



T.C.
KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**NANO GÜMÜŞ YAPILARIN KİMYASAL
İŞLEMLERDE HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

Saif Sultan MAALA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KIRŞEHİR / 2022



T.C.
KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**NANO GÜMÜŞ YAPILARIN KİMYASAL
İŞLEMLERDE HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

Saif Sultan MAALA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Tefvik Raci SERTBAKAN

II. DANIŞMAN

Prof. Dr. Emad K. Al – SHAKARCHI

KIRŞEHİR / 2022

Bu çalışma 06.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından FİZİK Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Tefik Raci SERTBAKAN
Danışman
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. Emad K. Al – SHAKARCHI
II. Danışman
Al-Nahrain University
College of Science

Prof. Dr. Yusuf ERDOĞDU
Gazi Üniversitesi
Fen Fakültesi

Dr. Öğr. Üyesi Ganimet M. KIZILIRMAK
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Saif Sultan MAALA



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.



ÖNSÖZ

Yüksek Lisansa başlamamda ve yüksek lisans ders sürecinde kendisini tanıdığım günden bu yana gösterdiği sakin ve sabırlı hali ile her zaman bana örnek olmasının yanı sıra bir bilim adamının nasıl çalışması gerektiğini kendisinden öğrendiğim değerli danışmanım Doç. Dr. Tevfik Raci SERTBAKAN'a büyük bir içtenlikle teşekkür ederim.

Tezi yazma sürecimde sorularıma verdikleri cevap ile bana destek olan Prof. Dr. Prof. Dr. Emad K. Al-Shakarchi'ye teşekkür ederim.

Haziran, 2022

Saif Sultan MAALA



İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	vii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Amaç.....	2
1.2 Önem.....	2
1.3 Nanoparçacık	3
1.4 Nanoparçacık Tekniği	4
1.5 Nanopartiküllerin Özellikleri.....	4
1.6 Nanoyapının Sentez Yöntemi.....	7
1.7 Literatür Taraması.....	8
2. DENEYSEL ÇALIŞMA	13
2.1 Hazırlama Yöntemi.....	13
2.2 UV–Görünür Absorpsiyon Spektrofotometresi.....	14
2.3 Transmisyon Elektron Mikroskopları (TEM).....	15
2.4 Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopları (FESEM).....	16
2.5 X-ışını kırınımı (XRD).....	17
2.6 Optik özellikler.....	19
2.7 Transmisyon Elektron Mikroskoplarının Sonuçları (TEM).....	20
2.8 Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskoplarının Sonuçları (FESEM).....	20
2.9 X-ışını kırınım analizi.....	23
3. TARTIŞMA VE SONUÇ	26
KAYNAKLAR	27
ÖZGEÇMİŞ	31

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Kuantum etkileri (Thangadurai 2020).....	2
Şekil 1.2. Nanoyapı tekniği (Nouailhat 2006).....	4
Şekil 1.3. Parçacık boyutunun fonksiyonu olarak, altın nanoparçacıkların erime noktasındaki değişimi. (Thangadurai 2020).....	5
Şekil 1.4 Altın nanopartiküller için optik absorpsiyon dalga boyuna bağlılığı.....	6
Şekil 1.5 Nanoparçacıklar oluşturmak için mekanik öğütme ilkesi.....	7
Şekil 2.1 UV-Görünür absorpsiyon spektrofotometresi.....	14
Şekil 2.2 Transmisyon elektron mikroskobu (Philips, CM 120).....	15
Şekil 2.3 Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu.....	16
Şekil 2.4 X-ışını Difraksiyon (XRD) cihazı (Philips, X Pert PW 3040/60).....	17
Şekil 2.5 %1 konsantrasyonlu gümüş nanoparçacık çözeltisi için UV-VIS spektrumu.....	19
Şekil 2.6 %2 konsantrasyonlu gümüş nanoparçacık çözeltisi için UV-VIS spektrumu.....	19
Şekil 2.7 Farklı pozisyonlara sahip gümüş nanoparçacıklar için TEM sonuçları.....	21
Şekil 2.8 Farklı konumlara sahip gümüş nanoparçacıklar için FESEM sonuçları.....	22
Şekil 2.9 Gümüş nanoparçacıkların tane dağılımı için FESEM sonuçları.....	23
Şekil 2.10 Gümüş nanoparçacığın XRD modeli.....	24
Şekil 2.11 Williamson-Hall denkleminin uygulaması.....	25

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1.1. Boyuta göre nanomalzemenin sınıflandırılması	2



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
°C	: Santigrat derece
Ag	: Gümüş
E	: Enerji
δ	: Delta
η	: Eta
λ	: Lamda

Kısaltmalar	Açıklama
EDS	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
FESEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük dolu olmayan moleküler orbital
nAg	: Nano gümüş
NP	: Nanoparçacık
PNP	: Polimer nanoparçacık
PVP	: Polivinilpirolidon
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
UV-VIS	: Ultraviyole görünür
XRD	: X ışın kırınımı

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NANO GÜMÜŞ YAPILARIN KİMYASAL İŞLEMLERDE HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Saif Sultan MAALA

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tefik Raci SERTBAKAN

II. Danışman: Prof. Dr. Emad K. AL-SHAKARCHI

Bu çalışmada, kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak gümüş nanoyapılar hazırlanmıştır. Oluşturulan gümüş nanoparçacıkları yaklaşık 20 nm çaplarda hazırlanmıştır. Ayrıca UV-Vis absorpsiyon spektrometresi, Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) gibi optik ve yapısal çalışmaları incelemek için çok sayıda teknik kullanılmıştır. Pratik sonuçlar, hazırlanan nanopartiküller absorpsiyon spektrumu (357 nm) ile gözlenmiştir. Optik absorpsiyon piklerinin konumları ile gümüş nanoparçacıkların boyutu arasında bir ilişki olduğu belirlenmiştir. TEM sonuçlarının analizi, 20 nm aralığında nanoparçacıkların varlığını gösterir. XRD sonuçlarının analizi ile gümüş nanoparçacıkların kristal yapısı incelenmiştir. Bir kübik birim hücrenin kafes sabitlerine ($a=4.0855 \text{ \AA}$) sahip olduğu, Miller indekslerinin (111), (022), (002) ve (113) olduğunu belirlenmiştir.

Haziran 2022, 43 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Nano gümüş, TEM, SEM, XRD, Miller indeksi

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANO SILVER STRUCTURES IN CHEMICAL PROCESSES

STUDENT NAME AND SURNAME

Kirsehir Ahi Evran University

Graduate School of Sciences and Engineering

Physics Department

Supervisor: Doç. Dr. Tefvik Raci SERTBAKAN

II. Supervisor: Prof. Dr. Emad K. AL-SHAKARCHI

In this study, silver nanostructures were prepared using chemical reduction method. The formed silver nanoparticles were prepared with diameters of about 20 nm. In addition, numerous techniques have been used to study optical and structural studies such as UV-Vis absorption spectrometry, Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). Practical results were observed with the absorption spectrum of the prepared nanoparticles (357 nm), it was determined that there is a relationship between the positions of the optical absorption peak and the size of the silver nanoparticles. Analysis of the TEM results indicates the presence of nanoparticles in the (20 nm) range. Crystal structure of silver nanoparticles was investigated by analysis of XRD results. It has been determined that a cubic unit cell has lattice constants ($a=4.0855 \text{ \AA}$) and Miller indices are (111), (022), (002) and (113).

June 2022, 43 Pages

Keywords: Nano silver, TEM, SEM, XRD, Miller index

1. GİRİŞ

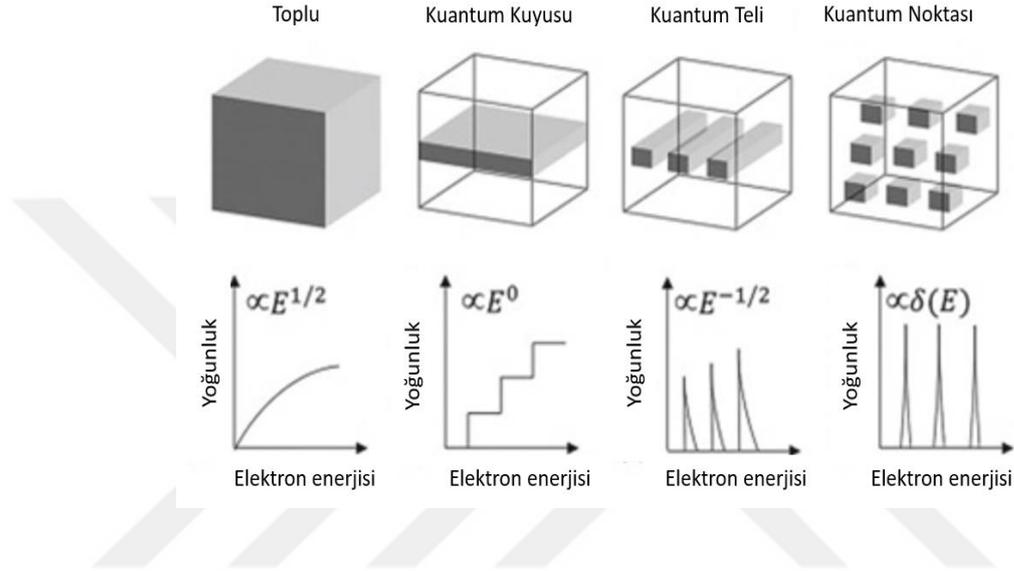
Nanoteknoloji, 10^{-9} ölçeğinde ölçmek için kullanılan bir terimdir. Tıp, tarım, farmakoloji, mühendislik ve temel bilimler gibi bir çok bilimsel alanı kapsar. Yeni teknolojilerdeki ilerleme, nanoteknolojinin keşfine bağlanmaktadır. Mühendislik ve tıpta modern cihazların tasarımı ve yapımı, monofonksiyonel yapılardan yararlanılarak insanlığın hizmetine sunulmuştur. Nanoteknoloji alanlarında mühendisler tarafından uygulanan temel unsurlar malzemelerdir. Fizik, kimya ve biyolojideki bilim adamları, akıllı malzeme, ferromanyetik malzemeler ve yarı iletken malzemeler gibi uygulamalarda önemli ölçüde gelişmek ve öncü olmak için araştırmalarını bu tür malzemelerde yoğunlaştırmışlardır. Bu malzemeler faydalıdır; çünkü moleküler boyut aralığında olan sınırlı boyuttaki nanoparçacıklara geri dönen saçılma faktörünü azaltır. Bu çok ilginçtir; çünkü moleküler alanda daha derine inmek ve daha sonra konvansiyonel yöntemle hazırlanan dökme malzemedeki kusurları azaltmak mümkündür. Nano uygulamasının ileri teknolojiye en güçlü olmasının nedeni budur. Nanoteknolojide yararlı aralık, sırasıyla neredeyse izole edilmiş atomlar ve toplu makroskopik malzemeler arasında düşünüldüğünde yaklaşık 1 ile 100 nm'dir. Sonuçta bu, yeni teknolojik fırsatların yanı sıra yeni zorluklara da yol açabilir [1].

Nano malzemeler, elektronik, kataliz, seramik, manyetik veri depolama, yapısal bileşenler gibi çok çeşitli teknolojik alanlarda potansiyel uygulamalar nedeniyle son zamanlarda hızla gelişmektedir [2,3]. Genel olarak, farklı nano model sınıflandırmaları, Tablo 1.1 ve Şekil 1.1'de belirtildiği gibi nano ölçekli yapıların boyutlarına bağlıdır [3]. Bu nano malzeme sınıfları birçok nedenden dolayı teknolojik olarak ilginçtir.

