişmesine olanak sağlayabildiği belirlendi. Bunun yanısıra lazerle mikro-işlenmiş yüzeylerde fibroblast hücrelerinin tutunmasının azaldığı tesbit edildi. Bu tür bir yüzeyin kalça protezinde kullanılmasının günümüz kalça protezlerinde zamana bağlı olarak görülen fibröz doku oluşumu ve osteoliz (kemik yıkımı) problemlerinin azaltılmasında yardımcı olabileceği düşüncesindeyiz.

Nanoteknoloji alanında önemli kullanım alanı bulan altın ve gümüş nanoparçacıkların üretimi lazer aşındırma yöntemi ile sodyum dodesil sülfat sulu çözeltisi içerisinde gerçekleştirildi. Lazer enerjisinde ve kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonunda meydana getirilen değişim ile metal hedeften üretilen altın ve gümüş nanoparçacıkların boyutları ve parçacık boyut dağılımları küçültülmeye çalışıldı. Lazer enerjisinde meydana getirilen azalma ile altın ve gümüş nanoparçacıkların boyutlarında dikkate değer bir değişim gözlenemedi. Metal hedeften üretilen nanoparçacıkların boyutları 15-200 nm aralığında olup parçacık boyut dağılımlarının oldukça geniş olduğu saplandı. Parçacık boyutlarının bu denli geniş olması, üretim süresince metal hedeften üretilen ve sıvı içinde dağılan nanoparçacıkların lazer demeti ile etkileşime girerek parçalanmaları ve boyutlarının

küçülmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Altın nanoparçacıklar ile yapılan çalışmada yüzey aktif madde konsantrasyonundaki artış nanoparçacık boyutlarının 78 nm'den 60 nm'ye azalmasına neden olduğu belirlendi.

Metal hedeften nispeten büyük parçacık boyut dağılımına sahip olarak üretilen gümüş ve altın nanoparçacıkların boyutlarını küçültmek için nanoparçacıklar tekrar lazer ışımaya tabii tutuldu. İkinci defa lazer ışması uygulanması sonucu parçacıkların boyutlarının küçültülmesi ve daha homojen bir parçacık dağılımına sahip bir koloidal sistemin üretimi gerçekleştirildi. Metal hedeften topaklanmanında etkisi ile 142 nm boyutlarda üretilen gümüş nanoparçacıkların parçalanmasında kullanılan lazerin dalgaboyunun etkisinin belirlenmeye çalışıldığı çalışmada, gümüş nanoparçacıklar farklı sürelerde (10,50 ve 90 dk.) 400 nm ve 800 nm dalgaboylu lazer demetleri ile vuruldu. Ti:safir lazerin birinci harmoniği olan 800 nm dalgaboyu ile gümüş nanoparçacıkların doğrusal olmayan etkileşimleri sonucu ortaya çıkan beyaz ışma elektromanyetik spektrumun büyük bir kısmını kapsasa da gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumunun küçük bir bölgesini içine aldığı belirlendi. Ortam içinde bulunan nispeten büyük boyutlu gümüş nanoparçacıkların boyutları bu beyaz ışmanın etkisi ile küçülmüş ancak boyutlarına bağlı olarak uyarılma kesit alanlarında meydana gelen azalma nedeniyle azalma yaklaşık 20 nm'ye kadar gerçekleşti. Ti:safir lazerin ikinci harmoniği olan ve gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumunun tamamını içine alan 400 nm dalgaboylu lazer demeti ile gerçekleştirilen çalışmada gümüş nanoparçacıklar yaklaşık 11 nm boyutlara kadar azaltıldı. Farklı sürelerde yüksek hızlı lazerin birinci ve ikinci harmoniği ile vurulan nanoparçacıkların soğurma spektrumları parçacık boyutlarında meydana gelen azalmayı destekleyen sonuçlar verdi. Metal hedeften 142 nm boyutlarda üretilen gümüş nanoparçacıkların soğurma spektrumları 422 nm dalgaboyunda en yüksek şiddetine ulaşırken 90 dakika sonunda 800 nm dalgaboylu lazer demeti ile vurulduğunda 412 nm'de, 400 nm dalgaboylu lazer demeti ile vurulduğunda 405 nm'de en yüksek şiddetine ulaşmıştır. Soğurma spektrumlarının en yüksek şiddetlerinde UV bölgesinde meydana gelen kayma parçacıkların boyutlarının küçüldüğünün bir belirtisidir. 800 nm dalgaboylu lazer demeti ile vurulan örneklerde meydana gelen değişim 10 nm iken 400 nm lazer demeti ile vurulan örneklerde meydana gelen kayma 17 nm'dir. Bu da 400 nm dalgaboyundaki lazer demeti ile

vurulan örneklerin parçacık boyutlarının daha küçük olduğunu göstermektedir. Elde edilen SEM ve TEM görüntüleri sonuçları desteklemektedir. Çözeltilerin kararlılığı alınan zeta potansiyeli ölçümlerine göre belirlendi. Yapılan ölçümlerde parçacıkların kararlılığı literatürde belirtilen limit değerlerinde kaldığı ve uzun süre topaklanmadan kalabileceği belirlendi.