1. Çoğu malzeme, kırılma mukavemetinden elektriksel iletkenliğe kadar özellikleri araştırmak için nanometre ölçeğinde geniş bir bağımlılığa sahiptir.
2. Bucky tüplerinin iletkenliği ve sertliği konusunda gelişmiş özellikler sunarlar. Örneğin CdSe'nin floresan emisyonunda ve kuantum noktalarında geniş bir aralık vardır.
3. Klasik ve kuantum davranışları karşılaştırma yeteneği mevcuttur.
4. Malzeme biliminin klasik ve biyolojik dalları arasında bir köprü oluştururlar [4].

Tablo 1.1 Boyuta göre nanomalzemenin sınıflandırılması [3].

Nano yapı tipi	Örnek
Sıfır boyut	Nanopartiküller, kuantum noktaları
Tek boyut	Nanotüpler, Nanotel, Nanoçubuklar
İki boyut	Nano ince filmler, Nano tabakalar
Üç boyut	Nano küp



Şekil 3.1 Kuantum etkileri (Thangadurai 2020).

1.1 Amaç

Kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak gümüş nanoyapıları hazırlamak, Transmisyon Elektron Mikroskobu sonuçları ile nanopartiküllerin varlığını göstermek, X-ışını kırınımı sonuçları ile gümüş nanoparçacıkların kristal yapısını incelemek tezimizin başlıca amaçlarıdır.

1.2 Önem

Nanoteknoloji yüzyılın teknolojisi olarak adlandırılmaktadır. Nanobilim ve nano teknoloji yeni yapı materyallerinden ilaç endüstrisine kadar her yönüyle insan hayatını kapsadığından, geçmişten günümüze kadar diğer teknik gelişmelerle kıyaslanamayacak bir teknolojik patlamayı başlatacaktır.

1.3 Nanoparçacık

Nanoparçacık (NP) terimi, ölçekte nanometre aralığındaki bir parçacık boyutunu ifade eder. Olabildiğince az sayıda bulunan atom veya molekül içerir ve bunlar, toplu muadillerinde bulunanlardan farklıdır. Küresel, üçgen, beşgen, kabuk, elipsoid ve benzeri gibi çeşitli şekillerde bulunabilmektedir. Nanoparçacıkların sınıflandırılması, fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak birçok dala ayrılır [5]. Bunlar şu şekilde bilinir:

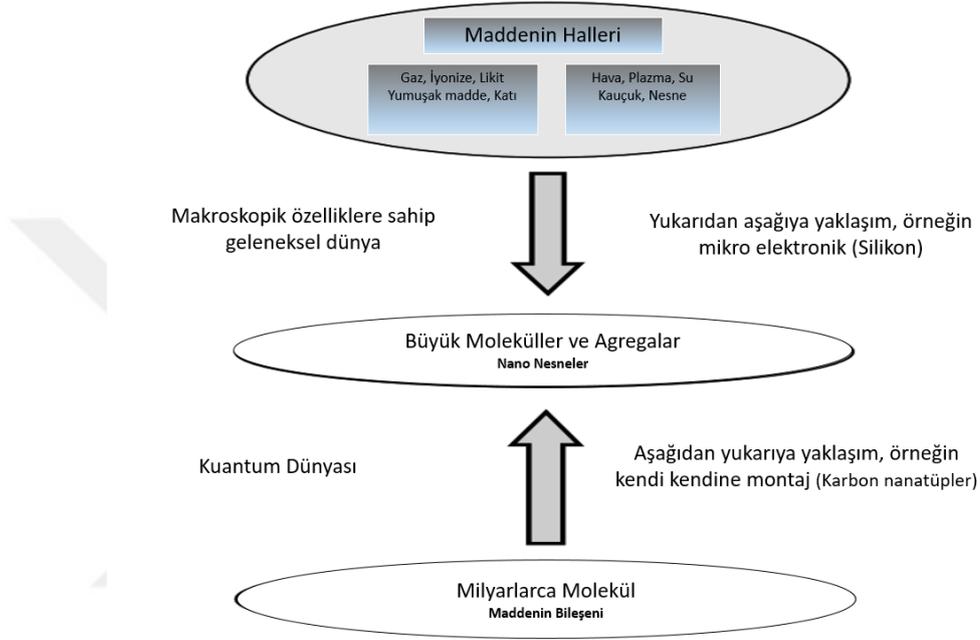
- Karbon bazlı NP'ler, allotropik karbon formları gibi küresel içi boş kafesten yapılmış nanomateryal içeren fullerenleri temsil eder [6].
- Metal NP'ler tamamen metal öncülerinden yapılırlar. Lokalize yüzey plazmon rezonans (LSPR) özelliklerine bağlı olduğu iyi bilinmektedir. Birçok alkali ve soy metal NP'ler Bakır, Gümüş ve Altındır. Bunlar Görünür bölge elektromanyetik radyasyonunda geniş bir absorpsiyon bandına sahiptir [7].
- Yarı iletken NP'ler, bant aralığı ayarında önemli bir değişikliğe izin veren geniş bant aralıklarına sahiptir. Fotokataliz, foto optik ve elektronik cihazlarda uygulanmışlardır [8].
- Polimerik NP'ler, polimer nanoparçacık (PNP) olarak adlandırılan organik NP'ler bileşiklerine dayanmaktadır. Bunlar toplu nanoküreler veya nanokapsüller şeklindedirler [9].

Genel olarak, nanopartiküller, ince yoğun metal tabakaların sentezlenebilmesi için kümelenmemiş ve çapı 50 nm'den küçük olmalıdır. Bu nedenle, küçük boyutlu eşitsizliklere sahip nanoparçacıkların hazırlanmasına ve bunların periyodik olarak sıralı parçacıklı malzemelerde düzenlenmesine yönelik önemli bir ilgi vardır [10].

1.3. Nanoparçacık Tekniği

Sağlanan sınırlı malzeme miktarına bağlı olarak nanoparçacıklar üretmek için kullanılan iki prosedür vardır [11]. Genellikle, nanoyapı malzemeleri üretmek için çoğu araştırma ve çalışmada uygulanırlar. Bunlar aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya teknikler olarak sınıflandırılır. Her ikisi de Şekil 1.2'de belirtilmiştir. Aşağıdan yukarıya, nanoparçacıklar üretmek veya nanoyapı üreten dökme malzemeyi sökmek için atomları bir araya toplar,

sonuncusu yukarı-aşağı tekniğini temsil eder. İlk prosedür daha komplikedir çünkü birçok atomu veya molekülü üreten nanoyapıları bir araya getirmek için yüksek teknolojiye ihtiyaç duyar. İkincisi daha basittir ve laboratuvar yapmak için basit ekipman gerektirir çünkü yığın malzemenin nanoyapıya ayrışmasına bağlıdır. Dökme malzemeyi nanoparçacıklar gibi nano yapıya aktarmak için kullanılan birçok kimyasal ve fiziksel işlem vardır. Ancak indirgeme yöntemi, yukarıdan aşağıya prosedürde nanoparçacıkları gerçekleştirmek için kullanılan güçlü tekniklerden biridir. [12,13].



Şekil 3.2 Nanoyapı tekniği (Nouailhat 2006)

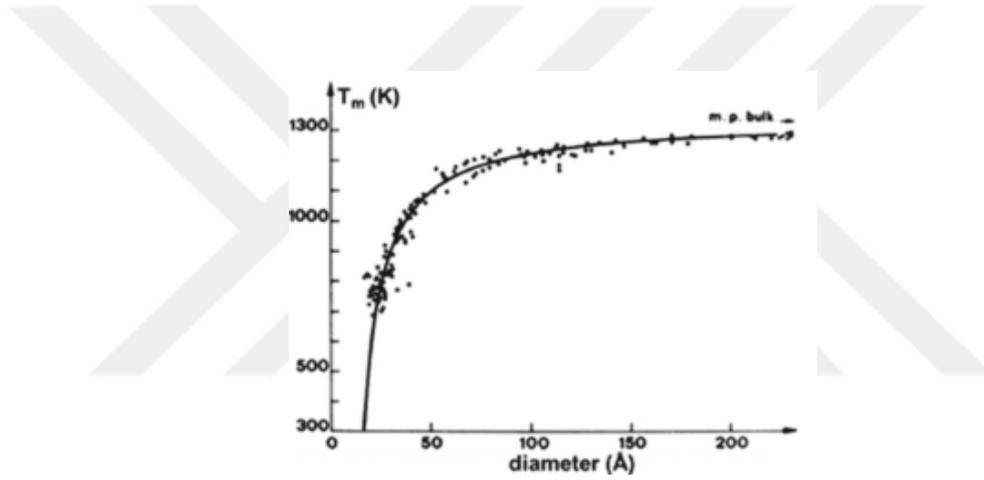
1.5 Nanopartiküllerin Özellikleri

Genel olarak, nanomalzemelerin temel özelliği, bir atomun boyutu ile kütle boyutu arasında bir konuma sahip olmasıdır. Bu özellik, nanomalzemelerin toplu tek malzemelerden farklı özelliklere sahip olmasına yol açar. Bu özellikler atomların ve dökme malzemelerin özelliklerine ait değildir. Bu, aşağıdaki özelliklere sahip olan ve karşılık gelen dökme malzemelerde bulunmayan malzemelerin nanometre boyutuna geri dönüşüdür.

- yüzey atomlarının büyük bir kısmı
- yüksek yüzey enerjisi
- mekansal hapsedme
- azaltılmış kusurlar

Nanomalzemelerin küçük boyutları, bir yüzeyi malzeme özelliklerine bağımlı kılan geniş bir yüzey alanı/hacim oranına sahiptir. Böylece nanoparçacık, nanomalzemelerin yüzey özelliklerinden etkilenecektir. Özelliklerin toplu olandan farklılaşmasının ana nedeni budur. Uygulanan dış etkiye bağlı olarak birçok özellik vardır.

Nanomalzemeler, toplam atom miktarındaki büyük bir yüzey atomu fraksiyonu nedeniyle önemli ölçüde daha düşük bir erime noktasına, faz geçiş sıcaklığına ve önemli ölçüde azaltılmış kafes sabitlerine sahip olabilir. Nanoparçacık boyutunun bir fonksiyonu olarak yüzey enerjisindeki büyük artış ve atomlar arası boşluktaki değişim, malzeme özellikleri üzerinde bir etkiye sahiptir. Örneğin, Şekil 1-3'te gösterildiği gibi, altın parçacıklarının erime noktasının 10 nm'den küçük parçacık boyutları için hızla düştüğü gözlemlenmiştir [3].

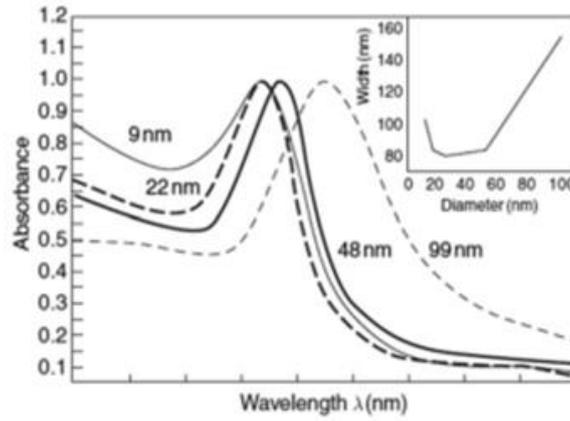


Şekil 3.3 Parçacık boyutunun fonksiyonu olarak, altın nanoparçacıklarının erime noktasındaki değişimi. (Thangadurai 2020)

Dayanıklılık gibi mekanik özellikler, bir malzeme içindeki kusurların varlığına büyük ölçüde bağlıdır. Bilindiği gibi, nanoparçacıkların boyutu küçülür. Daha sonra bu tür kusurları oluşturma yeteneği daha zor hale gelir ve mekanik özellikleri etkiler. Bu nedenle, nanomalzemelerin mekanik özellikleri, toplu haldeki tek kristallerinkinden bir veya iki büyüklük sırası daha yüksek teorik güce ulaşabilir. Mekanik mukavemetteki artış, kusur olasılığının azalmasından kaynaklanmaktadır [3].

Nanokümelerin optik özellikleri elektronik yapılarını doğrudan azaltır. En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), değerlik bandı ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) iletim bandının enerjileri üzerinde en derin etkiye sahiptir. Optik emisyon ve absorpsiyon,

yarı iletken ve metal nanoyapı gibi bu durumlar arasındaki geçişlere bağlıdır. Kolloidal renk tarafından temsil edilen optik özelliklerdeki büyük değişiklikler partikül boyutuna geri dönmektedir. Altın nanoparçacıkların koloidalleri, parçacık boyutu arttıkça giderek daha sarı hale gelen koyu kırmızı bir renge sahiptir. Bu nedenle metalik nanoparçacıkların rengi, yüzey plazmon rezonansı nedeniyle boyutları ile değişebilir [14]. Şekil 1-4'de değişen boyutlarda kolloidal altın nanoparçacıkları için optik absorpsiyon spektrumları gösterilmiştir. Yarı iletken nanoparçacıkların optik absorpsiyon piki, bant aralığının artması nedeniyle daha kısa bir dalga boyuna doğru kayar. Öte yandan, yarı iletken nanoparçacıkların optik absorpsiyon piki, bant aralığının artması nedeniyle daha kısa bir dalga boyuna doğru kayar.



Şekil 3.4 Altın nanopartiküller için optik absorpsiyon dalga boyuna bağlılığı.

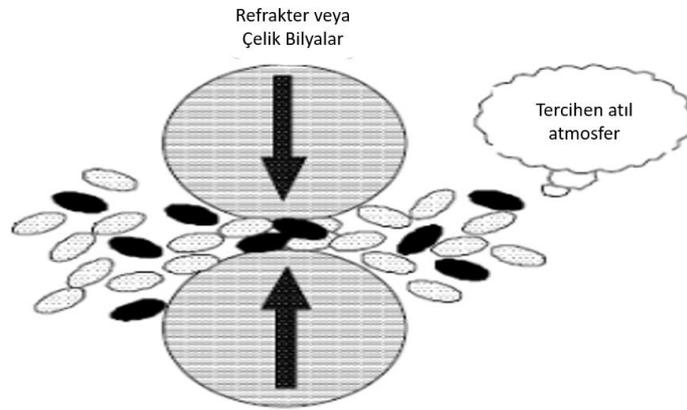
Geniş yüzey alan hacim oranı, manyetik özellikler, atomların önemli bir kısmının komşu atomlarla farklı bir manyetik eşleşmeye sahip olmasıyla sonuçlanır. Bu da farklı manyetik özelliklere yol açar. Toplu ferromanyetik malzemeler birden fazla manyetik alana sahipken, manyetik nanoparçacıklar sadece bir alana sahiptir ve süperparamanyetik olarak bilinen bir durum sergiler. Dolayısıyla ana özellik, dökme malzemelerin ferromanyetizmasından ziyade devasa yüzey enerjisi nedeniyle nanometre ölçeğinde süper paramanyetik görünmesidir [3].

Katalitik özellikler ve kataliz, reaksiyon sırasında tüketilmeyen katalizör adı verilen bir maddenin eklenmesiyle kimyasal reaksiyon hızının değiştirilmesini içerir. Sıradan katalizör, bir veya daha fazla reaktan ile birleşerek reaksiyona katılır ve işlem sonunda değişmeden yeniden üretilmektedir.

1.6 Nanoyapının Sentez Yöntemi

Genel olarak, nanoyapıları üretmek için kullanılan birçok yol vardır. Bunlar belirli malzemelere bağlı olarak nanoparçacıklar veya nanotüpler olabilir. Bu yollar, fiziksel yöntemler ve kimyasal yöntemler olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Daha başka yöntemler sonra tartışılacaktır.

1. Fiziksel yöntemlerden, Mekanik taşlama, Şekil 1.5'te gösterildiği gibi konsept yukarıdan aşağıya prosedür üzerinde çalışmaktadır. Nanomalzemeler, küme montajı ile değil, şiddetli plastik deformasyondan kaynaklanan daha kaba taneli yapıların yapısal ayrışmasıyla hazırlanmıştır. Bu yöntem, basitliği nedeniyle nanokristal malzemeler yapmak için kullanılmıştır. Sıklıkla belirtilen en büyük avantaj, çeşitli uygulamalar için tonaj miktarlarına kolayca ölçeklenebilme olasılığıdır. Mekanik dondurmada, yüksek enerjili bir çalkalayıcı, planet bilyalı değirmen tarafından kullanılır. Çelik bilyelerden toza aktarılan enerji, dönme hızına, bilyelerin boyutuna ve sayısına, bilyenin toz kütlesine oranına bağlıdır. Daha küçük nanopartiküller üretmek için öğütme zamanı ve öğütme atmosferi çok önemlidir.



Şekil 3.5 Nanoparçacıklar oluşturmak için mekanik öğütme ilkesi.

2. Yaş kimyasal yöntem esas olarak iki gruba ayrılır. Birincisi, elektrokimyasal aşındırma ile gözenekli silikonun sentezlenmesi gibi yukarıdan aşağıya yöntemiyle ilgilidir. İkincisi ise sol-jel yöntemi, çökeltme vb. içeren aşağıdan yukarıya yöntemine uymaktır. Biyocam sentezi, sürekli bir sıvı fazda (jel) bir ağ oluşturmak için bir kolloidal süspansiyon (sol) oluşumu ve solun jelleşmesi yoluyla inorganik

malzemenin evrimini içermektedir. Bu kolloidlerin sentezlenmesi için öncüler genellikle çeşitli reaktif ligandlarla çevrili bir metal elementten oluşur. Başlangıç materyali, dağılılabılır bir oksit oluşturmak ve su veya seyreltik asit ile bir çözelti oluşturmak üzere işlenir. Sıvının uzaklaştırılması jeli verir ve biyocam sentezi geçişi partikül boyutunu ve şeklini kontrol eder. Son olarak, jelin kalsinasyonu oksit ürettirmektedir.

1.7 Literatür Taraması

Tezin deneysel çalışmasına başlamadan önce araştırma ile ilgili literatür taraması yapılması gerekmektedir. Bu derlemenin amacı, daha sonra yapılmış çalışmalar ile varılan sonuçların karşılaştırılmasıdır. Bunun yanında nanomalzemelerde bilginin depolanmasını ve bilgi birikiminin artmasını sağlar.

1996 yılında Silvert [15], dar bir boyut dağılımı ile nanometre gümüş parçacıklarının sentezini mümkün kılan poliol işlemini modifiye etmiştir. Polivinilpirolidon (PVP) adı verilen polimerik bir koruyucu madde, etilen glikol içindeki gümüş nitratin indirgenmesiyle hazırlanan kolloidal gümüşün dispersiyonu ile ilişkilidir. Bu dispersiyonların -120°C 'de 1 saat eskilenmesi, yaklaşık 15-36 nm ortalama partikül boyutları vermektedir. Hem öncül hem de koruyucu madde miktarının, iyi kristalize bir yapı sergileyen kolloidal gümüşün son parçacık boyutunu ve boyut dağılımını kontrol ettiği bulunmuştur. Khatoon ve arkadaşları [16], şerit nanoparçacıkları ile mikro parçacıklar arasında bir karşılaştırma yapmıştır. Belirgin olarak farklı ve gelişmiş özelliklere sahiptir. Gümüş nanoparçacıklar, yüzey özelliklerine sahip olan ve diğer metallerle göre farklılık gösteren faydalı metal nanoparçacıklardan biridir. Gümüş nanopartiküller, özellikle sensör uygulamaları için uygun olan çekici fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür. Gümüş nanoparçacıkların sentezi için farklı yöntemler olsa da, Ag nanoparçacıklarının en popüler hazırlanması kimyasal indirgeme yöntemidir. Öncül metal olarak gümüş nitrat ve indirgeyici madde olarak sodyum borohidrit alınır. Bu hazırlık basittir. Ancak kararlı parçacıklar yapmak için büyük özen gösterilmelidir. Burada gümüş nanopartiküller, gümüş nitratin kimyasal indirgenmesiyle sentezlenir. Bu gümüş nanopartiküller, yapısal karakterizasyon için UV-VIS spektroskopisi gibi farklı tekniklerle karakterize edilir. Nanoparçacıkların boyut morfolojisini ve bileşimini bilmek için SEM cihazı kullanılmaktadır. Kafes parametrelerini bilmek için XRD kullanılmaktadır. UV-VIS spektroskopisi, gözlemlendiği

gibi 420 nm dalga boyunda tipik yüzey Plazmon absorpsiyon maksimumunu sergileyerek gümüş nanopartiküllerin oluşumunu ortaya çıkarmıştır. UV Vis spektrumundan, kümelenmiş tane çapı boyutunun yaklaşık 60 nm olduğu tahmin edilmektedir. XRD modelindeki tepe noktaları, metalik gümüşün yüz merkezli kübik formunun standart değerleriyle iyi bir uyum içindedir. Nanoparçacık dağılımının enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS), nano ölçekte elementel gümüşün varlığını doğrular.

Abbasi ve arkadaşları [17], 2012 yılında polietilen liflerine Ag nanopartikülleri katmışlardır. İşlem ultrason ışınması altında kimyasal indirgeme sırasında hazırlanmıştır. Nanometrik Ag'nin büyümesinde indirgeyici reaktifin, ultrason ışınmasının gücü, reaksiyon süresi ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Nanopartiküllerin morfolojisi ve boyutları ultrason ışınımının gücüne bağlıdır. Sonuçlar, ultrason ışınımının artan gücüne bağlı olarak partikül boyutunda bir azalma olduğunu gösterdi. Başka bir deyişle, sıcaklıktaki artış partikül boyutunun artmasına neden olmuştur. Ag nanoparçacıkları içeren polietilen lifler, toz X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir.

Lkhagvajav ve arkadaşları [18], nanogümüş (nAg) karakterizasyonu antimikrobiyal davranış yoluyla incelemişlerdir. Nanogümüş (nAg) kaplamayı deri üzerine yapmışlardır. Bu amaçla biyocam sentezi yöntemiyle hazırlanan nAg çözeltilerinin bulanıklık, viskozite ve pH değerleri ölçülmüştür. Bu çözeltilerden filmlerin oluşumu, Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetri (DTA-TG) ekipmanı ile sıcaklığa göre karakterize edilmektedir. İşlem görmüş derilerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gözlemlenmiştir. Deri malzemeler üzerindeki nAg kaplamaların Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Candida albicans ve Aspergillus niger gibi test mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal performansı, kalitatif (Agar overlay yöntemi) ve kantitatif (mikrobik indirgeme yüzdesi) testleri uygulanarak değerlendirilmiştir. Kalitatif test sonuçlarına göre deri numunelerinde 20 g/cm² ve daha yüksek konsantrasyonlarda nAg'nin test edilen tüm mikroorganizmalara karşı etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca, kantitatif test sonuçları, 20 g/cm² nAg ile muamele edilen deri numunelerinin %99.25 bakteri giderme ile E. coli'ye karşı en yüksek antibakteriyel aktiviteyi gösterdiği, buna karşın deri üzerinde 10 g/cm² nAg konsantrasyonunun mükemmel yüzdeyi sergilemek için yeterli olduğunu gösterdi. nAg, S. aureus'a karşı %99.91 bakteri giderme sağlamıştır. Sonuçlar, antimikrobiyal kaplama olarak deri astar üzerinde koloidal nano gümüş çözeltisinin kullanımı için umut vericidir.