Altın nanoparçacıkların boyutlarının küçültülmesi işleminde, altın nanoparçacıkların soğurma spektrumu oluşan beyaz ışımının spektral aralığı içinde kaldığı için parçalanma beyaz ışımaya foton enerjileri ile gerçekleşti. Metal hedeften 78 nm boyutlarda üretilen altın nanoparçacıklar 130 dakika sonunda 15 nm'ye kadar azaltıldı. Ancak boyutları küçültülen altın nanoparçacıkların yaklaşık 5 ay sonra topaklanmaya başladığı belirlendi. Topaklanan yapılardan alınan SEM görüntülerinde topaklanan yapıların yaklaşık 900 nm çapında ve 100 µm'den fazla uzunluğa sahip içinde altın nanoparçacıklar yer alan tel şeklinde yapılar olduğu belirlendi. Literatür incelendiğinde bu mikro tellerin oluşum mekanizması hakkında herhangi bir bilgiye rastlanmadı. Altın nanoparçacıkların uygulama alanlarının arttıracak bu ilginç yapıların oluşum mekanizmasını belirlemek için daha fazla deneysel çalışma gerçekleştirmek gerekmektedir.

Bu araştırmalar sonucunda paslanmaz çelik malzemelerin yüzeylerinde femtosaniye atım uzunluğuna sahip lazer ile oluşturulacak mikro ve nano-yapıların malzemeyi daha işlevsel hale getireceği sonucuna varılmıştır. Yüzeylerinde gerçekleştirilecek modifikasyonlar ile paslanmaz çelik malzemelerin implant olarak kullanılabilmesi ve insan kemik hücrelerinin işlenmiş yüzeylerde işlenmemiş yüzeylere göre daha hızlı tutunup büyüyebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bu nedenle gelecek çalışmalarda; bu tezde uygulanan yüzey işleme çalışmaları implant olarak kullanılan veya kullanılma potansiyeli olan diğer malzemelere de uygulanabilir.

Doktora çalışmasında, sıvı ortamında altın ve gümüş nanoparçacıkların üretilmesi ve boyutlarının kontrol edilebileceği belirlenmiştir. Ayrıca farklı sıvı ortamlarında üretilen nanoparçacıkların yüzey plazmon rezonansının kontrol edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bundan sonra yapılması gereken çalışmaların nanoparçacıkların biyolojik ve endüstriyel uygulamalarını arttırmak olduğu düşüncesindeyiz. Lazerin optik geçirgen bir sıvı içerisinde neredeyse tüm

malzemeleri buharlaştırabilmesi nedeniyle üretimin manyetik ve yarı iletken nanoparçacıklara genişletilebileceği kanısındayız. Ayrıca kloroform gibi polimer çözücü sıvılar içerisinde de üretimin gerçekleştirilebilmesi üretilen nanoparçacıkların kolaylıkla polimer içerisine katılanabileceği ve bu sayede polimerlerin fiziksel, mekanik ve elektriksel özelliklerinin değiştirilebileceğini öngörmekteyiz.

KAYNAKLAR

- [1] Liu, C., A study of particle generation during laser ablation with applications, Doktora Tezi, Kaliforniya Üniversitesi, Berkeley, (2005).
- [2] Sugioka, K., Meunier, M., Pique, A., *Laser Precision Microfabrication*, 135, Springer, New York, 90-95, 2010.
- [3] Strickland D., Mourou G., Compression of amplified chirped optical pulses, *Opt. Commun.*; 1985, **56**, 219-221.
- [4] Heller, J., Bartha, J. W., Poon, C. C., Tam, A. C., Temperature dependence of the reflectivity of silicon with surface oxide at wavelengths of 633 and 1047 nm, *Appl. Phys. Lett.*; 1999, **75**, 43-45.
- [5] Weeber J.C., Krenn J.R., Dereux A., Lamprecht B., Lacroute Y., Goudonnet J.P., Near-field observation of surface plasmon polariton propagation on thin metal stripes, *Phys. Rev. B.*; 2001, **64**, 045411-9.
- [6] Majumdar J. D., Manna I., Laser processing of materials, *Sadhana*, 2003, **28**, 495-562.
- [7] Xin-yu T., Duan-ming Z., Feng M., Zhi-hua L., Di Y., Xiao-zhong Z., Theoretical and experimental study of energy transportation and accumulation in femtosecond laser ablation on metals, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2009, **19**, 1645-1650.
- [8] Vitiello M., Ultrashort pulsed laser ablation of solid targets, Doktora Tezi Università degli studi di Napoli "Federico II", Napoli, 2005.
- [9] Leitz K. H., Redlingshöfer B., Regc Y., Otto A., Schmidt M., Metal Ablation with Short and Ultrashort Laser Pulses, *Physics Procedia*, 2011, **12**, 230-238.
- [10] Semaltianos N. G., Nanoparticles by Laser Ablation, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2010, **35**, 105-124.
- [11] Jiang L., Tsai H. L., Femtosecond Lasers Ablation: Challenges and Opportunities, *Proceeding of NSF Workshop on Research Needs in Thermal, Aspects of Material Removal*, 2003, 163-177.
- [12] Dong Q.L., Zhang J., Teng H., Absorption of femtosecond laser pulses in interaction with solid targets, *Phys. Rev. E*, 2001, **64**, 026411-026416.
- [13] Wolff R. B., Ihlemann J., Schmidt H., Scholl A., Influence of the laser-spot diameter on photo-ablation rates, *Appl. Phys. A*, 1995, **60**, 13-17.