Haider ve Kang [19], endüstrideki geniş uygulama yelpazesi nedeniyle bilim camiasının ve sanayicilerin dikkatini çeken gümüş nanoparçacıkları (Ag-NP'ler) uygulamışlardır. Ürünlerin hazırlanması biyomedikal uygulamalarda oldukça kabul görmüştür. Bu nanoparçacıklar, mikroplara, anti-inflamatuvar etkilere ve yara iyileştirme yeteneklerine karşı etkilidir. Mikroplara karşı güçlü etkinlikleri için yönetici faktörün, mikrobiyal çoğalmayı ve enfeksiyonlarını önlemesini sağlayan çeşitli mekanizmalar olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, boyut ve geometriyi kontrol ederek sentezlenen Ag-NP'leri geliştirmek için kullanılan bir dizi yeni teknik önermişlerdir.

Al-Marhaby ve Seoudi [20] ilk olarak gümüş nitrat, yüzey aktif madde stabilize edici malzeme olarak çeşitli molar oranlarda sodyum sitrat ve indirgeyici madde olarak sodyum borohidrit kullanarak farklı oda sıcaklıklarında gümüş nanoparçacıklar hazırlamışlardır. Parçacıkların morfolojisi, dağılımı ve küreselliği, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile değerlendirilmiştir. Parçacıkların boyutları yaklaşık 9-14 nm olarak hesaplanmıştır. Ultraviyole-görünür spektrum ölçümleri, partikül boyutlarının Plazmon bantları üzerindeki etkilerini doğrulamıştır. Hazırlanan numuneler 4-Nitrofenol (4-NP) fotokatalizinde uygulanmış ve partikül boyutu 9,11 ve 14 nm için oran sırasıyla 0.05, 0.0015 ve 0.00021 s⁻¹ olmuştur. Yüksek yüzey enerjilerinden dolayı, fotokatalitik uygulamada daha küçük partikül boyutları daha aktif olmuştur.

Zhang ve arkadaşları [21] nanobilmdeki son olaylar hakkında bir inceleme yapmışlar ve nanoteknolojinin, insan yaşamının her alanında çeşitli hastalıkları teşhis etme, tedavi etme ve önleme biçimimizi kökten değiştirdiğini ifade etmişlerdir. Gümüş nanoparçacıkların (AgNP'ler), biyomedikal uygulamalarda yer alan birkaç metalik nanoparçacık arasında en hayati ve büyüleyici nanomalzemeler olduğunu belirtmişlerdir. Ag-NP'ler nanobilm ve nanoteknolojide, özellikle tıpta önemli bir rol oynamaktadır. Birkaç soy metal çeşitli amaçlar için kullanılır, ancak bunlar özellikle kanser teşhisi ve tedavisindeki potansiyel uygulamalar üzerinde Ag-NP'lere odaklanmıştır. Ayrıca fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler gibi Ag-NP'lerin sentez yöntemlerini tartışmışlardır. Ag-NP'lerin özelliklerini, her bir yöntem ve çok işlevli biyo-uygulamalar için sonuçlandırmışlardır. Ag-NP'lerin kullanımı, antibakteriyel, antifungal, antiviral, anti-inflamatuvar, anti-anjiyojenik ve anti-kanser ajanları ve AgNP'lerin anti-kanser aktivitesinin mekanizması kadar güçlüdür.

Hegazy ve Borham [22], gümüş nanoparçacıkları sentezlemek için metal tuzu indirgeme ile ıslak bir kimyasal yöntem kullanmışlardır. Çalışmalarında ana bileşikler gümüş nitrat olarak

ve sodyum borohidrit indirgeme maddesi olarak kullanılmıştır. UV-Vis spektrometrisi, İletim elektron mikroskobu (TEM) ve Zeta potansiyel tekniği dahil olmak üzere farklı tekniklerle karakterize edilmiştir. Kolloidal solüsyonun ince filmleri, ITO camı, bir silikon substrat ve ticari cam substrat üzerinde doğrudan çökeltme tekniği kullanılarak üretilmiş ve görüntüleme tekniği ile karakterize edilmiştir. Gümüş nanoparçacıkların kolloidal çözeltisinin absorpsiyon zirvesi yaklaşık 400 nm olmuştur. TEM görüntüleri, gümüş nanoparçacıkların küresel bir şekle sahip olduğunu ve boyutlarının yaklaşık 10-17 nm olduğunu göstermektedir. Gümüş nanoparçacıkların parçacık boyutu, Zeta potansiyel tekniği ile doğrulanmıştır. Görüntüleme tekniği, kolloidal gümüş çözeltisi ince filmin silikon substrat üzerindeki homojen dağılımının, ITO camından daha güçlü olduğunu ve ticari cam üzerinde homojen olmayan filmin ortaya çıktığını göstermiştir.

Casagrande ve de Lima [23], gümüş nanopartiküllerin biyogenik sentezinde indirgeyici ve stabilize edici ajanlar olarak mantarları kullanmışlardır. Bu yöntem, büyük miktarlarda protein üretimi, yüksek verim, kolay kullanım ve kalıntıların düşük toksisitesi nedeniyle caziptir. Ayrıca, bu sentez işlemi, nanopartikülleri stabilizeyi artırabilen ve biyolojik aktivite sağlayabilen biyomoleküllerle kaplar. Gümüş nanoparçacıkların mekanizmasını ve optimizasyonunu tartışılmış, indirgeyici ajanlar olarak mantarlar kullanılarak sentezlenmiştir. Çeşitli mantar türlerinin, boyutları, yüzey yükleri ve morfolojileri gibi özellikleri göz önünde bulundurarak farklı özelliklere sahip nanoparçacıkların üretimini sağlayan biyogenik sentezde kullanım potansiyeline sahip olduğunu gösterdiler. Sentez, sıcaklık, pH, gümüş prekürsör konsantrasyonu, biyokütle miktarı ve mantar yetiştirme süresi gibi birçok parametre ayarlanarak optimize edilmiştir. Mantar yönteminin düşük toksisite ve iyi biyoyumluluk ile patojenleri kontrol edebildiği sonucuna varmışlardır.

Alsharif ve arkadaşları [24], farklı mikrobiyal taksonlardan metabolitlerin küresel gümüş nanoparçacıkların (Ag-NP'ler) üretimi ve çok işlevli biyolojik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Ag-NP'lerin biyosentezi için üç mikrobiyal takson, bir bakteri (*Bacillus cereus* A1-5), aktinomisetler (*Streptomyces noursei* H1-1) ve mantar (*Rhizopus stolonifer* A6-2) suşu kullanılmıştır, *Streptomyces noursei* ilk kez gösterilmiştir. Bu izolatlar, 16S rRNA veya ITS gen dizilimi kullanılarak tanımlanmıştır. Ag-NP'lerin karakterizasyonu, renk değişimi analizi, Uv-Vis spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, XRD, TEM, SEM-EDX, DLS ve Zeta potansiyel analizi kullanılarak yapılmıştır. Biyosentezlenen tüm NP'ler, A1-5, H1-1 ve A6-2 ile elde edilen NP'ler için 6–50 nm, 630 nm ve 640 nm arasında değişen farklı boyutlarda küresel şekiller sergilemiştir. Ag-NP'lerin kristalin

merkez kübik yüzü, $2\theta=38.08^\circ$ 'de XRD kullanılarak doğrulanmıştır. FT-IR analizi, her mikrobiyal suş tarafından sentezlenen NP'ler için gerekli olan biyomoleküller için çeşitli yoğun absorpsiyon zirvelerini ortaya çıkarmıştır. Küresel Ag-NP'lerin kararlılığı, sırasıyla A1-5, H1-1 ve A6-2 suşları tarafından sentezlenen NP'ler için -17.5mV , -18.9mV ve -15.6mV 'lik yüksek DLS negatif yüzey yükü ile doğrulanmıştır.

Dawadi ve arkadaşları [25]'de, Ag-Nps'nin toplu bileşimine kıyasla nano rejimdeki tuhaf özellikler hakkında bir inceleme yapmıştır. Nanopartiküllerin tıp ve tarımdaki uygulamaları, belirli şekil ve boyutların sentezlenmesi için farklı metodolojilerin geliştirilmesi nedeniyle hızlanmıştır. Gümüş nanoparçacıklar ayarlanabilir fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Ag-NP'lerin antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir. Bu uygulama, düşük toksisite ve biyouyumlulukları nedeniyle ilaçların kontrollü salımı ve ilaçların hedefe yönelik verilmesi için ilaçların/bileşiklerin ölçeklerinin etkinliğini artırma eğilimindedir. Yüzey Plazmon rezonans özelliği, Ag NP'ler biyosensörler geliştirmek için, örneğin yüzeyle güçlendirilmiş Raman spektroskopisinde (SERS), biyobelirteçleri, hastalıkları, kirleticileri ve fotokimyasal reaksiyonlarda daha yüksek katalitik aktiviteyi tespit etmek için birinci sınıf bir malzeme yapar. Ag NP'lerin yüksek iletkenliği, elektrokardiyograflar oluşturmak için giyilebilir ve esnek sensörlerde kullanım eğilimindedir. Ag NP'leri hazırlamak için fizikokimyasal veya biyolojik yaklaşımlar kullanılır. Ancak, her yöntemin artıları ve eksileri vardır. Tehlikeli kimyasalların yasaklayıcı maliyeti ve kullanımı, fizikokimyasal sentezin uygulanmasını engeller.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde, indirgeme yöntemi ile gümüş nanoparçacıkların hazırlanmasında deneysel prosedür ele alınmaktadır. İkinci olarak, analiz ve ölçümlerde kullanılan aparat özelliklerinden bahsedilecektir.

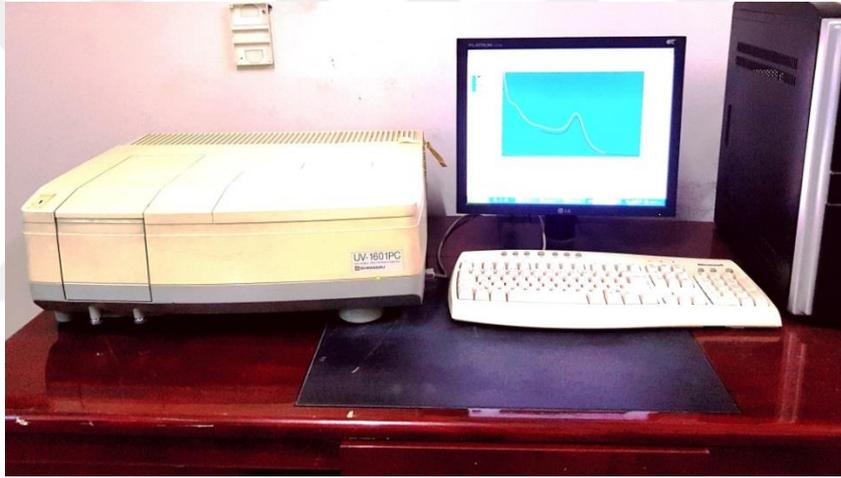
2.1 Hazırlama Yöntemi

Normalde indirgeme yöntemi, gümüş nanoparçacıkları hazırlamak için kullanılan kimyasal yöntemlerden biridir. Aşağıdan yukarıya bir prosedür düşünülüyor çünkü kimyasal indirgeme, nanoyapılar oluşturmak üzere birleştirilen Ag atomları üretme eğilimindedir. Basitliği nedeniyle en yaygın olarak kullanılan yöntem kimyasal indirgemedir. Bu teknik aynı zamanda farklı parçacık boyutları, şekilleri ve parçacık boyutu dağılımına sahip gümüş nanoparçacıklar üretmek için reaktantın molar konsantrasyonunda, dağıtıcıda ve reaktan besleme hızında değişiklik sağlar. Uygun indirgeyici maddenin seçimi de çok önemli bir faktördür. Çünkü boyut, şekil ve parçacık boyutu dağılımı indirgeyici maddenin doğasına büyük ölçüde bağlıdır. Metal tuzlarının indirgenmesi, indirgeyici maddenin reaktivitesinin metalin redoks potansiyeline ayarlanmasını gerektirmiştir. Sentez işlemi sırasında, reaksiyon hızı çok büyük olursa, büyük miktarda metal çekirdeğinin hızlı oluşumu meydana gelecek ve çok küçük partiküller ile sonuçlanacaktır. Öte yandan, reaksiyon hızı çok küçükse parçacıkların yığılması gerçekleşecektir. Ayrıca, sentez sırasında nanoparçacıkların stabilitesini, çözünürlüğünü, reaktivitesini, dağılılırlığını ve hatta boyutunu ve şeklini belirlediği için yüzey aktif maddenin seçimi kritiktir. Deneyde kullanılan temel kimyasallar, gümüş nitrat (AgNO_3), glikoz, polivinil piroidon (PVP) ve sodyum hidroksittir. Gümüş nanopartiküller, PVP sulu çözeltisindeki gümüş nitrattan indirgenmiştir. Redüktör olarak kullanılan glikoz ve sodyum hidroksit reaksiyonu hızlandırmak için uygulanır.

İlk olarak 20 ml distile suya 3.4 g AgNO_3 ilave edilerek gümüş nitrat çözeltisi hazırlandı (çözelti a). Daha sonra, PVP, glikoz ve sodyum hidroksitin 60 ml distile suda birlikte çözülmesiyle PVP çözeltisi hazırlanır ve çözelti (b) üretilir. Ardından çözelti (b) bir manyetik karıştırıcı ile 60 °C sıcaklığa ısıtılır. Sıcaklık 15 dakika sabitlendikten sonra çözelti (a) çözelti (b)'ye damlalar halinde eklenir. Daha sonra karıştırılan bu çözelti 10-15 dakika daha karıştırıldı. Parçacıklar ile reaksiyona girme ihtimali olan NO_3 dan kurtulmak için ürünler birçok kez damıtılmış su ile yıkanarak santrifüjleme ile ayrıldı [26].

2.2 UV-Görünür Absorpsiyon Spektrofotometresi

UV-Görünür absorpsiyon spektroskopisi aparatı, bir ortamın Ultraviyole, Görünür ışık, Kızılötesi, vb. gibi farklı dalga boylarında ışığı emme derecesini ölçmek için gereklidir. Numune tarafından dalga boyu veya frekansa karşı radyasyon absorpsiyon emisyon yoğunluğunun bir spektrumunu verilmiştir [27]. UV cihazı, Şekil 2.1'de belirtildiği gibi (200-1100 nm) aralığında 1 cm yol uzunluğu kuvars boşluğu kullanan UV-1601PC tipi Shimadzu spektrofotometredir. Çözelti bir kuvars boşluğuna konuldu. Deiyonize suyun absorpsiyon spektrumunun, tüm numunelerin spektrumlarını kalibre etmek için bir temel olarak kullanıldığı tespit edildi. UV-Görünür absorpsiyon spektrumları, gümüş nanoyapı çözeltisinin boyutunu, şeklini ve konsantrasyonunun belirlenebileceğini gösterdi.



Şekil 3.6 UV-Görünür absorpsiyon spektrofotometresi.

UV-Vis spektroskopisi, bir referans veya boş numuneye kıyasla bir numune tarafından emilen veya bir numuneden iletilen UV veya görünür ışığın ayrı dalga boylarının sayısını ölçen analitik bir tekniktir. Bu özellik, numune bileşiminden etkilenir ve potansiyel olarak numunede ve konsantrasyonda ne olduğu hakkında bilgi sağlar. Bu spektroskopi tekniği ışığın kullanımına dayandığından, önce ışığın özelliklerini ele alalım. Işığın dalga boyu ile ters orantılı olan belirli bir enerjisi vardır. Böylece, daha kısa dalga boyları daha fazla enerji taşır ve daha uzun dalga boyları daha az enerji taşır. Bir maddedeki elektronları absorpsiyon olarak algılayabileceğimiz daha yüksek bir enerji durumuna yükseltmek için belirli bir miktarda enerji gereklidir. Bir maddedeki farklı bağlanma ortamlarındaki elektronlar, elektronları daha yüksek bir enerji durumuna yükseltmek için farklı bir spesifik enerji

miktarı gerektirir. Bu nedenle ışığın absorpsiyonu farklı maddelerde farklı dalga boylarında gerçekleşir. İnsanlar, mor olarak gördüğümüz yaklaşık 380 nm'den kırmızı olarak gördüğümüz 780 nm'ye kadar bir görünür ışık spektrumu görebilirler. UV ışığı, görünür ışıktan yaklaşık 100 nm'ye kadar daha kısa dalga boylarına sahiptir. Bu nedenle, ışık dalga boyu ile tanımlanabilir. Maksimum absorbansa karşılık gelen belirli dalga boylarını belirleyerek farklı maddeleri analiz etmek veya tanımlamak için UV-Vis spektroskopisi faydalıdır.

2.3 Transmisyon Elektron Mikroskopları (TEM)

Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), elektronları ışık kaynağı olarak kullanır. Çok daha düşük dalga boyları, bir ışık mikroskobundan bin kat daha iyi bir çözünürlük elde etmeyi mümkün kılar. Bu yüksek çözünürlüklü görüntüler, altın nanoparçacıkların büyüklük dağılımının miktar analizine izin verir ve ortalama bir yazılım yardımıyla altın nanoparçacıkların çapı ölçülebilir [28]. Bir damla nano gümüş çözeltisi, karbon kaplı bir bakır ızgara üzerine buharlaştırıldı ve kurumaya bırakıldı. Farklı altın nanoyapılarının boyutu, dağılımı ve şekli, Şekil 2.2'de belirtildiği gibi, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) tipi Philips CM 120 ile araştırılmıştır. Bu cihazda hızlandırılmış güç 120 kV'tur. Her bir partikül çapı ölçülerek boyut dağılımının histogramı elde edilmiştir. Daha sonra numunelerin dağılımı hakkındaki bilgiler de hesaplanabilir.



Şekil 3.7 Transmisyon elektron mikroskobu (Philips, CM 120).

2.4 Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopları (FESEM)

Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM), Şekil 2.3'te görüldüğü gibi transmisyon elektron mikroskobuna (TEM) benzer şekilde çalışır. Bir elektron tabancası, elektromıknatis yoğunlaştırıcı merceklerle numuneye odaklanan bir elektron ışını iletir. Odaklanmış ışın numuneye çarpar. Nihayetinde bir dedektör tarafından kaydedilen ve yüksek çözünürlüklü bir mikroskobik görüntü veren elektronlar oluşur. Elektron ışını numuneye çarptığında numuneden çıkan birincil elektronlar, ikincil elektronlar olmak üzere iki tür elektron vardır. Birincil elektronlar ışınını emdikten sonra numunenin kendisi tarafından yayılan elektronlardır. Numunenin yüzey özelliklerini elde etmek için yararlı olan geri saçılım elektronları, aslında numunenin yüzeyinden yansıyan elektron tabancasından gelen elektronlarla aynıdır.



Şekil 3.8 Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (S50, FEI'yi inceleyin)

İncelenen numunenin yüzeyi bir elektron ışını ile taranır. Taranan yüzeyin boyutu, istenen büyütme düzeyine bağlıdır. Elektronlar ve numune arasındaki etkileşim, farklı sinyallere yol açar (elektronların ve fotonların emisyonu). Toplanıp analiz edildiğinde, TEM işleminin aksine, herhangi bir matematiksel işlem kullanmadan gözlemlenen numunenin yüzeyinin görüntüsünü elde edilmiş olur.

2.5 X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı, kristal yapının, gelen X-ışınlarının bir demetinin birçok spesifik yöne kırılmasına neden olduğu bir kristalin yapısını belirlemek için kullanılır. Kırılan ışınların kırınım açılarını ve yoğunluklarını ölçmek, kristal yapıyı üç boyutlu olarak belirler. X-ışını kırınımı, maddenin kristal ve kristal olmayan yapısı hakkında bilgi verir. X-ışını kırınım tepe noktaları, belirli açılarda kafes seviyelerinin herhangi bir konumundan yansıyan girişim yapıları monokrom ışıklardan oluşur. Örnekler, Şekil 2-4'te gösterildiği gibi, Cu K_{α} radyasyonu ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) kullanılarak (Philips, X Pert PW 3040/60) X - ışını kırınım ölçeri ile analiz edilmiştir. XRD desenleri, 2θ aralığında ($20-80^{\circ}$) $0.08333^{\circ} \text{ s}^{-1}$ tarama hızında kaydedilmiştir. 40 kV çalışma voltajına ve 30 mA akımına sahip oransal bir sayaç kullanılmıştır. Belirli bir tepe noktasındaki kırınım açısı seviyeleri arasındaki uzaklık arayüzleri Bragg yasası kullanarak hesaplanabilir [29]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (2-1)$$

burada (n), girişim derecesini ($n = 1,2,3, \dots$), λ ise bir tam sayıyı temsil eder:

X-ışınının dalga boyu (1.54 \AA), d : kırınım düzlemleri arasındaki boşluktur ve θ : Bragg açısıdır. Normalde XRD, depolanan filmlerin çalışmalarını netleştirmek için kullanılacak farklı parametreleri hesaplamak için kullanılır. Örneğin:

a) Yarım Maksimumda Tam Genişlik (β)

Tercih edilen oryantasyonun (tepe) bağımlı değişkenin maksimum değerinin yarısı (FWHM) ölçülebilir çünkü maksimum yoğunluğun yarısında çizgi profilinin (radyan cinsinden) genişliğine eşittir [21].



Şekil 3.9 X-ışını Difraksiyon (XRD) cihazı (Philips, X Pert PW 3040/60)

b) Ortalama kristalit Boyutu (D)

Tek hat yöntemi, boyut-gerinim parametrelerini (mikro gerilimler ve kristalit boyutları) belirlemek için bir Voigt işlevine dayanan birkaç çizgi profili analiz yönteminden biridir. Ortalama kristalit boyutu (D), Williamson-Hall kullanılarak tahmin edilebilir: [30,34].

$$\beta \cos \theta = 4\epsilon \sin \theta + \frac{0.94 \lambda}{D} \quad (2-2)$$

c) Mikro suşlar (η)

Mikro gerilimler, ince filmlerin büyümesi sırasında meydana gelir ve yapının c-kafes sabitinde ASTM değerinden bir sapma yapmak için kafesteki gerilme veya sıkıştırmadan dolayı yükselmektedir. Dolayısıyla, gerinim genişlemesine, atomların referans kafes konumlarına göre değişen yer değiştirmeleri neden olur. Bu gerginlik aşağıdaki formül ile hesaplanabilir [31]:

$$\eta = \frac{C_{ASTM} - C_{XRD}}{C_{ASTM}} \times 100 \% \quad (2-3)$$

Burada: Standart ASTM kartı ile ölçülen C_{ASTM} Kafes sabiti ve XRD ile ölçülen C_{XRD} Kafes sabiti.

d) Dislocation density (δ)

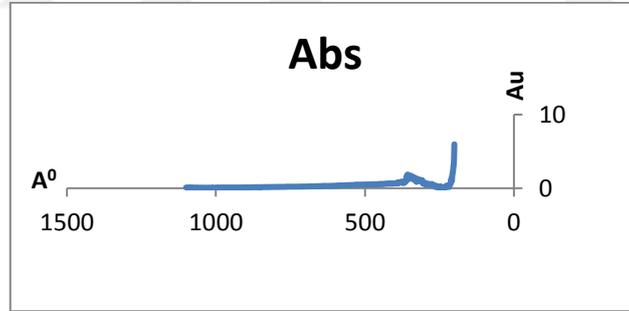
(δ) aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanabilir [32]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{çizgiler/nm})^2 \quad (2-4)$$

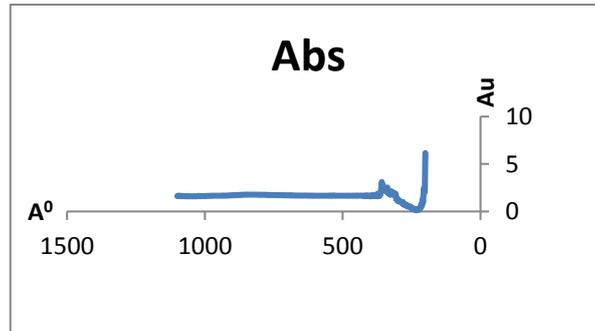
Farklı koşullarda kimyasal indirgeme ile hazırlanan gümüş / altın nanoyapıların sonuçlarının analizi ile ilgilidir. İndirgeme yöntemiyle sıralı hazırlamadan sonraki analiz ve ölçümler, gümüş nanoparçacıkların deneysel olarak başarılı bir şekilde hazırlandığını kanıtlamak için yararlıdır.