- [14] Banks D. P., Femtosecond Laser Induced Forward Transfer Techniques for the Deposition of Nanoscale, Intact, and Solid-Phase Material, Doktora Tezi, Southampton Üniversitesi, 2008.
- [15] Kryukov P. G., Ultrashort-pulse lasers, *Quantum Electronics*, 2001, **31**, 95-119.
- [16] Samad R. E., Courrol L. C., Baldochi S. L., Junio N. D. V., Ultrashort Laser Pulses Applications, Editors,: F. J. Duarte, *Coherence and Ultrashort Pulse Laser Emission*, InTech Press, Croatia, 663-688, 2010.
- [17] DiDomenico M., Geusic J. E., Marcos H. M., Smith R. G., Generation of ultrashort optical pulses by modelocking in YAG:Nd laser, *Appl. Phys. Lett.*, 1966, **8**, 180-183.
- [18] Diels J. C., Van Stryland E., Benedict G., Generation and measurement of 200 femtosecond optical pulses, *Opt. Commun.*, 1978, **25**, 93-96.
- [19] Spence D. E., Kean P. N., Sibbett W., 60-fsec pulse generation from a self-modelocked Ti:sapphire laser, *Opt. Lett.*, 1991, **16**, 42-44.
- [20] Moulton, P. F., Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1986, **3**, 125-133.
- [21] <http://www.df.unipi.it/~fisapp/Gruppi/Metrologia/spiegazioni/boris.pdf> (Ziyaret Tarihi: 3 Mart 2012).
- [22] Rulliere C., *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*, 2nd ed., Springer, Fransa, 2003.
- [23] Xia J., Lee M. H., Analysis of Cavities for Self-Starting Kerr-Lens Mode-Locked Lasers, *Appl. Opt.*, 2002, **41**, 453-458.
- [24] Silfast.W. T., *Laser Fundamentals*, 1st ed., Cambridge University, USA, 1996.
- [25] Cerami L., Mazur E., Nolte S., Schaffer C. B., Femtosecond laser micromachining, Editors: Rick Trebino and Jeff Squier, *Ultrafast Optics*, yayında.
- [26] Gattass R. R., "Femtosecond-laser interactions with transparent materials: applications in micromachining and supercontinuum generation, Doktora Tezi, Harvard University Cambridge, Massachusetts, 2006.
- [27] Wu P. H., Cheng C. W., Chang C. P., Wu T. M., Wang J. K., Fabrication of large-area hydrophobic surfaces with femtosecond-laserstructured molds, *J. Micromech. Microeng.*, 2011, **21**, 115032-115039.
- [28] Stuart B. C., Banks P. S., Perry M. D., Feit M. D., Lee R. S., Roeske F., Armstrong J. P., Nguyen H. T., Sefcik J. A., Femtosecond Laser Materials Processing, *SPIE*, 1998, **3269**, 57-65.

- [29] Minoshima K., Kowalewicz A. M., Ippen E. P., Fujimoto J. G., Fabrication of coupled mode photonic devices in glass by nonlinear femtosecond laser materials processing, *Optics Express*, 2002, **10**, 645-652.
- [30] Taccheo S., Valle G. D., Osellame R., Cerullo G., Chiodo N., Laporta P., Svelto O., Killi A., Morgner U., Lederer M., Kopf D., Er:Yb-doped waveguide laser fabricated by femtosecond laser pulses, *Optics Letters*, 2004, **29**, 2626-2628.
- [31] Bellouard Y., Said A., Dugan M., Bado P., Fabrication of high-aspect ratio, micro-fluidic channels and tunnels using femtosecond laser pulses and chemical etching, *Optics Express*, 2004, **12**, 2120-2129.
- [32] Hnatovsky C., Taylor R. S., Simova E., Bhardwaj V. R., Rayner D. M., Corkum P. B., Polarization-selective etching in femtosecond laser-assisted microfluidic channel fabrication in fused silica, *Optics Letters*, **30**, 1867-1869.
- [33] Rizvi N. H., Femtosecond laser micromachining: Current status and applications, *RIKEN Review*, 2002, **50**, 107-112.
- [34] Yang Y., Yang J., Liang C., Wang H., Zhu X., Kuang D., Yang Y., Sub-wavelength surface structuring of NiTi alloy by femtosecond laser pulses, *Appl Phys A*, 2008, **92**, 635-642.
- [35] Erdogan M., Öktem B., Kalaycıoğlu H., Yavaş S., Mukhopadhyay P. K., Eken K., Özgören K., Aykaç Y., Tazebay U. H., Ilday F. Ö., Texturing of titanium (Ti6Al4V) medical implant surfaces with MHz-repetition-rate femtosecond and picosecond Yb-doped fiber lasers, *Optics Express*, 2011, **19**, 10986-10996.
- [36] Groenendijk M.N.W., Meijer J., Surface Microstructures obtained by Femtosecond Laser Pulses, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 2006, **55**, 183-186.
- [37] B. Dusser, Z. Sagan, H. Soder, N. Faure, J.P. Colombier, M. Jourlin, E. Audouard, Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking, *Optics Express*, 2010, **18**, 2913-2924.
- [38] Schlie S., Fadeeva E., Koch J., Ngezahayo A., Chichkov B. N., Femtosecond Laser Fabricated Spike Structures for Selective Control of Cellular Behavior, *J. Biomater Appl.*, 2010, **25**, 217-233.
- [39] Groenendijk I. M., Fabrication of Super Hydrophobic Surfaces by fs Laser Pulses, *Laser Technik Journal*, 2008, **5**, 44-47.
- [40] Jagdheesh R., Pathiraj B., Karatay E., Römer G. R. B. E., Veld A. J. H., Laser-Induced Nanoscale Superhydrophobic Structures on Metal Surfaces, *Langmuir*, 2011, **27**, 8464-8469.
- [41] Luo B.H., Shum P.W., Zhou Z.F., Li K.Y., Preparation of hydrophobic surface on steel by patterning using laser ablation process, *Surf. and Coat. Tech.*, 2010, **204**, 1180-1185.

- [42] Römer G.R.B.E., Veld A. J. H., Meijer J., Groenendijk M.N.W., On the formation of laser induced self-organizing nanostructures, *CIRP Annals – Manufact. Tech.*, 2009, **58**, 201-204.
- [43] Schulz H., Leonhardt M., Scheibe H.J., Schultrich B., Ultra hydrophobic wetting behaviour of amorphous carbon films, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **200**, 1123-1126.
- [44] Wu B., Zhou M., Li J., Ye X., Li G., Cai L., Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser, *Appl. Surf. Sci.*, 2009, **256**, 61-66.
- [45] Çıracı S., Özbay E., Gülseren O., Demir H. V., Bayındır M., Oral A., Senger T., Aydınlı A., Dana A., Türkiye’de Nanoteknoloji, *Bilim ve Teknik*, 2005, 1-23.
- [46] Halim S. C., Application of reactive and Partly Soluble Nanomaterials, Doktora Tezi, ETH ZURICH, Zürich, 2008.
- [47] Leroy P., Tournassat C., Bizi M., The influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO₂ nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **356**, 442-453.
- [48] Nanoparticle, <http://www.sciencedaily.com/articles/n/nanoparticle.htm> (Ziyaret Tarihi: 5 Mart 2012)
- [49] Amendola V., “Synthesis of gold and silver nanoparticles for photonic applications”, Doktora Tezi, Padova Üniversitesi, İtalya, 2008.
- [50] The Birth of Nanotechnology. Nanogallery.info. 2006.
- [51] <http://www.eolss.net/ebooks/Sample%20Chapters/C06/E6-100-14-00.pdf> (Ziyaret Tarihi: 15 Mart 2012)
- [52] Raab C., Simkó M., Fiedeler U., Nentwich M., Gzásó A., Production of nanoparticles and nanomaterials, *Nano Trust Dossier, Austiran Academy of Science*, 2011, **006**, 1-4.
- [53] Eustis S., Gold and Silver nanoparticles: Characterization of Their Interesting Optical Properties and The Mechanism of Their Photochemical Formation, Doktora Tezi, Georgia Institute of Technology, USA, 2006.
- [54] Sajanlal P. R., Sreeprasad T. S., Samal A. K., Pradeep T., Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions, *Nano Reviews*, 2011, **2**, 5883- DOI: 10.3402/nano.v2i0.5883.
- [55] Barcikowski S., Hahn A., Kabashin A. V., Chichkov B.N., Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water, *Appl. Phys. A*, 2007, **87**, 47–55.

- [56] Patil P. P., Phase D. M., Kulkarni S. A., Ghaisas S. V., Kulkarni S. K., Kanetkar S. M., Ogale S. B., Pulsed-laser-induced reactive quenching at a liquid-solid interface: aqueous oxidation of iron, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**, 238-241.
- [57] Yang L., May P. W., Yin L., Smith J. A., Rosser K. N., Ultrafine carbon nitride nanocrystals synthesized by laser ablation in liquid solution, *J. Nanopart. Res.*, 2007, **9**, 1181-1185.
- [58] Kabashin A. V., Meunier M., Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water, *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**, 7941-7943.
- [59] Mafune F., Kohno J., Takeda Y., Kondow T., Dissociation and aggregation of gold nanoparticles under laser irradiation, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 9050-9056.
- [60] Prochazka M., Mojzes P., Stepanek J., Vlckova B., Turpin P. Y., Probing Applications of Laser-Ablated Ag Colloids in SERS Spectroscopy: Improvement of Ablation Procedure and SERS Spectral Testing, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 5103-5108.
- [61] Tsuji T., Iryo K., Watanabe N., Tsuji M., Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **202**, 80-85.
- [62] Šmejkal P., Pflieger J., Vlčková B., Dammer O., Laser ablation of silver in aqueous ambient: effect of laser pulse wavelength and energy on efficiency of the process, *J. Phys. Conference Series*, 2007, **59**, 185-188.
- [63] Barcikowski S., Manjón A. M., Chichkov B., Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 083113-3.
- [64] Mafune F., Kohno J., Takeda Y., Kondow T., Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 9111-9117.
- [65] Mafune F., Kohno J., Takeda Y., Kondow T., Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 8333-8337.
- [66] Chandradassa J., Balasubramanian M., Baec D.S., Kimd J., Kima K.H., Effect of water to surfactant ratio (R) on the particle size of MgAl₂O₄ nanoparticle prepared via reverse micelle process, *J. Alloys Compd.*, 2010, **491**, L25-L28.
- [67] Mafune F., Kohno J., Takeda Y., Kondow T., Full physical preparation of size-selected gold nanoparticles in solution: laser ablation and laser-induced size control, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7575-7577.