2.6 Optik özellikler

Kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanan gümüş nanoparçacıkların absorpsiyon spektrumu elde edildi. Spektrum, hazırlanan tüm numuneler için farklı konsantrasyonların bir fonksiyonu olarak çizilmiştir. Absorpsiyon spektrumunun analizi, moleküllerin uyarılmış elektronik durumlarını anlamamanın ilk adımıdır. Şekil 2.5 ve 2.6'da gösterildiği gibi, sırasıyla %1 ve %2 farklı konsantrasyonlarda incelenen moleküller için taban durumdan (S^0) uyarılmış duruma (sp) geçişi temsil edilebilmektedir. Spektrum, kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmış gümüş nanoparçacıkların yüzey plazmonu kavramına bağlıdır. Şekil 2.5'de numune tarafından belirtilen konsantrasyon (% 1) ile gösterilen büyük gümüş nanokürelerin yüzey plazmon spektrumu gösterilmiştir. Maksimum absorpsiyon pikinin, yaklaşık (1.82 a.u) bir tepe yoğunluğu ile (357 nm) meydana geldiği gözlenmiştir. Gümüş nanoyapının yüzey Plazmon spektrumu ise %2 konsantrasyon için Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Maksimum absorpsiyon pikinin, yaklaşık 3.11 a.u değerinde bir tepe yoğunluğu ile 358 nm dalga boyunda meydana geldiği not edilmiştir.



Şekil 3.10 %1 konsantrasyonlu gümüş nanoparçacık çözeltisi için UV-VIS spektrumu.



Şekil 3.11 %2 konsantrasyonlu gümüş nanoparçacık çözeltisi için UV-VIS spektrumu.

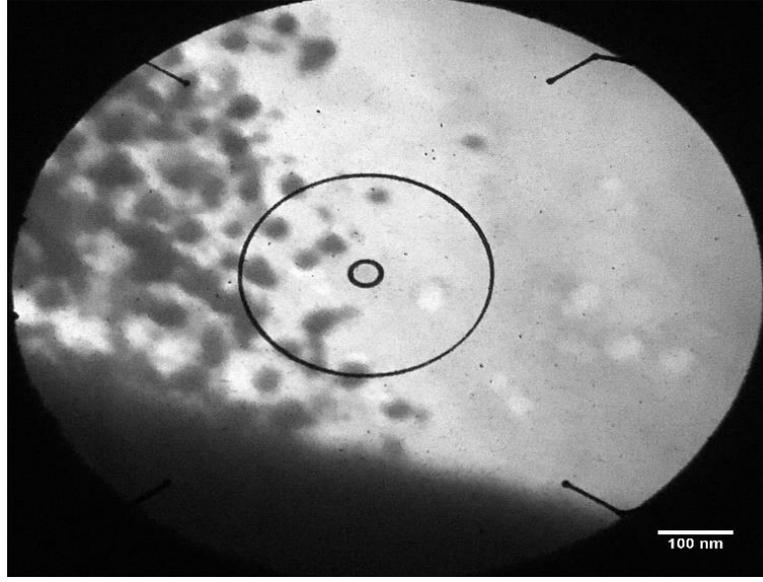
Gümüş nanopartiküllerin yüzey Plazmon absorpsiyon pikinin kısa dalga boyuna doğru gittiği açıktır. Bu, parçacıklar gibi nanoyapıların boyutunun küçüldüğünün göstergesidir. Bu sonuçlar daha önce transmisyon elektron mikroskopundan elde edilen sonuçlarla doğrulanmıştır [33].

2.7 Transmisyon Elektron Mikroskoplarının Sonuçları (TEM)

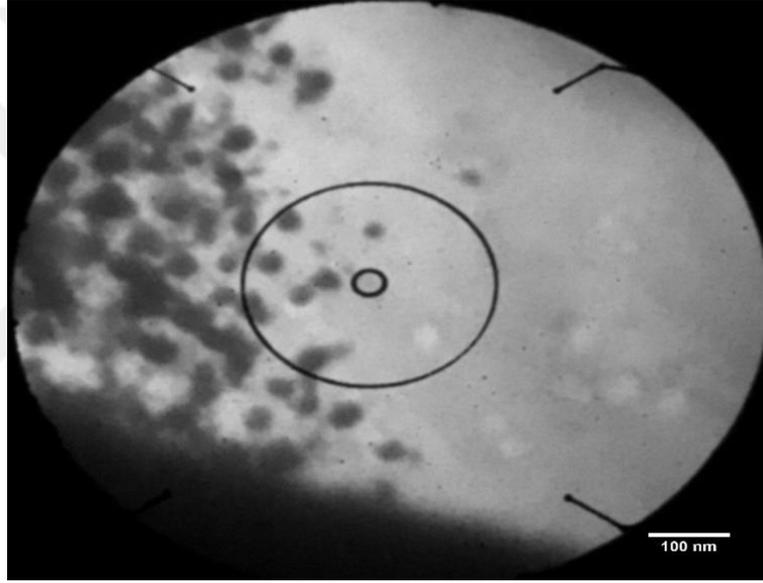
Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), gümüş nanoyapıların boyutunu ve şeklini Şekil 2.7'de gösterildiği gibi bir ölçek çubuğunda (100 nm) gözlemlemek için iyi bir tekniktir. Genel görünüm gümüş nanoparçacıkların varlığını göstermiştir. Ortalama parçacık boyutu 20 nm aralığında olan küresel bir şekil olarak görünmüştür. Gümüş nanopartiküller ayrıca yüksek monodispersite göstermiştir. Bireysel nanoparçacıklara ek olarak nanobelt veya nanotel üretmek için bu nanokürelerin bir birikimi vardır.

2.8 Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskoplarının Sonuçları (FESEM)

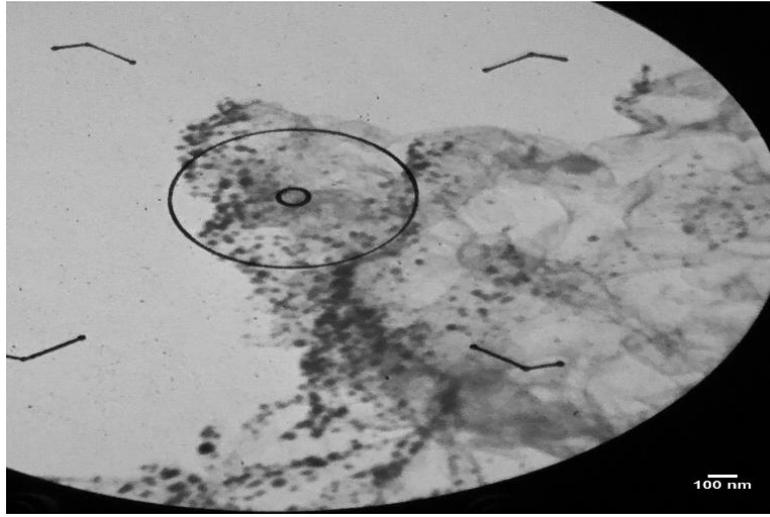
FESEM sonuçları nanoparçacığın varlığını göstermeye uygundur. Ek olarak, Şekil 2.8 a,b'de görülen yüzey morfolojisi, tane boyutu ve tane sınırlarının homojenliği vermiştir. Sonuçlar, farklı boyutlarda gümüş nanoparçacıkların varlığını göstermiştir. Ek olarak, gümüş nanoparçacıkların aglomerasyonu, TEM sonuçlarında elde edilen nanoparçacıkların boyutundan ziyade gümüş nanoparçacıkların artmasıyla daha net gözlemlenmiştir. Aglomerasyon, FESEM'in elektron demetinin etkisi altında gümüş metalin yüksek iletkenliği nedeniyle mümkündür. Şekil 2.9'da tane boyutu dağılımının homojenliği gözlemlenmektedir.



(a)

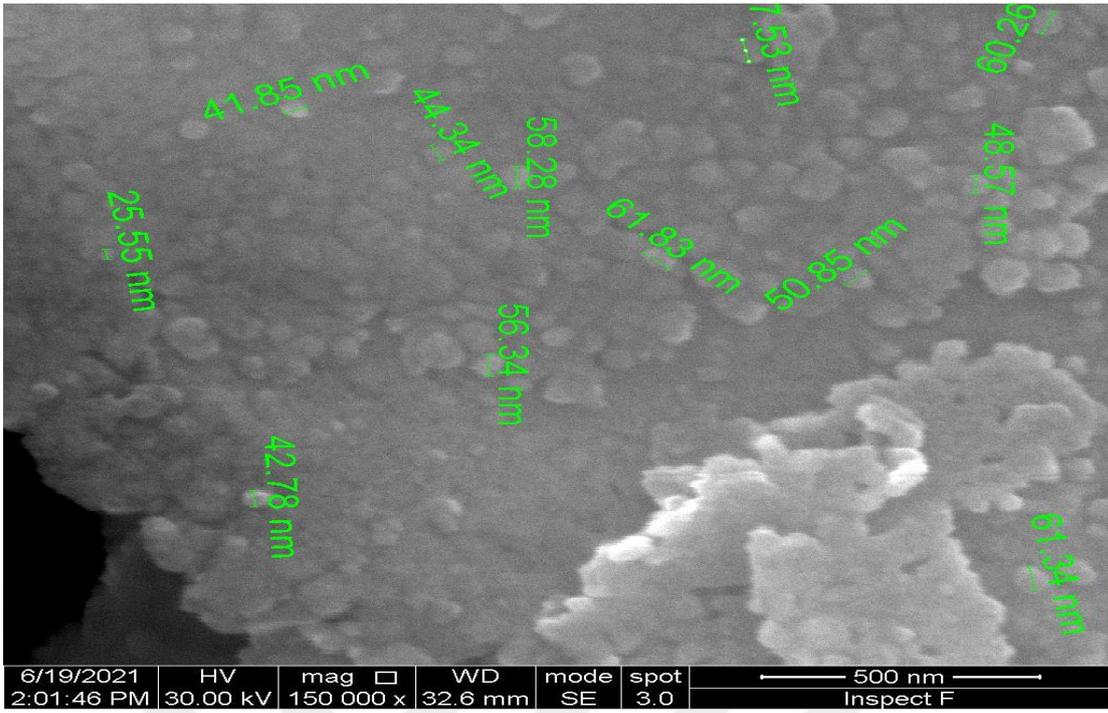


(b)

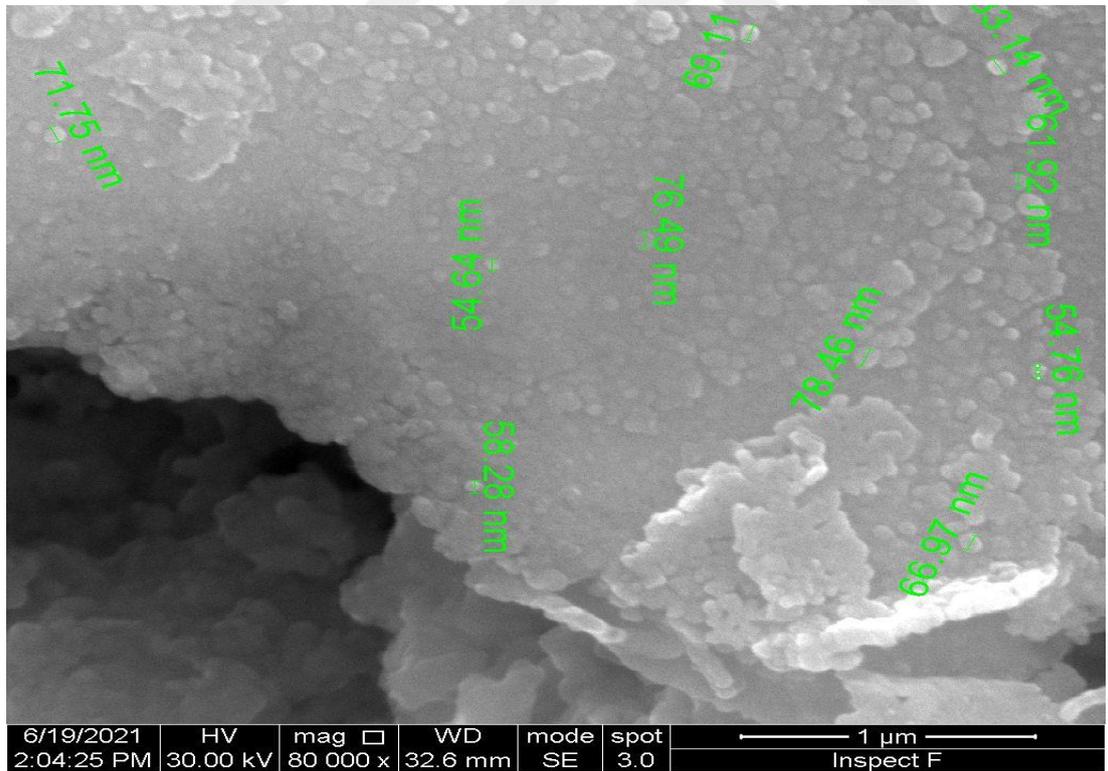


(c)

Şekil 3.12 Farklı pozisyonlara sahip gümüş nanoparçacıklar için TEM sonuçları.

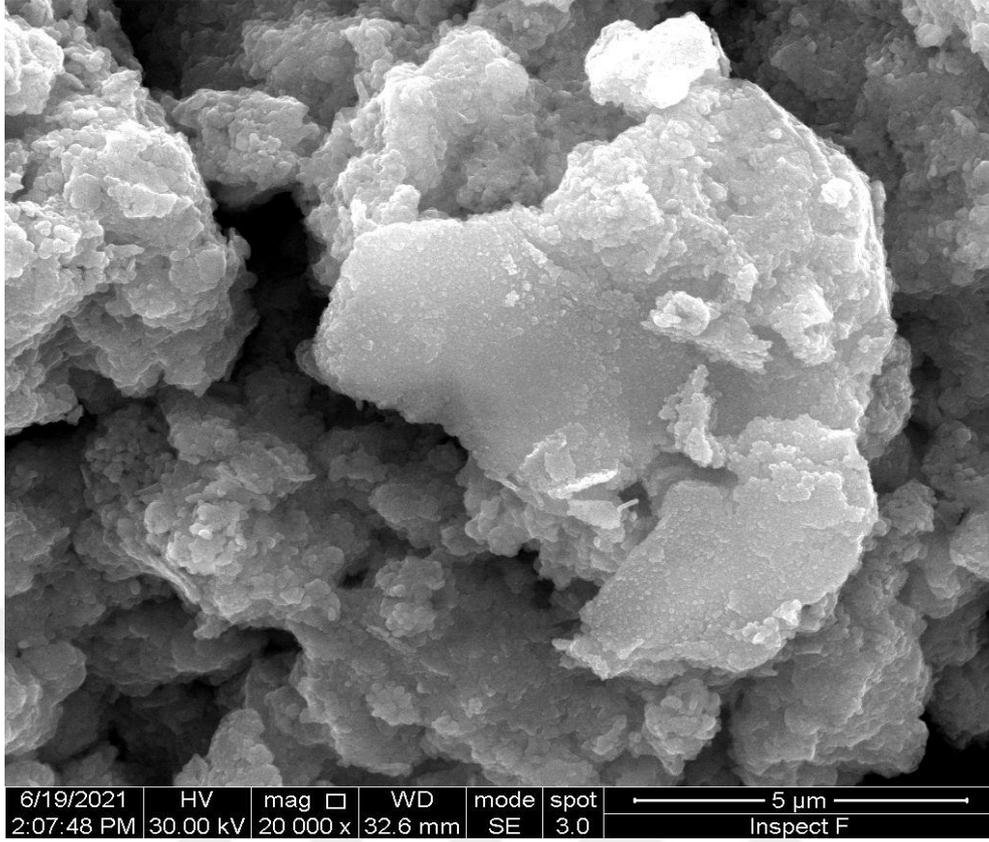


(a)



(b)

Şekil 3.13 FESEM sonuçları, farklı konumlara sahip gümüş nanoparçacıklar.



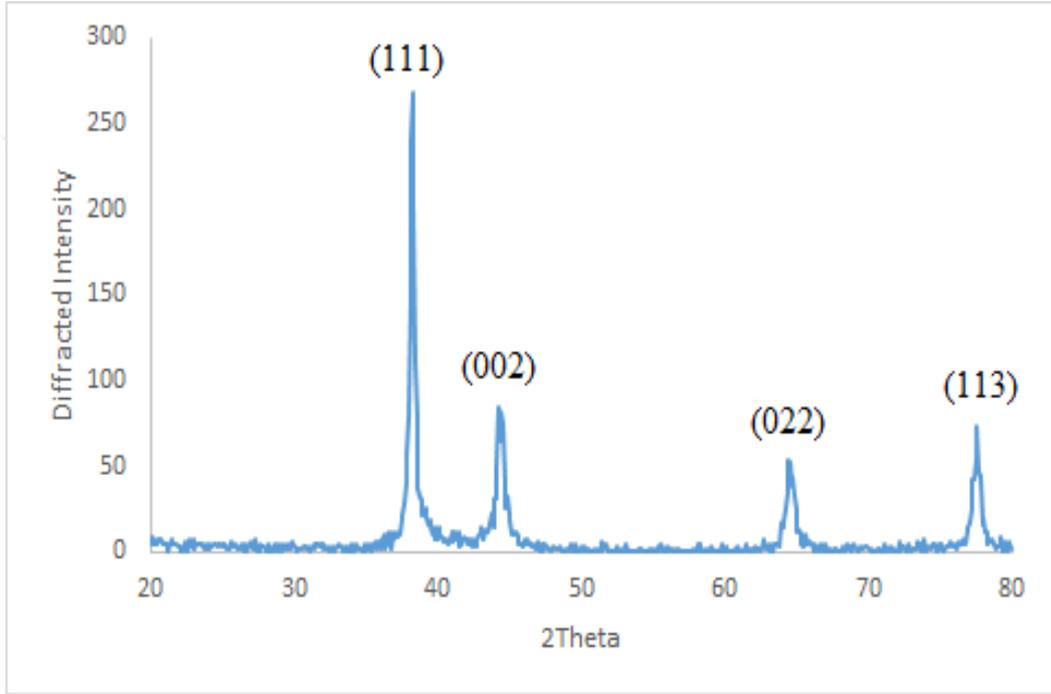
Şekil 3.14 Gümüş nanoparçacıkların tane dağılımı için FESEM sonuçları.

2.9 X-ışını kırınım analizi

Bu teknik, XRD modeli sırasında kristal yapıyı sonuçlandırmak için güçlü bir yöntemdir. Buna ek olarak, kafes sabitleri gibi yapı ile ilgili verileri bulmak için XRD deseninden elde edilen veriler kullanılmaktadır. Numuneler, kristal faz ve yapısal özellikleri incelemek için analiz edilmiştir. Numunelerin desenleri, Crystal Diff Software tarafından simülasyon yoluyla yapı tipini ve ilgili kafes parametrelerini bulmak için özel yazılımlar kullanılarak analiz edilmiştir. XRD desenleri, tepelerde işaretlenmiş simüle edilmiş Miller endeksleri ile Şekil 2.10'da gösterilmektedir. İlgili veri tabanı ile karşılaştırılan simüle edilmiş sonuçlar standart tablodur (1100136).

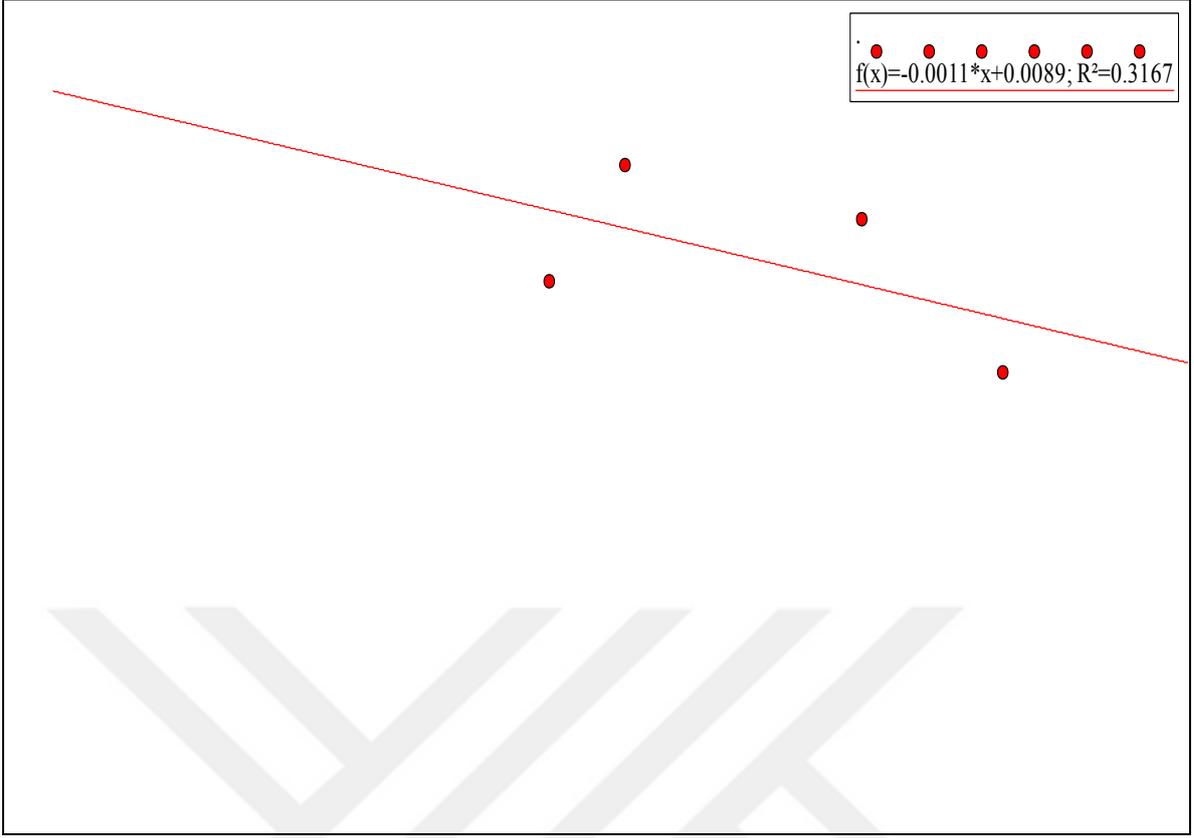
Simüle edilen veriler, kafes sabitleri ($a=b=c=4.0855 \text{ \AA}$), açılar ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) ve birim hücrenin hacmi (68.1923 \AA^3) olan bir kübik faz göstermiştir. Pikler (111), (002), (022) ve (113) ile etiketlenmiş Miller indeksleri tarafından belirtilmiştir. Bu sonuçlar Lai ve arkadaşları [2] ile uyumlu, Mehta ve arkadaşları ile çelişmektedir [35].