- [68] Kabashin A. V., Meunier M., Kingston C., Luong J. H. T., Fabrication and Characterization of Gold Nanoparticles by Femtosecond Laser Ablation in an Aqueous Solution of Cyclodextrins, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 4527-4531.
- [69] <http://www.nbtc.cornell.edu/facilities/downloads/Zeta%20potential%20-%20An%20introduction%20in%2030%20minutes.pdf> (Ziyaret Tarihi: 30 Mart 2012)
- [70] Özyılmaz A., Hidrofobik Organik Bileşiklerin (HOCs) Ultrasonik İşlem Uygulanmış Pirofilit minerali Üzerinde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2007.
- [71] Mohanraj V., Chen Y., Nanoparticles – A Review, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 2006, **5**, 561-573.
- [72] Kim T., Lee K., Gong M., Joo S.W., Control of Gold Nanoparticle Aggregates by Manipulation of Interparticle Interaction, *Langmuir*, 2005, **21**, 9524-9528.
- [73] Manjon A.M., Barcikowski S., Hydrodynamic size distribution of gold nanoparticles controlled by repetition rate during pulsed laser ablation in water, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 4285-4290.
- [74] Takami A., Kurita H., Koda S., Laser-induced size reduction of noble metal particles, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 1226-1232.
- [75] Smejkal P., Pflieger J., Vlckova B., Study of laser fragmentation process of silver nanoparticles in aqueous media, *Appl. Phys. A*, 2008, **93**, 973-976.
- [76] Besner S., Kabashin A.V., Meunier M., Two-step femtosecond laser ablation-based method for the synthesis of stable and ultra-pure gold nanoparticles in water, *Appl. Phys. A*, 2007, **88**, 269-272.
- [77] Videla F. A., Torchia G. A., Schinca D. C., Scaffardi L. B., Moreno P., Analysis of the main optical mechanisms responsible for fragmentation of gold nanoparticles by femtosecond laser radiation, *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**, 114308-8.
- [78] Ramanavičius A., Herberg F. W., Hutschenreiter S., Zimmermann B., Lapėnaitė I., Kaušaitė A., Finkelšteinas A., Ramanavičienė A., Biomedical application of surface plasmon resonance biosensors (review), *Acta Medica Lituanica*, 2005, **12**, 1-9.
- [79] O. Cenk Aktaş, “Vapor Phase Co-Deposited Polymer-Metal Nanocomposites: Optical Functional Applications & Generation of Nanoparticle Superstructures Upon MeV Ion Beam Impact”, Yüksek Lisans Tezi, Kiel Üniversitesi, Almanya, 2003.
- [80] Smith E. A., Corn R. M., Surface Plasmon Resonance Imaging as a Tool to Monitor Biomolecular Interactions in an Array Based Format, *Appl. Spect.*, 2003, **57**, 320A-332A.

- [81] Wu T., Surface Plasmon Assited Spectroscopies and Their Application in Trace element Analysis, The Study of Biomolecular Interactions, and Chemical Sensing, Doktora tezi, Auburn University, USA, 2008.
- [82] Willets K. A., Van Duyne R. P., Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing, *Annual Review of Physical Chemistry*, 2007, **58**, 267-297.
- [83] Feldheim D. L., Foss C. A., Metal Nanoparticles Synthesis, Characterizaion and Applications, Marcel Dekker, Newyork, 2002.
- [84] Cogley C. M., Skrabalak S. E., Campbell D. J., Xia Y., Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles for Plasmonic and Sensing Applications, *Plasmonics*, 2009, **4**, 171-179.
- [85] Gomez L.A., De Araujo C.B., Brito-Silva A.M., Galembeck A., Solvent effects on the linear and nonlinear optical response of silver nanoparticles, *Appl. Phys. B*, 2008, **92**, 61-66.
- [86] Chen F., Johnston R. L., Plasmonic Properties of Silver Nanoparticles on Two Substrate, *Plasmonics*, 2009, **4**, 147-152.
- [87] Thanh N. T. K., Green L. A. W., Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications, *Nano Today*, 2010, **5**, 213-230.
- [88] Huang Xi., Jain P. K., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A., Gold Nanoparticles: Interesting Optical Properties and Recent Applications in Cancer Diagnostics and Therapy, *Nanomedicine*, 2007, **2**, 681-693.
- [89] Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S. K., Dobson J, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, **36**, R167-R181.
- [90] Tartaj P., Morales M. D. P., Verdaguier S. V., Carreno T. G., Serna C. .J, The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, 2003, **36**, R182-R197.
- [91] Tan B., Venkatakrishnan K., A femtosecond laser-induced periodical surface structure on crystalline silicon, *J. Micromech. Microeng.*, 2006, **16**, 1080-1085.
- [92] Vorobyev A.Y., Guo C., Femtosecond laser structuring of titanium implants, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**, 7272-7280.
- [93] Hongshui Wang, Chunyong Liang, Yang Yang, Changyi Li, "Bioactivities of a Ti surface ablated with a femtosecond laser through SBF", *Biomed. Mater.*, 2010, **5**, 054115-5.
- [94] <http://www.ahmetalpman.com/defsssoku.asp?id=2440> (Ziyaret Tarihi: 2 Nisan 2012)
- [95] Palmaz J. C. Intravascular stents: tissue-stent interactions and design considerations, *Am. J.Roentgenol.*, 1993, **160**, 613-618.

- [96] Inoue T., Node K., Molecular basis of restenosis and novel issues of drug-eluting stents, *Circ. J.*, 2009, **73**, 615-621.
- [97] Biela S. A., Su Y., Spatz J. P., Kemkemer R., Different sensitivity of human endothelial cells, smooth muscle cells and fibroblasts to topography in the nano-micro range, *Acta Biomater.*, 2009, **5**, 2460-2466.
- [98] Miller D. C., Thapa A., Haberstroh K. M., Webster T. J., Endothelial and vascular smooth muscle cell function on poly(lactic-co-glycolic acid) with nano-structured surface features, *Biomaterials*, 2004, **25**, 53-61.
- [99] Kietzig A. M., Hatzikiriakos S. G., Englezos P., Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces, *Langmuir*, 2009, **25**, 4821-4827.
- [100] Hu L., Chen M., Preparation of ultrafine powder: the frontier of chemical engineering, *Mater. Chem. Phys.*, 1996, **43**, 212-219.
- [101] Pal A., Shah S., Devi S., Preparation of silver, gold and silver– gold bimetallic nanoparticles in w/o microemulsion containing TritonX-100, *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, **302**, 483-487.
- [102] Sobhan M.A., Ams M., Withford M.J., Goldys E.M., Ultrafast laser ablative generation of gold nanoparticles: the influence of pulse energy, repetition frequency and spot size, *J. Nanopart. Res.*, 2010, **12**, 2831-2842.
- [103] Zeng H., Zhao C., Qiu J., Yang Y., Chen G., Preparation and optical properties of silver nanoparticles induced by a femtosecond laser irradiation, *J. Cryst. Growth*, 2007, **300**, 519-522.
- [104] Biswas A., Aktas O.C., Kanzow J., Saeed U., Strunskus T., Zaporozhchenko V., Faupel F., Polymer–metal optical nanocomposites with tunable particle plasmon resonance prepared by vapor phase co-deposition, *Mater. Lett.*, 2004, **58**, 1530-1534.
- [105] Phuoc T.X., Soong Y., Chyu M.K., Synthesis of Ag-deionized water nanofluids using multi-beam laser ablation in liquids, *Opt. Lasers Eng.*, 2007, **45**, 1099-1106.
- [106] Brito-Silva A.M., Gomez L.A., De Araujo C.B., Galembeck A., Laser ablated silver nanoparticles with nearly the same size in different carrier media, *J. Nanomater.*, 2010, doi:10.1155/2010/142897.
- [107] Bae C.H., Nam S.H., Park S.M., Formation of silver nanoparticle by ablation of silver target in NaCl solution, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **197-198**, 628–634.
- [108] Kabashin A. V., Meunier M., Femtosecond laser ablation of gold in aqueous biocompatible solutions to produce colloidal gold nanoparticles, *Proc. SPIE*, 2003, **4977**, 609-6.

- [109] Tseng K. H., Liao C.Y., Huang J. C., Tien D. C., Tsung T. T., Characterization of gold nanoparticles in organic or inorganic medium (ethanol/water) fabricated by spark discharge method, *Materials Letters*, 2008, **62**, 3341-3344.
- [110] Tilaki R.M., Iraj Z. A., Mahdavi S. M., The effect of liquid environment on size and aggregation of gold nanoparticles prepared by pulsed laser ablation, *J. Nanopart Res.*, 2007, **9**, 853-860.
- [111] Tsuji T., Iryo K., Nishimura Y., Tsuji M., Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency (II), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2001, **145**, 201-207.
- [112] Philip D., Synthesis and spectroscopic characterization of gold nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A*, 2008, **71**, 80-85.
- [113] Hahn A., Barcikowski S., Chichkov B. N., Influences on Nanoparticle Production during Pulsed Laser Ablation, *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 2008, **3**, 73-77.
- [114] Pyatenko A., Yamaguchi M., Suzuki M., Synthesis of Spherical Silver Nanoparticles with Controllable Sizes in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. C.*, 2007, **111**, 7910-7917.
- [115] Yang D., Lee S., Chen B., Nikumb S., Fabrication of Au nanoparticles by Pulsed Laser Ablation in Aqueous Media, *Proceedings of LPM2008-the 9th International Symposium on Laser Precision Microfabrication*, 2008, **3**, 147-151.
- [116] Mafune F., Structure diagram of gold nanoparticles in solution under irradiation of UV pulse laser, *Chemical Physics Letters*, 2004, **397**, 133-137.
- [117] Kamat P. V., Flumiani M., Hartland G. V., Picosecond Dynamics of Silver Nanoclusters. Photoejection of Electrons and Fragmentation, *J. Phys. Chem. B.*, 1998, **102**, 3123-3128.
- [118] Muto H., Miyajima K., Mafune F., Mechanism of Laser-Induced Size Reduction of Gold Nanoparticles As Studied by Single and Double Laser Pulse Excitation, *J. Phys. Chem. C.*, 2008, **112**, 5810-5815.
- [119] Yamada K., Tokumoto Y., Nagata T., Mafune F., Mechanism of Laser-induced Size-reduction of Gold Nanoparticles as Studied by Nanosecond Transient Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, **110**, 11751-11756.
- [120] Besner S., Kabashin A. V., Winnik F. M., Meunier M., Synthesis of Size-Tunable Polymer-Protected Gold Nanoparticles by Femtosecond Laser-Based Ablation and Seed Growth, *J. Phys. Chem. C.*, 2009, **113**, 9526-9531.
- [121] Shafeev G.A., Freysz E., Verduraz F. B., Self-influence of a femtosecond laser beam upon ablation of Ag in liquids, *Appl. Phys. A.*, 2004, **78**, 307-309.

- [122] Amoruso S., Bruzzese R., Wang X., Nedialkov N. N., Atanasov P.A., Femtosecond laser ablation of nickel in vacuum, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, **40**, 331-340.
- [123] Balamurugana B., Maruyama T., Evidence of an enhanced interband absorption in Au nanoparticles: Sizedependent electronic structure and optical properties, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 143105-3.
- [124] Tarasenko N.V., Butsen A.V., Nevar E.A., Laser-induced modification of metal nanoparticles formed by laser ablation technique in liquids, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **247**, 418-422.
- [125] Fei B., Zheng Z. X., Hua W. Z., Qiang W., Hao H., Jun X. J., Preparation and size characterization of silver nanoparticles produced by femtosecond laser ablation in water, *Chin. Phys. Lett.*, 2008, **25**, 4463-4465.
- [126] Nedyalkov N. N., Imamova S., Atanasov P. A., Tanaka Y., Obara M., Interaction between ultrashort laser pulses and gold nanoparticles: nanoheater and nanolens effect, *J. Nanopart. Res.*, 2011, **13**, 2181-2193.
- [127] Zhang Y., Yang M., Portney N.G., Cui D., Budak G., Ozbay E., Ozkan M., Ozkan C.S., Zeta potential: a surface electrical characteristic to probe the interaction of nanoparticles with normal and cancer human breast epithelial cells, *Biomed. Microdevices*, 2008, **10**, 321-328.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

SCI kapsamlı yayınlar

- [1] Hanon M.M., **Akman E.**, Genc Oztoprak B., Gunes M., Taha Z.A., Hajim K.I., Kacar E., Gundogdu O., Demir A., Experimental and theoretical investigation of the drilling of alumina ceramic using Nd:YAG pulsed laser, *Optics & Laser Technology*, 2012, **44**, 913-922.
- [2] **Akman E.**, Genc Oztoprak B., Gunes M., Kacar E., Demir A., Effect of femtosecond Ti:Sapphire laser wavelengths on plasmonic behaviour and size evolution of silver nanoparticles, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 2011, **9**, 276-286.
- [3] **Akman E.**, Demir A., Canel T., Sınmazçelik T., Laser welding of Ti6Al4V titanium alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, **209**, 3705-3713.
- [4] Kacar E., Mutlu M., **Akman E.**, Demir A., Candan L., Canel T., Gunay V., Sınmazçelik T., Characterization of the drilling alumina ceramic using Nd:YAG pulsed laser, *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, **209**, 2008-2014.

SCI Kapsamı dışındaki yayınlar

- [1] Mutlu M., Kacar E., **Akman E.**, Akkan C. K., Demir P., Demir A., Effects of The Laser Wavelength on Drilling Process of Ceramic Using Nd:YAG Laser, *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 2009, **4**, 84-88.
- [2] Akkan C. K., Demir P., Mutlu M., **Akman E.**, Kacar E., Demir A., Drilling Process of Ceramic Using Nanosecond Nd: YAG Laser, *Balkan Physics Letters*, 2009, **16**, 161083.
- [3] Demir P., Kacar E., **Akman E.**, Bilikmen S. K., Demir A., Theoretical and Experimental Investigation of Soft X-Rays Emitted From TiN Plasmas for Lithographic Application, *Ultrafast X-Ray Sources and Detectors Proc. SPIE*, 2008, **6703**, 67030b.
- [4] **Akman E.**, Canel T., Demir A., Sınmazçelik T., Optimizatin Of Pulsed Nd-Yag Laser Parameters For Titanium Seam-Welding, *American Institute of physics, BPU6*, **899**, 303-304.
- [5] Demir A., **Akman E.**, Canel T., Ertürk S., Kaya A. A., Optimization of Nd:YAG laser welding of magnesium, *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 2007, **2**, 108-113.

- [6] Candan L., **Akman E.**, Demir A., Effect of Pulsed Nd: YAG Laser Powers On 304 Stainless Steel Welding, *American Institute of physics, BPU6*, 2007, **899**, 311-312.
- [7] Genç B., Kaçar E., **Akman E.**, Demir A., Monitoring of Laser Material Welding Process Using UV-Visible Spectrometer, *American Institute of physics, BPU6*, 2007, **899**, 319-320.
- [8] Mutlu M., **Akman E.**, Demir A., Effects of Shielding Gas on Absorption Energy of Nd-YAG Laser for Aluminium Welding, *American Institute of physics, BPU6*, 2007, **899**, 327-328.
- [9] Canel T., **Akman E.**, Atalay B., Candan L., Demir A., Demir P., Ertürk S., Genç B., Kaçar E., Kenar N., Köymen E., Mutlu M., Sınmazçelik T., Urhan O., Progresses on the Theoretical and Experimental Studies in Laser Technologies Research and Application Center In Kocaeli, *American Institute of physics, BPU6*, 2007, **899**, 331-332.
- [10] Demir A., **Akman E.**, Bilikmen S., Demir P., Ince S., Kacar E., Yurdanur E., Yaltkaya S., Longitudinally Pumped Ne-like Titanium X-ray Laser Simulation with a Post-Processor Code Coupled to EHYBRID, *Springer proceedings in Physics, 10th ICXRL Conference*, 2007, **115**, 341-345.

Bildiriler

- [1] Genç B., **Akman E.**, Candan L., Kacar E., Demir A., Ti ve Mg Alaşımların Lazer Etkileşimli Plazma Spektroskopisi ile Analizi, *SAVTEK2008*, 2008, **Cilt II**, 49-57.
- [2] Candan L., Canel T., **Akman E.**, Demir A., Kaçar E., The effect of Nanosecond Laser's Parameters on Laser Micro-drilled Polycarbonate Slab, *25. Uluslararası Fizik Kongresi*, 2008.
- [3] Akkan Ç. K., Demir P., Mutlu M., **Akman E.**, Kaçar E., Demir A., Drilling Process of Ceramic Using Nanosecond Nd:YAG Laser, *25. Uluslararası Fizik Kongresi*, 2008.
- [4] Kaçar E., Demir A., Bilikmen S., **Akman E.**, Demir P., Demir P., İnce S., Yurdanur E., X-ışını lazer araştırmalarındaki gelişmeler, *8. FOTONİK Çalıştayı*, 2006.
- [5] Genç B., Kaçar E., **Akman E.**, Demir A., Lazer ile malzeme kaynak işleminin UV-NIR spektrometre kullanılarak görüntülenmesi, *8. FOTONİK Çalıştayı*, 2006.
- [6] **Akman E.**, Demir A., Bilikmen S., Comparison Of The Stretcher And Compressor Designs In Femtosecond Laser Systems, *23. Türk Fizik Derneği Konferansı*, 2004.

Poster sunumları

- [1] **Akman E.**, Oztoprak B. G., Gunes M., Kacar E., Demir A., Production and Size Reduction of Gold Nanoparticles Using Ultrafast Femtoseconds Laser, *7th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, 2011.
- [2] **Akman E.**, Akkan C.K., Aktas O.C., Genc B., Kacar E., Demir A., Characterization of Gold Nanoparticles Produced by Femtosecond Laser, *NanoTR VI*, 2010.
- [3] Genc B., **Akman E.**, Aktas O.C., Kacar E., Demir A., Spectroscopic Investigation of Gold and Silver Nanoparticles Produced Using Femtosecond Laser Pulses, *NanoTR VI*, 2010.
- [4] Sanlı M. M., **Akman E.**, Kacar E., Demir A., Characteristic of TiO₂ Thin Films Produced by Using the Pulsed Laser Deposition Method, *NanoTR VI*, 2010.
- [5] **Akman E.**, Candan L., Mutlu M., Babur S., Genç B., Akkan Ç. K., Sipahioğlu S., Demir P., Canel T., Kaçar E., Demir A., Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezinde Gerçekleştirilen Nanosaniye Milisaniye ve Femtosaniye Nd:YAG Lazerler ile Malzeme İşleme Çalışmaları, *10. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Toplantısı*, 2009.
- [6] Akkan Ç. K., **Akman E.**, Demir A., Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezinde Tasarlanan ve Üretilen Optik Cihazlar, *10. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Toplantısı*, 2009.
- [7] Sipahioğlu S., Genç B., **Akman E.**, Kaçar E., Demir A., Lazerle Malzeme Aşındırması Sırasında Yayılan Işımanın Analitik ve Deneysel İncelenmesi, *10. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Toplantısı*, 2009.
- [8] **Akman E.**, Candan L., Canel T., Demir A., Kaçar E., The effect of the vacuum with different pressure on laser drilled PC, *Proceedings of LPM2008*, 2008.
- [9] Mutlu M., **Akman E.**, Kaçar E., Demir A., Thin Film Deposition For Solar Cell Using Pulsed Laser Deposition Technique, *International Workshop on Advanced Materials and Devices for Photovoltaic Applications*, 2008.
- [10] Akkan C. K., Babur S., Kaçar E., **Akman E.**, Optical Calculations and General Informations For Laser Scanning Confocal Microscopy, *Balkan Physics Conference*, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Balıkesir’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Balıkesir’de tamamladı. 2000 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fizik bölümünden 2004 yılında Fizikçi olarak mezun oldu. 2004 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde başladığı Yüksek lisans öğrenimini 2007 yılında tamamladı. 2007 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü’nde doktora öğrenimine başladı. 2005 yılında Kocaeli Üniversitesi Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezinde başladığı Uzmanlık görevine devam etmektedir.