Kafes sabitlerinin ve kristal fazın belirlenmesi, veri tabanı ile çakışan belirli bir 2θ , daki tepe noktalarının konumu ile ilgilidir. Şekil 2.10'da bahsedilen önemli şey, röntgen paternindeki genişlemiş tepe noktalarıdır. Bunlar, nanoparçacıkların görünümünün de kanıtı olarak kabul edilmektedir. Görünen birçok pikin yanı sıra toz fazının ana özelliği olarak polikristal yapıya geri dönmektedir. İkinci olarak, piklerin yoğunluğu, toplu numunenin x-ışını kırınımı ile karşılaştırıldığında yeterince küçüktür. Bu, birim hücre içindeki Miller düzlemlerinin düşük yoğunluğunu, toplu numune ile karşılaştırılabilir şekile dönüştürür.



Şekil 3.15 Gümüş nanoparçacığın XRD modeli

X-ışını kırınımından çıkarılan faydalı bir sonuç da, önceki kısımlarda tartışılan Williamson-Hall denkleminin uygulanmasıyla ilgilidir. Tanelerin içindeki kristalit boyutu ve elastik şekil değiştirme, Şekil 2-11'de belirtildiği gibi (a,b,c) eksenleri sırasında birim hücrede gösterilebilmektedir. Sonuçlar, kristalit boyutunun 15.57 nm'ye (155.7808 Å) eşit olduğunu göstermiştir. Bu tam olarak ortaya çıkan tane boyutuna eşittir. Daha önce TEM sonuçları tarafından tartışılan parçacık boyutundan daha küçüktür. Bahsedilen önemli şey, yaklaşık (0.0011) olan elastik gerinim ile ilgilidir. Yeterince küçüktür. Bu özelliği olumludur çünkü elastik gerinim üretilen kübik fazın stabilitesinin bir fonksiyonudur.



Şekil 3.16 Williamson-Hall denkleminin uygulaması.

3. TARTIŞMA VE SONUÇ

UV-VIS spektrumu, TEM analizi, SEM analizi ve X-ışını kırınımı kullanılarak elde edilen analiz yoluyla üretilen ana sonuçlar:

1. Bir metal nanoparçacığın sentez yeteneği, laboratuvarında deneysel olarak başarılı olmak için geçerlidir. İndirgeme yöntemi, bir metal nanoparçacık hazırlamak için uygundur.
2. Nanopartikülün boyutu yaklaşık 20 nm'dir, bu, harici şirketten ithal edilenden daha iyidir.
3. Çıkış nanoparçacık tozu, tıbbi alanda uygulanmaya uygundur.

KAYNAKLAR

- [1]. R. Kelsall, I.W. Hamley, and M. Geoghegan, "Nanoscale Science and technology", John Wiley and son, England, (2005).
- [2]. F. Lai, Z. Lin, and P. Zhang, "Preparation and Characterization of Micro/nano-Silver Powders", AIP Conference Proceedings 1995, pp. 0200101-5, (2018)
- [3]. T.D. Thangadurai, N. Manjubaashini, S. Thomas, and H.J. Maria, "Nanostructured Materials", Springer publisher, (2020).
- [4]. G.M. Whitesides, J.K. Kriebel, and B.T. Mayers, "Self-Assembly and Nanostructured Materials", pp. 217-239, part of the book "Nanoscale Assembly: Chemical Techniques" edited by W.T.S. Huck, Springer, Boston, MA, (2005).
- [5]. I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities", Arabian Journal of Chemistry, 12(7), pp. 908-931, (2019).
- [6]. K. Saeed, I. Khan, "Preparation and properties of single-walled carbon nanotubes/poly (butylene terephthalate) nanocomposites", Iran. Polym. J., 23, pp. 53-58, (2014).
- [7]. E.C. Dreaden, A.M. Alkilany, X. Huang, C.J. Murphy, and M.A. El-Sayed, Chem. Soc. Rev., 41, pp. 2740-2779, (2012).
- [8]. S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, "Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices", Science, 287, pp. 1989-1992, (2000).
- [9]. M. Mansha, I. Khan, N. Ullah, A. Qurashi, "Synthesis, characterization and visible-light-driven photoelectrochemical hydrogen evolution reaction of carbazole-containing conjugated polymers", [Int. J. of Hydrogen Energy](#), 42(16), pp. 10952-10962, (2017).
- [10]. J. Prikulis, F. Svedberg, and M. Kall, "Optical Spectroscopy of Single Trapped Metal Nanoparticles in Solution", Nano Letters, 4(1), pp. 115-118, (2004).
- [11]. A. Nouailhat, "An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology", Wiley publisher, (2006).
- [12]. H.X Zhang, U. Siegert, R. Liu, and W.Cai, "Facile Fabrication of Ultrafine Copper Nanoparticles in Organic Solvent", Nanoscale Res. Lett., 4, pp. 705-708, (2009).

- [13]. B.A. Camacho-Flores, O. Martínez-Álvarez, M.C. Arenas-Arrocena, R. Garcia-Contreras, L. Argueta-Figueroa, J. de la Fuente-Hernández, and L. S. Acosta-Torres, “Copper: Synthesis Techniques in Nanoscale and Powerful Application as an Antimicrobial Agent”, *J. of Nanomaterials*, 2015, Article ID 415238, 10 pages, (2015).
- [14]. G. Cao, and Y. Wang, “Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications” 2nd Edition, World Scientific publisher, (2011).
- [15]. P.Y. Silvert, R.H. Urbina, N. Duvauchelle, V. Vijayakrishnan and K.T. Elhsissen, “Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process Part 1 - Synthesis and characterization ”, *J. Muter. Chem.*, 6(4), 573-577, (1996).
- [16]. U.T. Khatoon, K.V. Rao, J.V.R. Rao, and Y. Aparna, “Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Method” [International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology \(ICONSET 2011\)](#), IEEE publisher, (2012).
- [17]. A. R. Abbasi, H. Kalantary, M. Yousefi, A. R. A. Morsali, “Synthesis and Characterization of Ag Nanoparticles@Polyethylene fibers under Ultrasound irradiation”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(4), pp. 853-857, (2012).
- [18]. N. Lkhagvajav, M. Koizhaiganova, I. Yasa, E. Çelik and Ö. Sarıl, “Characterization and antimicrobial performance of nano silver coatings on leather materials”, *Brazilian J. of Microbiology* 46(1), pp. 41-48, (2015).
- [19]. A. Haider, and I.K. Kang, “Preparation of Silver Nanoparticles and Their Industrial and Biomedical Applications: A Comprehensive Review” *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, Article ID 165257, 16 pages, (2015).
- [20]. F.A. Al-Marhaby, and R. Seoudi, “Preparation and Characterization of Silver Nanoparticles and Their Use in Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol”, *World J. of Nano Science and Engineering*, 6, pp.26-37, (2016).
- [21]. X.F. Zhang, Z.G. Liu, W. Shen, and S. Gurunathan, “Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches”, *Int. J. Mol. Sci.*, 17, pp. 15341-34, (2016).
- [22]. M.A. Hegazy and E. Borham, “Preparation and characterization of silver nanoparticles homogenous thin films”, *NRIAG Journal of Astronomy and Geophysics*, 7, pp. 27-30, (2018).

- [23]. M.G. Casagrande, and R. de Lima, "Synthesis of Silver Nanoparticles Mediated by Fungi: A review" *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 7, article 287, pp. 1-16, (2019).
- [24]. S.M. Alsharif, S.S. Salem, M.A. Abdel-Rahman, A. Fouda, A.M. Eid, S.E. Hassan, M.A. Awad, A.A. Mohamed, "Multifunctional properties of spherical silver nanoparticles fabricated by different microbial taxa", *Heliyon*, 6, pp. e039431-13, (2020).
- [25]. S. Dawadi, S. Katuwal, A. Gupta, U. Lamichhane, R. Thapa, S. Jaisi, G. Lamichhane, D.P. Bhattarai, and N. Parajuli, "Current Research on Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications", *J. of Nanomaterials*, 2021, pp. 66872901-23, (2021).
- [26]. H. Wang, X. Qiao, J. Chen, and S. Ding, "Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 256, pp. 111-115, (2005).
- [27]. W. Cai, T. Gao, H. Hong, and J. Sun, "Applications of gold nanoparticles in cancer nanotechnology" *Nanotechnology, Science and Applications*, 1, pp. 17-32, (2008).
- [28]. F. Schulz, T. Homolka, N.G. Bastus, V.F. Puentes, H. Weller, and T. Vossmeier, "Little adjustments significantly improve the Turkevich synthesis of gold nanoparticles," *Langmuir*, 30(35), pp. 10779-84, (2014).
- [29]. G. Ramalingam and J. Madhavan, "Investigation on the structural and morphological behaviour of CdSe nanoparticles by hydrothermal method", *Archives of Applied Science Research*, 3(3), pp. 217-224, (2011).
- [30]. R. Karimzadeh, N. Mansour, "The effect of concentration on the thermo-optical properties of colloidal Ag nanoparticles", *Optics & Laser Technology*, 42, pp. 783-789, (2010).
- [31]. S. Yang, W. Cai, H. Zhang, X. Xu, and H. Zeng, "Size and Structure Control of Si Nanoparticles by Laser Ablation in Different Liquid Media and Further Centrifugation Classification", *J. Phys. Chem. C*, 113, pp. 19091-19095, (2009).
- [32]. G.X. Chen, M.H. Hong, B. Lan, Z.B. Wang, Y.F. Lu, T.C. Chong, "A convenient way to prepare magnetic colloids by direct Nd:YAG laser ablation", *Applied Surface Science*, 228, pp. 169-175, (2004).

- [33]. Z. Kanwal, M.A. Raza, S. Riaz, S. Manzoor, A. Tayyeb, I. Sajid, and S. Naseem, “Synthesis and characterization of silver nanoparticle-decorated cobalt nanocomposites (Co@AgNPs) and their density-dependent antibacterial activity”, *R. Soc. open sci.* 6: pp. 1821351-15, (2019).
- [34]. A. Zamkovskaya, E. Maksimova, and I. Nauhatsky, “Size–strain line-broadening analysis of the calcite-type borates ABO_3 ($A=Fe, In, Ga$), *IOP Conf. Series: Journal of Physics*, 1135, pp. 0120201-6, (2018).
- [35]. B K Mehta, M. Chhajlani, and B. D. Shrivastava, “Green synthesis of silver nanoparticles and their characterization by XRD”, *IOP Conf. Series: Journal of Physics*, 836, pp. 0120501-4 (2017).



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Saif Sultan MAALA
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	<input type="checkbox"/> T.C. <input checked="" type="checkbox"/> Diğer:

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Al-Mustansiriya University
Fakülte	College of Science
Bölümü	Department of Physics
Mezuniyet Yılı	2016

Yüksek Lisans	
Üniversite	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Fizik
Programı	Fizik
Mezuniyet Tarihi	2022

Makale ve Bildiriler	
Makale : Tevfik Raci Sertbakan , Emad K. Al-Shakarchi, Saif Sultan Mala, The Preparation of Nano Si by Chemical Reduction Method, <i>Journal of Modern Physics</i> , 13, (2022),81 – 88.	

Bu çalışma 06.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından FİZİK Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Tefik Raci SERTBAKAN
Danışman
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. Yusuf ERDOĞDU
Gazi Üniversitesi
Fen Fakültesi

Dr. Öğr. Üyesi Ganimet M. KIZILIRMAK
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi