

**ÇÖZELTİ PLAZMA SİSTEMİ İLE  
ALTIN NANOPARÇACIK SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilek KEÇECİ

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ÖZKAN

FİZİK ANABİLİM DALI

Ocak 2021

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÇÖZELTİ PLAZMA SİSTEMİ İLE**  
**ALTIN NANOPARÇACIK SENTEZİ**

**Dilek KEÇECİ**

**Danışman**

**Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ÖZKAN**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**Ocak 2021**

## TEZ ONAY SAYFASI

Dilek KEÇECİ tarafından hazırlanan “Çözelti Plazma Sistemi ile Altın Nanoparçacık(AuNp) Sentezi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 25/01/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik **Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ÖZKAN

**Başkan** : Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ÖZKAN  
Afyon Kocatepe Üniversitesi,  
Fen Edeb. Fak. Fizik Bölümü

**Üye** : Prof. Dr. Suat PAT  
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi,  
Fen Edeb. Fak. Fizik Bölümü

**Üye** : Dr. Öğr. Üyesi Bekir ORUNCAK  
Afyon Kocatepe Üniversitesi,  
Fen Edeb. Fak. Fizik Bölümü

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. İbrahim EROL

Enstitü Müdürü

## **BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI**

**Afyon Kocatepe Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;**

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

**11/01/2021**

**Dilek KEÇECİ**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ÇÖZELTİ PLAZMA SİSTEMİ İLE ALTIN NANOPARÇACIK SENTEZİ

Dilek KEÇECİ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

**Danışman:** Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ÖZKAN

Boyut olarak 100 nm'nin altındaki malzemeleri nano malzemeler olarak tanımlayabiliriz. Nano malzemeler elektronik, sağlık, çevre, enerji gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Nano malzemeler elektrik, termal, optik, mekanik ve manyetik özellikleri nedeni ile daha ekonomik, sağlam ve hafiftirler. Nano malzemeler içerisinde metalik nanoparçacık sentezi kullanım alanlarının genişliği açısından oldukça büyük bir öneme sahiptir. Bu doğrultuda çalışma kapsamında altın nanoparçacıkların özellikle elektronik ve sağlık alanında kullanımının çok olması nedeni ile altın nanoparçacık (AuNp) sentezi yapılması amaçlanmıştır.

Chloroauric asit ( $\text{HAuCl}_4$ ) çözeltisi kullanarak, son zamanlarda metalik nanoparçacık sentezi için yeni bir yöntem olana Çözelti Plazması Yöntemi (ÇPY) ile altın nanoparçacık (AuNp) sentezi yapılmıştır. Çalışma üç farklı derişim değerinde ve üç farklı voltaj değerinde tekrarlanmıştır. Bu parametreler doğrultusunda 10, 20 ve 30 dakika çalışma süreleri ile altın nanoparçacık elde edilmiştir. 3.4 mM stok olarak hazırlanan  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinden hazırlanan 100 ml 0.5, 1 ve 1.5 mM  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri ile farklı süre ve gerilim değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen AuNp ların boyutlarına çalışma süresinin, uygulama voltajının ve çözelti derişiminin etkileri incelenmiştir. AuNp ların boyut analizleri Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile incelenmiştir.

AuNp ların kristal yapısı X-ışını Difraktometresi (XRD) ile incelenmiş olup, çalışma esnasında belirli sürelerde çözelti içerisinde numuneler alınarak uygulama süresinin AuNp boyutuna etkisi ve çözelti sıvısının soğumasına etkisi araştırılmıştır.

**2021, x + 41 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Nanoteknoloji, Altın nanoparçacık, Çözelti plazma yöntemi.

## **ABSTRACT**

M.Sc. Thesis

### **SOLUTION PLASMA SYSTEM WITH GOLDEN NANOPARTIC SYNTHESIS**

Dilek KEÇECİ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physic

**Supervisor:** Asst. Prof. Mehmet ÖZKAN

We can define materials below 100 nm in size as nanomaterials. Nano materials are used in many fields such as electronics, health, environment and energy. Nano materials are more economical, durable and lighter due to their electrical, thermal, optical, mechanical and magnetic properties. Metallic nanoparticle synthesis among nanomaterials is of great importance in terms of the width of its usage areas. In this direction, it was aimed to synthesize gold nanoparticle (AuNP) within the scope of the study, due to the high use of gold nanoparticles, especially in electronics and healthcare. Using chloroauric acid ( $\text{HAuCl}_4$ ) solution, gold nanoparticle synthesis (AuNp) has been performed by Solution Plasma Method (SPM), which is a new method for metallic nanoparticle synthesis.

The study was repeated at three different concentrations and three different voltage values. In line with these parameters, gold nanoparticles were obtained with working times of 10, 20 and 30 minutes. Experiments at different time and voltage values were performed with 100 ml 0.5, 1 and 1.5 mM  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  solutions prepared from a 3.4 mM stock  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  solution.

The effects of working time, application voltage and solution concentration on the sizes of synthesized AuNp were investigated. Size analysis of AuNp s were examined by Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM).

The crystal structure of AuNPs were examined by X-ray Diffractometer (XRD), and the effect of the application time on the size of AuNP and the absorbance of the solution fluid was investigated by taking samples from the solution at certain times during the study.

**2021, x + 41 pages**

**Keywords:** Nanotechnology, Gold nanoparticle, Solution plasma method.



## TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel alışmaların ynlendirilmesi, sonuların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ÖZKAN'a, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca vizyonuyla her daim yolumu aydınlatan ilk ğretmenim, yaşam koum olan anneme ve maddi, manevi desteklerinden dolayı babama teşekkür ederim.

Dilek KEÇECİ  
AFYONKARAHİSAR 2021

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. NANOTEKNOLOJİ.....	2
2.1 Nanoparçacık Üretim Yöntemleri .....	3
2.1.1 Yukarıdan Aşağıya Yaklaşım .....	4
2.2.2 Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımı .....	5
3. ALTININ ÖZELLİKLERİ .....	12
3.1 Altın Nanoparçacık .....	13
3.2 Altın Nanoparçacık Sentezi.....	14
4. LİTERATÜR BİLGİLERİ .....	15
4.1 Plazma .....	15
4.2 Çözelti plazma yöntemi (ÇPY) .....	16
5. MATERYAL ve METOT .....	19
5.1 Deney Sistemi .....	19
5.1.1 0-4kV DC Puls Güç Kaynağı.....	19
5.1.2 Reaksiyon Kabı.....	20
5.1.3 Optik emisyon spektrofotometre (OES) .....	21
5.1.4 PH metre ve Termometre.....	22
5.2 H <sub>AuCl</sub> <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O Çözeltisinin Hazırlanması .....	23
5.3 H <sub>AuCl</sub> <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O Çözeltisi ile Altın Nanoparçacık Sentezi .....	23
6. TARTIŞMA ve SONUÇ .....	36
7. KAYNAKLAR.....	38

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

---

M	Molar
mM	Milimolar
nm	Nanometre

### Kısaltmalar

---

AuNP	Altın Nanoparçacık
CVD	Kimyasal Buhar Depolama
ÇPY	Çözelti Plazma Yöntemi
PHD	Fiziksel Buhar Biriktirme
MBE	Moleküler Işın Demeti

---

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Nanoparçacık üretim yöntemleri.....	3
Şekil 2.2 Mekanik aşındırma ile parçacıkların küçültülmesi.....	4
Şekil 2.3 Chemical Vapour Deposition (CVD) reaktörünün şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.4 Buharlaştırma yönteminin şematik gösterilişi.....	7
Şekil 2.5 Sıçratma sisteminin şematik görüntüsü. a)DC sıçratma, b)RF sıçratma.....	8
Şekil 2.6 Esas büyüme kaynakları, kapaklar, ışın akı detektörü ve yapının büyümesi boyunca görüntülenmesi için RHEED sistemini gösteren basit MBE odasının üstten görüntüsü.....	9
Şekil 2.7 Sol-jel teknolojisi ve bu teknolojiyle üretilebilecek malzemelerin gösterimi.	11
Şekil 2.8 Sol-jel yöntemi ile parçacık üretim aşamalarının şekilsel gösterimi.....	11
Şekil 3.1 Au nanoparçacıkların saçtığı ışığın rengi büyüklükleri ile değişmektedir.....	13
Şekil 3.2 Sitrat Stabilize AuNp sentezinin tepkime denklemi.....	14
Şekil 3.3 Tanecik boyutu ile değişen koloidal altın çözeltisi renkleri.....	14
Şekil 4.1 Maddenin dört temel fazı.....	15
Şekil 4.2 Doğal plazmalara örnek.....	16
Şekil 4.3 Çözelti içinde nanoparçacık oluşum mekanizması.....	17
Şekil 4.4 Çözelti plazması modeli.....	18
Şekil 5.1 Altın nanoparçacık sentezi için deney sisteminin şematik görüntüsü.....	19
Şekil 5.2 0-4 kV DC puls güç kaynağı.....	20
Şekil 5.3 Reaksiyon kabı ve elektrotların şemasal görünümü.....	21
Şekil 5.4 Deney esnasında reaksiyon kabının fotoğrafı.....	21
Şekil 5.5 Optik emisyon spektrofotometri cihazı. a)kullanım şekli b)cihaz görüntüsü .	22
Şekil 5.6 Deney esnasında kullanılan pH metre ve termometre cihazı.....	22
Şekil 5.7 Hazırlanmış H <sub>AuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O</sub> stok çözelti.....	23
Şekil 5.8 Çalışma esnasında çekilmiş reaksiyon düzeniğinin görüntüsü.....	24
Şekil 5.9 Deney sonunda bekletilen çözeltinin son durumu.....	24
Şekil 5.10 Deney başlamadan ve her bir on dakikada alınan numunelerin soğurma değerleri.....	26
Şekil 5.11 0.5 mM lık çözeltiden alınan numunelerin FESEM görüntüleri.....	27
Şekil 5.12 1 mM lık çözeltiden alınan numunelerin FESEM görüntüleri.....	28
Şekil 5.13 1.5 mM lık çözeltiden alınan numunelerin FESEM görüntüleri.....	29
Şekil 5.14 Plazmaya maruz bırakılmamış 0.5 mM çözeltinin EDX görüntüsü.....	30

<b>Şekil 5.15</b> Voltaj ayar düğmesi 2'de olan 0.5 mM çözeltinin EDX görüntüsü. ....	30
<b>Şekil 5.16</b> Voltaj ayar düğmesi 3'te olan 0.5mM çözeltinin EDX görüntüsü .....	30
<b>Şekil 5.17</b> Voltaj ayar düğmesi 4'te olan 0.5 mM çözeltinin EDX görüntüsü. ....	31
<b>Şekil 5.18</b> Voltaj ayar düğmesi 2'de olan 1 mM çözeltinin EDX görüntüsü. ....	31
<b>Şekil 5.19</b> Voltaj ayar düğmesi 3'de olan 1 mM çözeltinin EDX görüntüsü. ....	32
<b>Şekil 5.20</b> Voltaj ayar düğmesi 4'de olan 1 mM çözeltinin EDX görüntüsü. ....	32
<b>Şekil 5.21</b> Voltaj ayar düğmesi 2'de olan 1.5 mM çözeltinin EDX görüntüsü. ....	33
<b>Şekil 5.22</b> Voltaj ayar düğmesi 3'de olan 1.5 mM çözeltinin EDX görüntüsü. ....	33
<b>Şekil 5.23</b> Voltaj ayar düğmesi 4'de olan 1.5 mM çözeltinin EDX görüntüsü. ....	33
<b>Şekil 5.24</b> Altın nanoparçacıkların XRD analizi.....	34
<b>Şekil 5.25</b> 0.5 mM çözeltinin çalışma esnasında 10, 20 ve 30 dakikada alınan OES görüntüleri. ....	35

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Çizelge 4.1</b> Çözelti plazma sürecinde gerçekleşen reaksiyonlar .....	18
<b>Çizelge 5.1</b> Deney parametreleri. ....	23
<b>Çizelge 5.2</b> Deney parametreleri. ....	26
<b>Çizelge 5.3</b> 0.5 mM çözeltinin 30 dk süresinde voltaj ayar düğmesi 2,3,4 EDX görüntüsü. ....	31
<b>Çizelge 5.4</b> 1 mM çözeltinin 30 dk süresinde voltaj ayar düğmesi 2,3,4 EDX görüntüsü. ....	32
<b>Çizelge 5.5</b> 1.5 mM çözeltinin 30 dk süresinde voltaj ayar düğmesi 2,3,4 EDX görüntüsü. ....	34
<b>Çizelge 5.6</b> Çalışma esnasında ölçülen PH ve sıcaklık değerleri.....	35

## 1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, 1 ile 100 nanometre boyutlardaki maddelerin kontrol edilmesi ve maddeyi oluşturan atomların diziliminde elde edilmesini istediğimiz özelliklere göre değiştirerek işlevsel hale getirilmesine yarayan bilim dalıdır. Buna örnek olarak aynı karbon sayısına sahip, fakat atom dizilimlerinden dolayı farklı maddeler olan elmas ve kömürü verebiliriz. Nanoteknoloji ulaşım, savunma, uzay sanayi, elektronik, malzeme, enerji ve tıp gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Nanoparçacık üretiminde aşağıdan yukarıya yaklaşım ya da yukarıdan aşağıya yaklaşım yöntemleri ile indirgeyici ajanlar kullanarak elde edebiliriz. Buna ilaveten nanoparçacık elde edeceğimiz bir diğer yöntem ise Çözelti Plazması Yöntemi (ÇPY)'dir. ÇPY, sulu çözeltide içerisinde oluşturulan elektriksel deşarj ile nanopartikül elde edilmektedir.

Nanoparçacıklarda mikro seviyeden nano seviyeye geçildiğinde optik, elektriksel, fiziksel ve renk gibi birçok özelliklerinde değişim görülmektedir. Örneğin; Altın gibi normal ölçeklerde kimyasal olarak inert olan bir madde, nano-ölçekte potansiyel kimyasal katalizör işlevi görebilir. 20 nm'lik bir altın nanoparçacığı kırmızı renkteyken, (Zhao Y vd. 2008, Luther W 2004). gümüş nanoparçacığın rengi sarımsı, gri, platin ve palladyum nanoparçacıklarının ise siyahtır.

Altın, eskiden çiçek hastalığı, kızamık gibi hastalıklarda tedavi için kullanılırdı. Zamanımızda ise altın nanoparçacıkları, kanser tedavisi ve görüntülenmesiyle ilgili araştırmalar devam etmektedir. AuNP, kolay sentezi, optik özellikleri gibi birçok kendine ait karakteristik fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir.

Bu çalışmada çözelti plazması yöntemi kullanılarak altın nanoparçacık sentezi gerçekleştirilmiştir. Altın nanoparçacık sentezi sırasında çözelti konsantrasyonunun, uygulanan geriliminin ve uygulama süresinin, sentezlenen altın parçacıkların boyutuna ve verime olan etkisi taramalı elektron mikroskobu (FESEM), X ışınları kırınımı (XRD) ve UV görünür spektrometresiyle karakterize edilmiştir.

## 2. NANOTEKNOLOJİ

Nanoteknoloji, ilk olarak 1959 yılından Nobel ödül sahibi fizikçi Richard Feynman'ın "Aşağıda herkese yetecek kadar yer var" (there is a plenty of room at the bottom) adlı konuşmasında; atomların ve moleküllerin, molekül boyutta yeni malzeme ve cihazların üretilmesi ile kontrol edilebileceğini vurgulamasıyla hayatımıza girmiştir. (Feynman R P 1960, Binnig G vd. 1982)

Nano kelimesi Yunancada cüce anlamına gelmektedir. Nano ile tanımlanan ifade herhangi bir ölçünün milyarda birini göstermektedir. Metrenin milyarda birine "nanometre" denilmektedir. Nano sembolü "n" ile gösterilir. (1nm = 10<sup>-9</sup>)

Nanometre yan yana konulmuş 6 karbon atomunun veya 10 su atomunun eni kadardır. (<http://nanoteknolojinedir.com>)

Nanoteknoloji kelimesi ilk olarak Tokyo Bilim Üniversitesi'nden Norio Taniguchi'nin 1974 de yayınladığı makalesindeki tanımı; Nanoteknoloji malzemelerin atom-atom ya da molekül-molekül işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi, bozulması olarak ifade etmiştir. Atom ve moleküllerin incelenmesinde kullanılan "Taramalı Tünelleme Mikroskobu" ve "Atomik Kuvvet Mikroskobu" bulunmasıyla nanoteknoloji hızla gelişmiştir.

Nanoteknolojinin bu kadar önemli ve heyecan verici olmasının nedeni atom ve molekül düzeyinde gelişmiş kimyasal, fiziksel ve biyolojik olarak istenilen özelliklerde yapılar elde edilmesidir. Örneğin elmas ve kömür aynı karbon sayısına sahiptir ancak moleküller yapısının farklılığından farklı element oluşturmaktadır. Nanoteknoloji, tıp ve sağlık, uzay ve havacılık, bilgisayar teknolojisinde, tarım, enerji, savunma, tekstil gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Goddard W A vd. 2002)

Altın elementi makroskobik boyutta sarı renkte gözükürken, nano boyutlarda kırmızı ve mavi renkte görülebilmektedir. Altın normalde hiç reaksiyona girmezken, nano boyutta çok aktif bir elementtir. Silikon makro seviyede yalıtkan iken nano seviyede iletkenidir.



Buna benzer birçok malzemenin makro ve nano boyutta birçok fiziksel ve kimyasal özelliği farklılık göstermektedir (Akyüz A Ö vd. 2017) Altın nanopartiküller olağanüstü verimlilikle ışığı soğurur ve saçar. Altın nanoparçacıklar en kararlı metal nanoparçacıklardan biridir. AuNp altının sudaki çözeltisinde mikrometreden daha küçük boyutlu parçacıkların askıda kalmasıyla meydana gelmektedir. (Akyüz A Ö vd. 2016) Nanoparçacık sentezinde ise sulu çözelti içinde oluşturulan elektriksel deşarj ile nanoparçacık üretimi mümkündür. Bu yöntemin adı “Çözelti Plazma Yöntemi (ÇPY) olarak isimlendirilmiştir. (Takai 2008)

## 2.1 Nanoparçacık Üretim Yöntemleri

Nano malzemenin üretiminde; yukarıdan-aşağıya (top down) ve aşağıdan-yukarıya (bottom up) olmak üzere iki yöntem mevcuttur (Yazıcı E 2009)

Yukarıdan-aşağıya yönteminde, malzeme bütün olarak ele alarak fiziksel veya kimyasal işlemler sonucu nano boyut denilen çok küçük parçalara ayrılmasıdır. Bu yaklaşımda kimyasal aşındırma teknikleriyle son derece kusursuz yüzey şekillendirmeye, mikroskobik boyutlar nanometre ölçeğine indirilir.

Aşağıdan-yukarıya yönteminde, malzeme atomların ve moleküllerin kimyasal reaksiyonlar sonucu partiküllerin büyümesi sonucu elde edilir. Nano parçacık üretim yöntemleri şematik olarak Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Nanoparçacık üretim yöntemleri.

### 2.1.1 Yukarıdan Aşağıya Yaklaşım

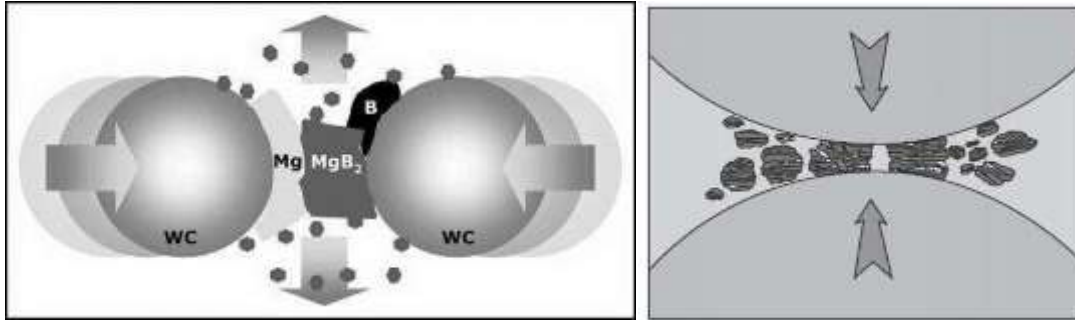
Yukarıdan aşağıya yaklaşımda, hacimsel yönden büyük olan yapıları nano yapılara dönüştürmek için; yüksek enerjili bilyeli öğütme, mekanik ve kimyasal işlemler, dağlama, elektriksel deşarj, kimyasal ısı ve doğal yöntemlerdir (Koch C C 2003).

Bu yöntemle hacim olarak büyük olan malzemeye gerekli kimyasal veya mekaniksel işlemlerden geçirilerek istenilen yapıda nanoparçacığa dönüştürülür. Kullanılan bu yöntemle yüksek seviyede enerji tüketimi gereklidir Yukarıdan aşağı yöntemle, nano elektronik alanı, optik alanı, mekanik ya da plazma işlemiyle son derece hassas yüzey şekillendirme gerçekleştirebilmektedir.

### Mekanik Aşındırma

Mekanik öğütücülerle boyut küçültme işleminin temelinde numuneye, öğütücü ortam ve numune arasındaki çarpışmalar sonucu enerji uygulamasına dayanır.

Şekil 2.2’de öğütücü işlemler gösterilmiştir (Claudio L D C Ve Brian S M 2002).



Şekil 2.2 Mekanik aşındırma ile parçacıkların küçültülmesi.

Mekanik aşındırma yönteminde malzeme çarpışan iki bilye arasına konulur, bilyeler hareket ettikçe öğütücü görevi görerek malzemeyi sıkıştırıp parçalara ayırır, bu süreçte ortaya yoğun toz bulutu çıkmaktadır.

Bu yöntemde ilk önce ince ve düzensiz parçacıklar oluşur. Bilyeler hareket ettikçe parçacıklarda oluşan deformasyon artarak oluşan bu toz bulutu ve parçacıklardan nano malzeme elde edilir. Bilyeleri ileri- geri hareketini sağlarsak 20 nm’den küçük homojen

parçacıklar elde edilebilmektedir. Alaşım, yarı kristal fazlar ve alaşım olmayan fazların elde edilmesi yöntemidir (Koch C C 2003, Claudio L D C Ve Brian S M 2002).

### **2.2.2 Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımı**

Aşağıdan yukarı üretim yöntemi daha çok organik malzemelerde görülmektedir. Biyoloji ve kimya alanında tercih edilir. Aşağıdan yukarı üretim yönteminde maddenin içindeki faz hali önemlidir. Nano moleküllerin atomlardan oluşması kimyasal bir işlemdir (Koch C C 2003, Vandana S P 2005). Ve bu işlem nano kimyaya dayanmaktadır (Rietman E A 2001, Sarıtaş S vd. 2007).

Nano yapıdaki katmanlar ya da kümeleri oluşturmak üzere gaz veya sıvı fazda ya da vakumda uygulanabilecek, kendiliğinden düzenlenmeye dayalı çok sayıda teknik geliştirilmiştir. Ana yöntemlerden bazıları Kendiliğinden-Düzenlenmiş Tekli-Katmanlar (KDTK), Yaş Kimyasal Sentez ve Gaz Fazda ya da Vakumda Biriktirme teknikleridir (Menceloğlu Y Z vd. 2008).

Bu genel tekniklerin alt başlıkları ise sol-jel, kimyasal buhar depolama, plazma ya da alev sentezi, lazer piroliz, atomik ya da moleküler yoğunlaşma olarak ifade edilmektedir (Kumar V 2007).

### **Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (Chemical Vapour Deposition- CVD)**

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, genel olarak gaz fazından katı faza geçerek nano parçacık üretim tekniklerinden biridir. Bu yöntem genellikle ince film kaplamalarında kullanılmaktadır.

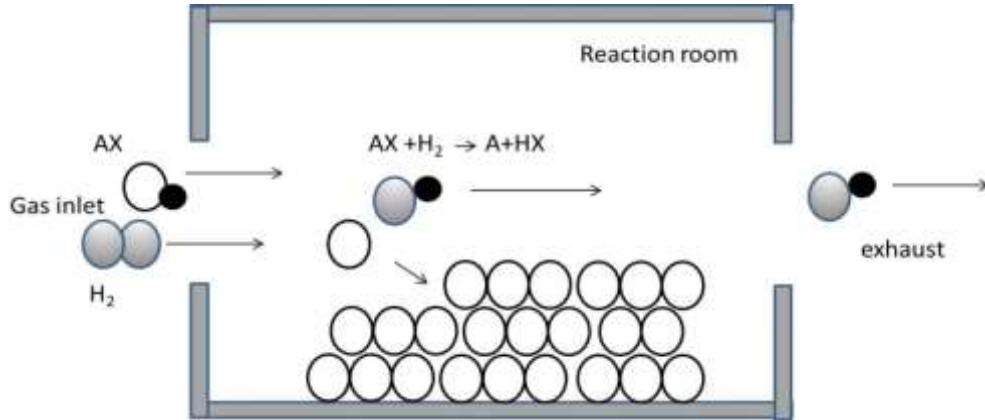
Başlangıçta reaktan gazlar, taşıyıcı gazlar ve inert gazların karışımı belli akış hızlarında reaksiyonun meydana geleceği vakum odalarına gönderilir. Bu yöntemde kullanılan inert gaz, kimyasal reaksiyona girmeyen atıl gazdır. Reaksiyon sırasında havadaki oksijenden ve nemden oluşan oksidasyon ve hidroliz olayını engellemeye yardımcıdır.

Doğada bol miktarda bulunması ve düşük maliyetli olmasından dolayı saflaştırılmış azot ve argon gazı en yaygın kullanılan inert gazlardır. Taşıyıcı gazlar, buharlaşmış maddeleri taşımak için kullanılır.

Reaktan gazlar ise reaksiyondan ürün üretmeye yarayan bileşiklerdir. Reaksiyona girecek olan gazlar alttaşlar üzerine hareket ederler ve reaktan gazlar bu yüzeyde soğurulurlar. Böylece ince bir film oluşur. Reaksiyona girmeyen ürünler ise vakum odasından uzaklaştırılır.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin avantajı saf malzeme üretimi, gaz akış hızı, basınç, sıcaklık ve biriktirme süreleri gibi nicelikleri değiştirerek istenilen nanometrik boyutta malzeme üretimi gerçekleştirilebilmesidir.

Dezavantajları ise, zehirli, yanıcı ve patlayıcı gazların kullanımından dolayı ortaya çıkacak güvenlik sorunu, yüksek sıcaklığa dayanamayan altlıklardır. CVD reaktörü Şekil 2.3'te şematik olarak görülmektedir. CVD çeşitleri, atmosferik basınçta, düşük basınçta, plazma destekli, lazer destekli olarak ayrılır (Tarımcı ve Sarı 2006).



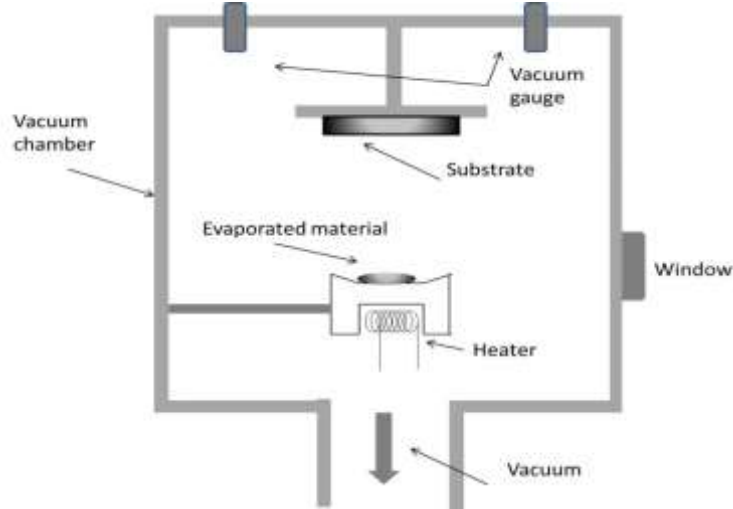
**Şekil 2.3** Chemical Vapour Deposition (CVD) reaktörünün şematik gösterimi.

## Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapour Deposition -PVD)

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi, vakumlanmış bir ortamda ısıtıcı sayesinde buharlaştırılan kaplayıcı malzemenin alttaş üzerinde ince bir film oluşturması ya da katı haldeki malzemenin yüksek enerjili iyonlaştırılmış ve reaktif gazlarla plazma haline getirilerek, kontrollü olarak, kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılması, işlemi olarak özetlenebilir. PVD, buharlaştırma ve saçtırma (sputter) olarak iki çeşittir.

### Buharlaştırma

Malzeme vakum ortamı içerisinde buharlaşması gereken sıcaklığa kadar ısıtılır, buharlaşması sağlanan malzeme daha soğuk olan alttaşlar üzerine taşınarak yoğunlaşarak nanoboyutta depolanması sağlanır.



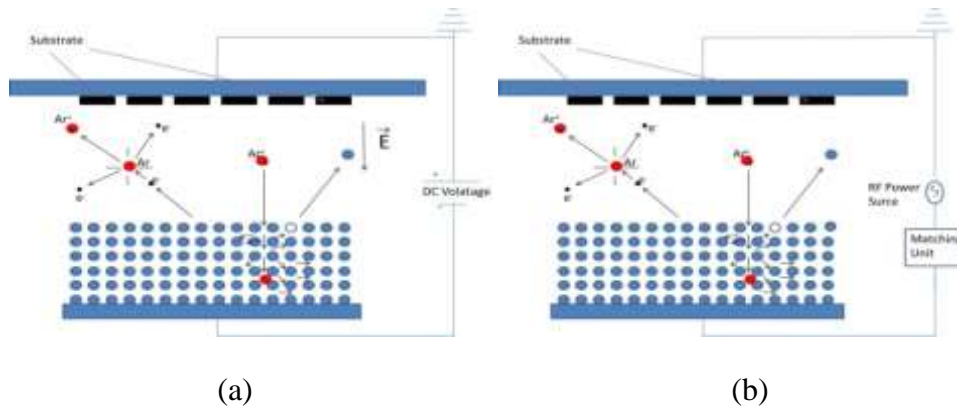
Şekil 2.4 Buharlaştırma yönteminin şematik gösterilişi.

### Sıçratma (Sputter)

Sıçratma yöntemi, vakumlanmış ortama tepkimeye girmeyen inert bir gaz gönderilir. Genellikle kullanılan gaz Argon (Ar)'dur. Ar gazı vakumlu ortamda, yüksek elektrik

altında hızlandırılmış elektronlarla çarpışması sonucu iyonlaşır. İyonlaşan Ar gazı katoda doğru hareket ederek hedef metalden elektron koparır.

Bu çarpışma sonucu kinetik enerji kazanan atomlar anodun önüne yerleştirilen alttaş üzerine biriktirilir. Sıçratmada hedef malzeme iletken ise, doğru akım (direkt current-DC) , hedef malzeme yalıtkan ise, radyo frekans (radio frequency- RF) kullanılır.



**Şekil 2.5** Sıçratma sisteminin şematik görüntüsü. a)DC sıçratma, b)RF sıçratma

Fiziksel buhar biriktirme yönteminin avantajı daha düşük sıcaklıkta kaplama yapılabilmesidir.

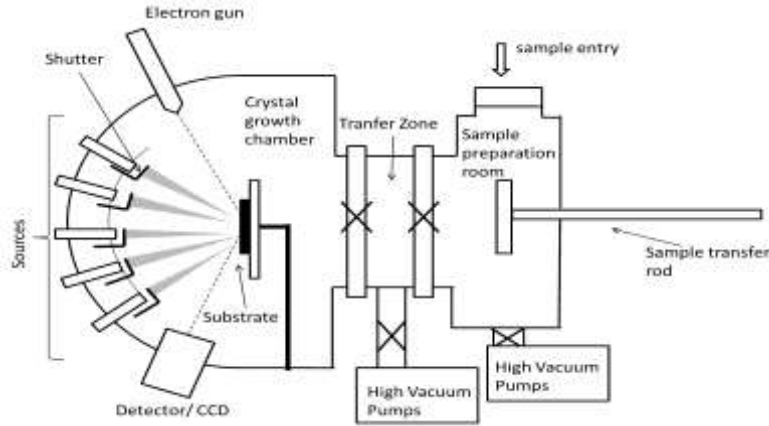
### **Moleküler Işın Demeti (Molecular Beam Epitaxi - MBE)**

İnce bir alt katman üzerine yarı iletken tek kristal tabaların büyütülmesi yöntemine “epitaksi” denilmektedir. Tabaka ve alttaş aynı alaşımdan oluşuyorsa homoepitaksi, alttaş üzerine farklı alaşım ile büyütme gerçekleşiyorsa “heteroepitaksi” denilmektedir. Yüksek vakum ortamında kristal büyütme tekniği olarak adlandırılan moleküler ışın demetinde sistem giriş, hazırlık ve büyütme odası olarak 3 ana vakum odasından oluşmaktadır.

MBE de düşük basınç, yüksek vakum altında taban numune ısıtılmaktadır. Hücrelerin içerisinde kaynak malzemeler bulunmaktadır. Hücreler belli bir sıcaklıkta tutularak

efüzyona uğrarlar. Atom demetleri her bir hücre içerisinde kapaklar tarafından kontrol edilerek çıkmaktadır. Üretmek istediğimiz malzemeyi bu şekilde büyütebiliriz.

RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction, Yansıma Yüksek Enerjili Elektron Kırınımı) şiddet salınımları, MBE deki büyütme oranlarının hassas, hızlı direkt ölçümlerinde kullanılmaktadır.



**Şekil 2.6** Esas büyüme kaynakları, kapaklar, ışın akı detektörü ve yapının büyümesi boyunca görüntülenmesi için RHEED sistemini gösteren basit MBE odasının üstten görüntüsü.

### Sol - Jel Yöntemi

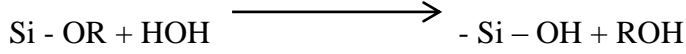
Sol-Jel yöntemi, katı maddenin sıvı içerisinde çözünmeden kalan kısmı “sol” fazdan, sıvı içinde gözenekli yapıların ağ oluşturarak katı form “jel” faza dönüşümüdür.

Sol- Jel, etanol, su bazlı asidik veya bazik çözelti içerisinde sülfat gibi metal oksit ön başlatıcıların hidrolizi ve kondenzasyonu (iki molekülün içerisinde bulunan küçük su molekülünü dışarı atarak kendi aralarında birleşmesi olayı) yöntemiyle elde edilir.

Çözünebilen ön başlatıcılar metal alkoksitler ya da metal tuzlarıdır. Alkoksitler  $M(OR)_n$  formülüyle ifade edilir. Burada M, kaplanacak metal malzemeyi R,  $CH_3$  (Metil)  $C_2H_5$  (Etil) vb. alkil grubunu, n metalin değerine göre değişen değeri ifade eder.

Metal alkoksitler, elektronegatif özellikleri sayesinde yüksek reaktivlik gösterir. OR'deki alkil grupları değiştirerek elde edeceğimiz nanoparçacığın fiziksel özelliklerinde değişiklik sağlanabilir.

Hidroliz sırasında sudaki OH<sup>-</sup> iyonu ile alkositteki OR- iyonu yer değiştirir.



Polimerizasyon aşamasında hidroliz olmuş Si-OH molekülleri su kondenzasyonu (suyun açığa çıkması) ve alkol kondenzasyonu (alkolün açığa çıkması) reaksiyonları sonucunda Si-O-Si bağlarını oluşturur. Bu aşama sol fazdan jelle faza geçiş aşamasıdır.

Jelleşme, kolloidal taneciklerin (gerçek çözelti ile heterojen karışımlar arasında yer alan ara karışım) ve tüm çözelti hacmini kapsayan büyüyen polimer ağlarının bir araya gelmesiyle meydana gelir.

Yaşlanma işlemi, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının jeli oluşturmasından sonra meydana gelir. Yaşlanma süreci, ıslak bir jelin uzun süre saklanarak içerisinde bulunan kimyasalların kendi içerisinde gerçekleştirdiği reaksiyonlarla kararlı yapıya gelmesidir. Yaşlandırmadan sonra kurutma işlemi gelmektedir.

Kurutma işleminin yöntemine göre xerogel ve aerogel olarak farklı ürünler ortaya çıkar. Ortam sıcaklığında ve atmosferik basınç altında çözücü olan alkol ve suyun giderilmesiyle jel büzülerek gözenekli jel adı verilen xerogel, düşük yoğunluklu süper kritik kurutma yöntemiyle ise aerogel oluşur.

Sinterleme sol-jel 'in en son adımıdır. Jelleşen madde, malzeme grubuna göre belirli sıcaklıkta ısıtılarak malzemedeki oluşan tanecikler arası boşlukların azaltılması sağlanır.

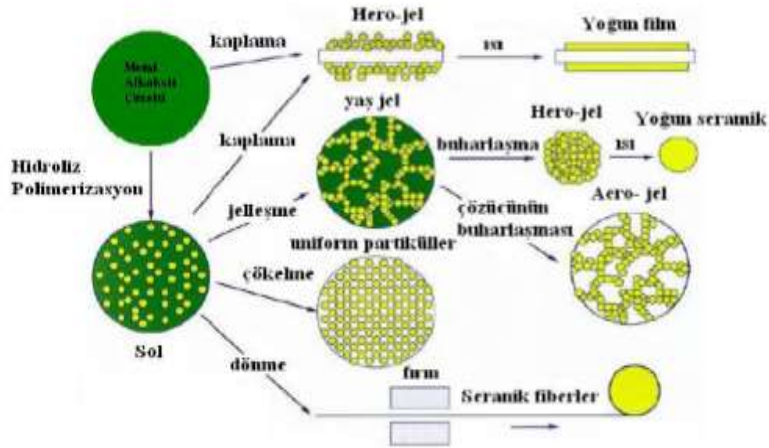
Sol-Jel yönteminin avantajları, oda sıcaklığına yakın düşük sıcaklıklarda üretilmesidir. Böylece malzemenin karakteristik özellikleri bozulmadan saf, homojen nano parçacık elde edilmektedir. Cam üzerine ince kaplamalara olanak sağlar.

Dezavantajları ise, süreç zaman alıcı olduğu için büyük ölçekli üretim yapılamaz. Başlangıç malzemeleri pahalı ve neme duyarlıdır.



Sol- Jel, daldırma ile kaplama, döndürme ile kaplama ve püskürtme ile kaplama olmak üzere 3 farklı kaplama tekniği mevcuttur.

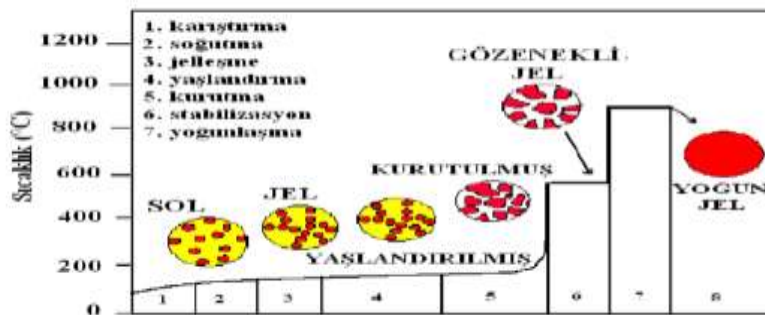
Sol-jel yöntemiyle bu malzemelerin üretiminin şematik gösterimi Şekil 2.7’de görülmektedir.



Şekil 2.7 Sol-jel teknolojisi ve bu teknolojiyle üretilen malzemelerin gösterimi.

Şekilde görülen sol, sıvı faz içinde askıda duran birkaç yüz nanometre çapındaki katı parçacıklardan oluşur. Daha sonra bu katı parçacıklar, katı makro moleküllerin içine daldırıldığı sıvı fazda (çözücü) yeni faz (jel) olarak yoğunlaşır. Oluşan jelin düşük sıcaklık (20-100 °C) işlemine tabi tutularak kurutulması ile porlu katı matris (herojel) yapıları oluşur.

Sol-jel yöntemi kullanılarak parçacık üretim aşamaları Şekil 2.8’de verilmiştir. Bu aşamalar karıştırma, soğutma, jelleşme, yaşlandırma, kurutma, stabilizasyon ve son olarak yoğunlaşmadır.



Şekil 2.8 Sol-jel yöntemi ile parçacık üretim aşamalarının şekilsel gösterimi.

### 3. ALTININ ÖZELLİKLERİ

Altın Latince'de parlamak anlamına gelen kimyasal simgesi Au olan, sarı renkte bir elementtir. Elektriği ve ısıyı iyi iletir. Kolaylıkla tepkimeye girmeyen çok kararlı bir element olduğundan sudan ve havadan etkilenmez. Bundan dolayı kararmaz ve paslanmaz. Yumuşak olduğundan kolayca dövülüp biçimlendirilebilmektedir.

Çeşitli uygulamalarda kullanılan oldukça az sayıdaki altın bileşikleri arasında en önemlileri altın (I) klorür ( $AuCl$ ), altın (III) klorür ya da altın triklorür ( $AuCl_3$ ) ve kloroaurik asittir ( $HAuCl_4$ ).

$AuCl_3$  su, alkol ve eterde çözünür, fotoğrafçılıkta ve kaplamada kullanılır. Kloroaurik asit, kimyasal formülü  $HAuCl$ 'ye sahip inorganik bir bileşiktir. Hem trihidrat hem de tetrahidrat bilinmektedir. Turuncu-sarı bir katı olan kloroaurik asitin saflaştırılmasında ara maddedir. Katı kloroaurik asit sadece suda değil alkoller, esterler, eterler ve ketonlar gibi birçok oksijen içeren çözücüde de çözünür.

Altın yoğun bir element olduğu için X ışınlarını geçirmemektedir. Işın tedavisi için hedeflenmiş alana ve daha duyarlı radyasyon dozuna olanak sağlar. Kanseri ilaçlarında, altın partiküllerine tutunarak vücutta bulunan tümörleri hedef alarak tutunur, böylece sağlıklı hücreler ölmemiş olur. Altın ve bileşikleri yanmayı ve tahrişi önleyen özellikleri sayesinde eklem iltihabı tedavisinde romatolojistler tarafından tercih edilmektedir.

Kolloidal altın, sıvı örnekteki kimyasal maddenin tespiti (rapid) için kullanılmaktadır. Bu testler gebelik testi, tüp bebek testi, tümör varlığı, alerji testi rapid testlerdir. Birçok cerrah, x-ray ışını altında en iyi görülebildiği için altın kaplı stentleri tercih etmektedirler. Altın, bakteri üremesine karşı yüksek direnç gösterdiği için, kulak içi gibi enfeksiyon riski olan yerlerde, implantlarda kullanılacak madde olarak seçilir.

Altın elektronikte transistörler ve entegre devreler gibi yarı iletken elemanların iç yapımındaki bağlantılarda, ince altın tel ve şeritler olarak kullanılmasıdır. Altının elektronik baskılı devrelerde kullanılmasının nedenleri; bozulmaya karşı dayanıklılığı, yüksek elektrik iletkenliği, çevresine bağlanma kolaylığıdır. Güvenli bağlantılara ihtiyaç oldukça altın gereklidir. Bilgisayarlarda da altın uçlu konektörler (elektronik devre bağlayıcıları) kullanılır (<https://tr.wikipedia.org/wiki/Alt%C4%B1n>)

### 3.1 Altın Nanoparçacık

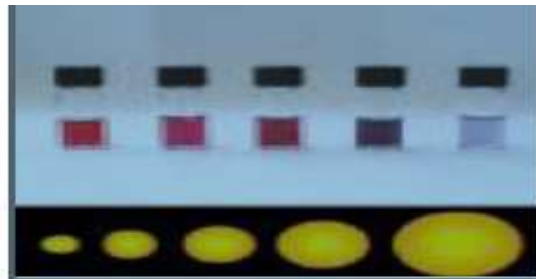
Altın nanoparçacıklar (AuNp) farklı boyut ve renklerde bulunabilmektedir. AuNp saçtığı ışığın rengi büyüklüklerine göre değişmektedir.

Örneğin; 100 nm'den daha küçük tanecik boyutuna sahip AuNp lar kırmızı renk ve tonlarını yansıtırken, 100 nm ve üzerinde kalan çözeltiler AuNp boyutu nedeniyle farklı renklerde görünmektedir. Bunun sebebi AuNp'nın yüzey elektronlarının toplu titreşimine bağlıdır. (Ingram vd. 1997, Daniel vd. 2004). AuNp üzerine gelen ışın rezonans dalga boyu tarafından tutularak yüzeyde bulunan elektronların titreşimine neden olmaktadır.

Yaklaşık 13 nm çapındaki AuNp'lar yeşil ışığı tutarlar ve bu da görünen ışık spektrumunda yaklaşık 520 nm'de yüzey plazmon bandına karşılık gelir, böylece Au nanoparçacıklar kırmızı renkte görünürler (Zhao vd. 2008).

Küçük Au nanoparçacıklarda yüzey elektronları gelen ışıkla dipol moda titreşirler. Nanoparçacıkların boyutları arttıkça, gelen ışık nanoparçacıkları homojen olarak polarize edemez. Bu durum yüzey plazmon bandının kırmızıya kaymasına ve genişlemesine sebep olur (Daniel ve Astruc 2004).

Metalik nanoparçacıklar serbest elektronlar sayesinde daha iyi optik özelliklere sahiptir. (Hayat 1989, Javois 1999, Foss ve Feldheim 2001).Görünür ışık bölgesinde güçlü bir soğurma bandı oluşur ve gelen ışığın elektronlarının toplu titreşimine sebep olur. Bu olay yüzey plazmon rezonansı olarak bilinmektedir. (Lee 2007).



Şekil 3.1 Au nanoparçacıkların saçtığı ışığın rengi büyüklükleri ile değişmektedir.

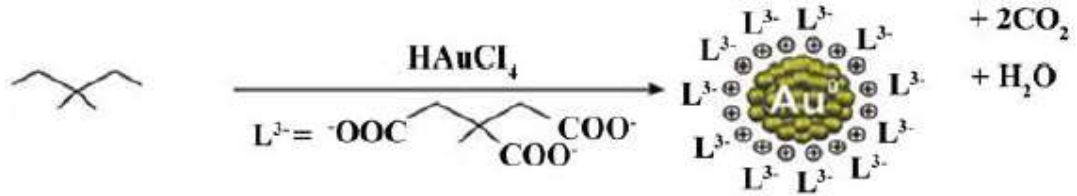
### 3.2 Altın Nanoparçacık Sentezi

Altın nanoparçacık üretimini, aşağıdan-yukarı ve yukarıdan-aşağıya nanoparçacık yöntemlerinden başka, kimyasal olarak indirgeyici kullanarak da elde edilebilmektedir. İndirgenme, bir atomun elektronu almasını sağlayan kimyasal bir tepkimedir. Hidrojen, karbon, metan, etan vs. maddeler iyi indirgenler, yani kolay elektron veren maddelerdir.

Altın nanoparçacık üretim sentezinde ilk yöntem 1951 yılında Turkevich ve ark. tarafından geliştirilmiştir. Hidrojen tetrakloroaurat (III)(HClAu<sub>4</sub>) çözeltisinde genellikle kullanılan indirgeyici sitrat bileşiğidir. Farklı indirgeyiciler kullanılarak 2 nm ile 150 nm arasında nanoparçacık elde edilebilmektedir.

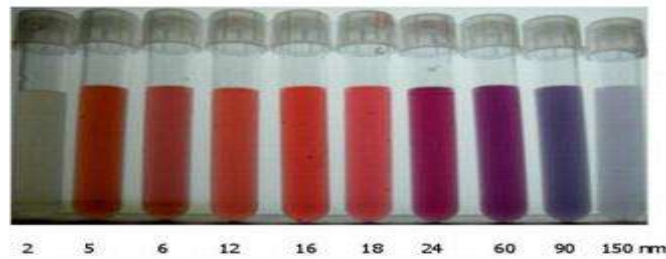
Turkevich'in kullandığı strateji de altın nanopartiküller H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> bileşiğinin kaynar su içerisinde sodyum sitrat ile indirgenmesiyle hazırlanmaktadır (Lu F Doane 2012).

Altın-Sitrat oranını ayarlayarak üretilen nanoparçacığın boyutunu ayarlanabilmektedir. Tepkimeye daha az sodyum sitrat bileşiği katılırsa daha büyük boyutlar elde edilebilmektedir (Tan G vd. 2017)



Şekil 3.2 Sitrat Stabilize AuNp sentezinin tepkime denklemi.

Araştırmalara göre diğer bir altın nanoparçacık sentezi ise, 1857 yılında Faraday'ın iki fazlı sistemiyle elde edilmesidir. Bu yöntem, sulu altın tuzu karbon disülfid içeren kimyasal bileşik içinde fosfor buharı ile indirgenmesidir.



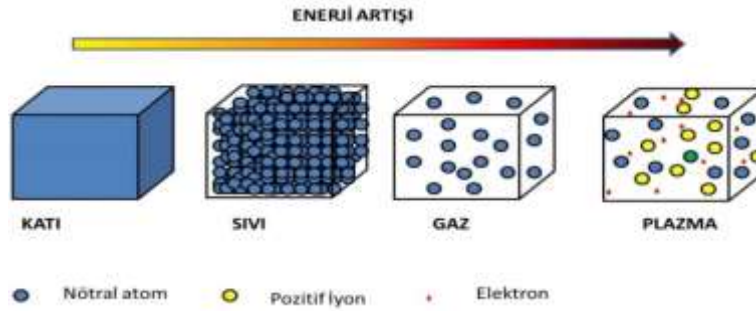
Şekil 3.3 Tanecik boyutu ile değişen kolloidal altın çözeltisi renkleri.

## 4. LİTERATÜR BİLGİLERİ

### 4.1 Plazma

Doğada maddelerin temel olarak katı, sıvı ve gaz fazında olduğu düşünülürdü. Ancak 1929 yılında Amerikalı kimyacı Irving Langmuir'un düşük basınç altında laboratuvar ortamında oluşturulan elektriksel deşarj sonucu oluşan yüklü parçacık bulutunu tanımlamaya çalışırken ilk kez plazma kavramını kullanmıştır. Bu andan itibaren de doğada maddeleri katı, gaz ve sıvı fazın yanında dördüncü faz olan plazma fazı eklenmiştir.

Plazma temel olarak toplamda nötr bir yük dağılımına sahip olan rastgele yönlere hareket halinde olan yüklü parçacıkların oluşturduğu bir gaz bulutu olarak düşünülebilir. Katı bir maddeye verilen enerji sayesinde maddeyi önce sıvı daha sonra gaz fazına dönüştürebiliriz. Maddeye verdiğimiz bu enerjiyi daha da fazlalaştırırsak en son plazma fazına ulaşırız. Bu sıralama şekil 4.1'de şematik olarak verilmiştir. Plazma laboratuvar şartlarında oluşturulduğu gibi doğal plazmalarda mevcuttur



Şekil 4.1 Maddenin dört temel fazı.

Laboratuvar ortamında bir gaz içerisinde elektrik akımı geçirerek, yüksek güçte radyo dalgası ya da mikro elektromanyetik dalgalarla indükleyerek plazma elde edilebilir.

Plazma teknolojisinde birçok alanda kullanılmaktadır. Optoelektronik aygıtlar, fotovoltaik piller, ince film üretimi, yüzey işleme, kimya sektörü ve tıp alanında birçok uygulamaya sahiptir.



Şekil 4.2 Doğal plazmalara örnek.

Plazmanın teknolojisinde kullanım alanları genelde iki binli yıllara kadar vakum altında çalışan sistemler şeklinde karşımıza çıkmıştır. Halen bu teknoloji oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yaşadığımız yüzyılın başlarında atmosferik plazma kaynakları da teknolojisinde uygulama alanlarına sahip olmuştur.

Özellikle sağlık ve gıda sektöründe sterilizasyon amaçlı atmosferik basınç plazma sistemleri kullanılmaya başlanmıştır. 2008 yılında ilk kez Takai ve arkadaşlarının bir çalışması olarak sıvı içerisinde bir atmosferik plazma sistemi olan çözelti plazma sistemi kullanılmaya başlanmıştır.

#### 4.2 Çözelti plazma yöntemi (ÇPY)

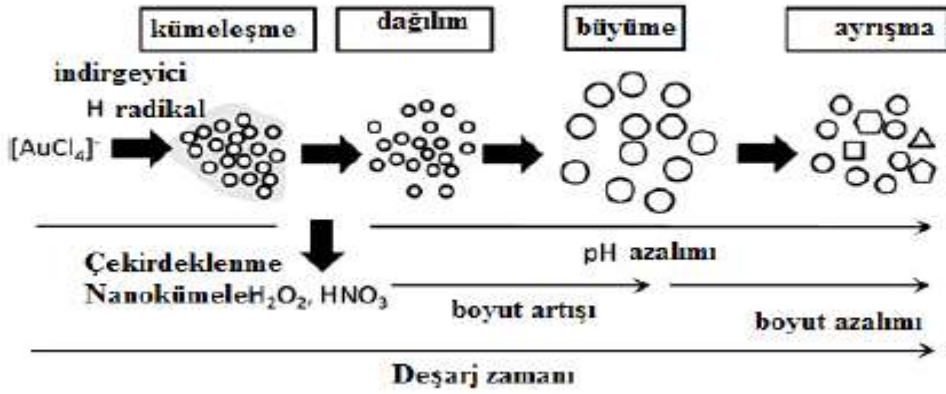
Plazma yöntemleri olarak katı-fazı, sıvı-fazı ve gaz-fazı bulunmaktadır. Sıvı faz plazma atmosferik basınç altında çözelti içerisinde oluşturulan deşarjla elde edilen yöntemdir. Sıvı faz plazma da moleküler yoğunluk, gaz fazına kıyasla daha yüksek olduğu için düşük sıcaklıklarda daha yüksek reaksiyon beklenmektedir. (Saito vd. 2015).

Çözelti plazma çalışmaları düşük basınç plazma yöntemine göre daha avantajlı yöntemdir. Bu nedenle endüstriyel alanın gelişimi için çözelti plazma sistemi önem

kazanmıştır. Sulu çözeltilerde deşarjla oluşan nanoparçacık sentezinde, başlangıçta  $\text{AuCl}_4$  indirgenerek nanoparçacıklar deşarj esnasında eş zamanlı sentezlenir. Bu süreçte nanopartikül oluşumunda çekirdek reaksiyonu sürekli devam eder. Oluşan nanopartiküller 1nm'den küçük nanokümelerin birleşiminden meydana gelmektedir.

Deşarj zamanı artıkça çözeltinin pH değeri azalır ve nanoparçacıklar çözülmüş, boyutları küçülmüştür. Böylece  $\text{AuCl}_4$  iyonunun indirgenme hızı azalmıştır.  $\text{AuCl}_4$  iyonundan türeyen çözülmüş anizotropik (yöne bağlı atomik düzen) altın nanoparçacıklar düşük hızda büyürken küresel nanoparçacıklar ayrılmaya devam eder.

(Şekil 4.3)



Şekil 4.3 Çözelti içinde nanoparçacık oluşum mekanizması.

Çözelti plazma yönteminde ise herhangi bir indirgeciye gerek yoktur. Çözelti plazma yöntemi kullanarak herhangi indirgeyici ajan ilave etmeden hidrojen radikalleri ve altın iyonlarının indirgenmesiyle parçacık sentezi, hızlı oluşum nedeniyle çok etkili bir süreç olduğu gösterilmiştir. (Jin S vd. 2014).

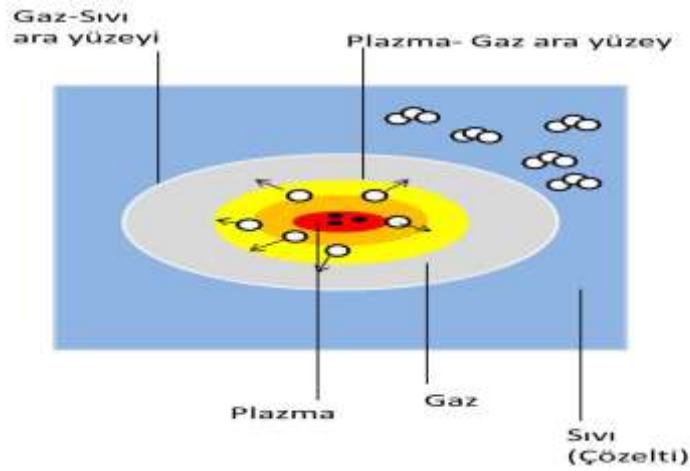
Çözelti içerisinde deşarj sırasında  $\text{H}^\cdot$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{HO}_2$  gibi çeşitli aktif türler, yüksek enerjili elektronlar, UV ışınması ve şok dalgaları, fiziksel olarak oluşmaktadır (Hieda J vd. 2008).

**Çizelge 4.1** Çözelti plazma sürecinde gerçekleşen reaksiyonlar.

Plazma Faz	Sıvı Faz
$H_2O \rightarrow H^* + OH^*$	$H^* + H_2O \rightarrow H^* + OH^* + O^*$
$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$	$OH^* + O^* + H^* + [-C-C-O-C-C-] \rightarrow$ küçük organik bileşik
$2OH^* \rightarrow H_2O_2$	
$H_2O \rightarrow H^* + OH^*$	

Çözelti plazma tekniği, sıvı faz plazma tekniklerindedir. Bu yöntem; sulu çözelti içinde termal olmayan sıvı faz ile gaz fazı arasında elektron ve iyon değişimi ile dengelenmiş termal olmayan elektro hidrolik deşarj olarak tanımlanmıştır.

Çözelti plazmanın yapısı; merkezde plazma, çevresinde bir gaz fazı ve en dışta da sıvı faz yer almaktadır. Plazma/ gaz ve gaz / sıvı olmak üzere iki tane ara yüzey mevcuttur. (Takai 2008) Şekil 4.4’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.4** Çözelti plazması modeli.

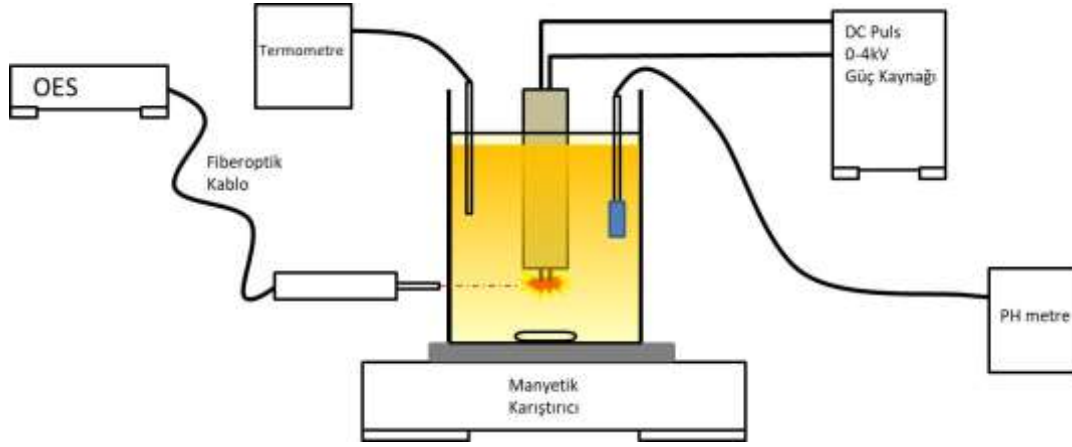


## 5. MATERYAL ve METOT

### 5.1 Deney Sistemi

Plazma oluşturmaya için kullanılan sistem, beş ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar;

- 0-4kV DC puls Güç kaynağı
- Reaksiyon Kabı
- Optik Emisyon Spektrofotometre
- PH metre
- Termometre



Şekil 5.1 Altın nanoparçacık sentezi için deney sisteminin şematik görüntüsü.

#### 5.1.1 0-4kV DC Puls Güç Kaynağı

Deneyde kullanılan güç kaynağı 0-4 kV aralığında darbeli DC voltaj verebilen bir güç kaynağıdır. PEKURIS marka güç kaynağı darbeli bir DC voltaj kaynağı olmakla birlikte 0 ile 30 kHz frekans aralığında ve 0-10  $\mu$ s darbe genişliğine sahiptir. Ayrıca yüksek voltaj güç kaynağı olduğu için deney esnasında deşarj öncesi uygulanan gerilimi ölçmek için multimetre bağlı yardımcı bir devre kullanılmıştır.

Çalışma esnasında uygulanan voltaj, darbe genişliği ve frekans istenilen düzeyde ayarlanılabilmektedir. Şekil 5.2’de DC güç kaynağının bir fotoğrafı görülmektedir.

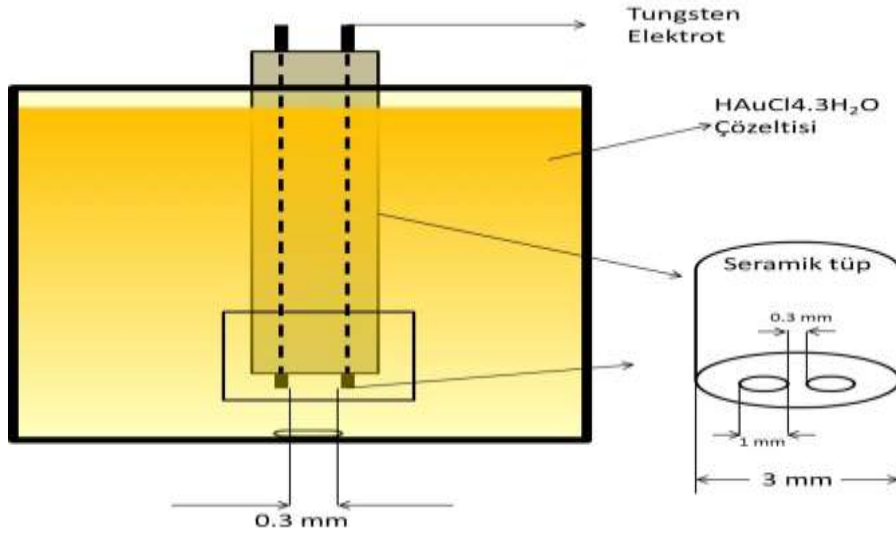


Şekil 5.2 0-4 kV DC puls güç kaynağı.

### 5.1.2 Reaksiyon Kabı

İçerisine sentezlenecek metalik nanoparçacık için uygun olan çözeltinin konulduğu 150 ya da 100 ml hacime sahip beher ve aralarında 0.3 mm mesafe bulunan 1mm kalınlığında iki tungsten (W) elektrot bulunan silindir seramik kaplı çubuktan oluşmaktadır. Deney süresince bütün kimyasal ve fiziksel reaksiyonların gerçekleştiği çözelti kabı olarak da adlandırılabilir.

Deney esnasında DC güç kaynağından sağlanan gerilim tungsten elektrotlara verilerek çözelti içerisinde bir elektriksel deşarj oluşturulur ve bu sayede çözelti içerisinde bir kimyasal indirgeme işlemi sağlanmış olur. Şekil 5.3’de reaksiyon kabı ve elektrotların bir şeması görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.4’de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi için tasarlanmış olan bir reaksiyon kabının fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 5.3 Reaksiyon kabı ve elektrotların şemasal görünümü.



Şekil 5.4 Deney esnasında reaksiyon kabının fotoğrafı.

### 5.1.3 Optik emisyon spektrofotometre (OES)

Ortamın ya da herhangi bir ışık kaynağının yaymış olduğu ışığın şiddeti ve dalga boyuna bağlı bir grafiğini elde edebildiğimiz bir cihazdır. Bir fiber optik kablo ve verilerin bilgisayar ortamına aktarıldığı elektronik devre olmak üzere iki ana kısımdan oluşur. Fiber optik kablo yardımı ile çözelti içerisinde oluşan plazmadan gelen ışınların dalga boylarını analiz ederek çözelti içerisinde deşarj esnasında oluşan radikalleri tayin edebilmemizi sağlar.

Şekil 5.5a'da Optik emisyon spektrofotometre cihazının fotoğrafı, Şekil 5.5b'de ise optik emisyon spektrofotometre cihazının kullanımı anındaki bir görüntüsü verilmiştir.



a

b

Şekil 5.5 Optik emisyon spektrofotometri cihazı. a)kullanım şekli b)cihaz görüntüsü

#### 5.1.4 PH metre ve Termometre

Çalışma süresince çözeltinin çalışma sıcaklığını ve PH değerini ölçmek için kullanılmaktadır.



Şekil 5.6 Deney esnasında kullanılan pH metre ve termometre cihazı.

## 5.2 H<sub>AuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O</sub> Çözeltisinin Hazırlanması

İlk aşamada bir stok çözelti hazırlamak için 150 ml saf su içerisine 0.2 g hidrojen tetraklorat (H<sub>AuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O</sub>) ilave ederek 3.4 mM stok çözelti elde ettik. Daha sonra bu çözülden 100 ml üç adet 0.5 mM, 1mM ve 1.5 mM çözelti oluşturduk. Şekil 5.7’de hazırlanan stok çözelti görülmektedir.



Şekil 5.7 Hazırlanmış H<sub>AuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O</sub> stok çözelti.

## 5.3 H<sub>AuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O</sub> Çözeltisi ile Altın Nanoparçacık Sentezi

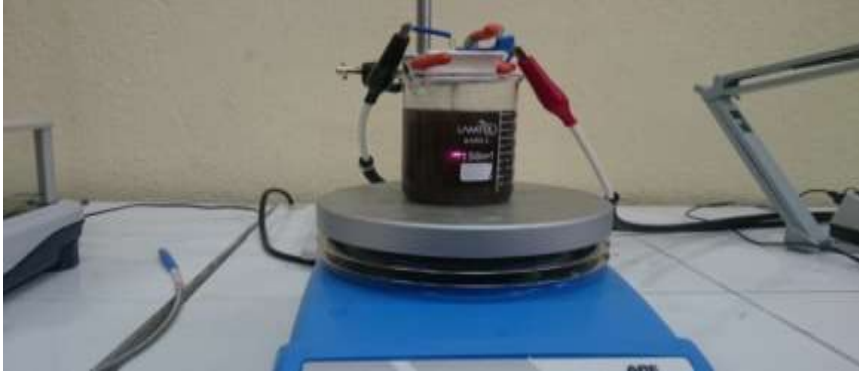
Deneysel aşama DC güç kaynağından uygulanan gerilim ve çalışma süreleri bakımından her iki parametreden birinin sabit olması durumuna göre dokuz deneyden oluşmaktadır.

Öncelikle voltaj ayar düğmesinin 2. durumunda 10, 20 ve 30 dakika süre ile sentezleme işlemi yapılmış, daha sonra aynı işlemler voltaj ayar düğmesinin 3 ve 4 durumunda tekrarlanmıştır. Çalışma parametreleri Çizelge 5.1’de gösterilmiştir

Çizelge 5.1 Deney parametreleri.

	I.Deney	II.Deney	III.Deney
Voltaj ayar düğmesinin pozisyonu	2,3,4	2,3,4	2,3,4
Numune alma süreleri	10 dk, 20 dk, 30 dk	10 dk, 20 dk, 30 dk	10 dk, 20 dk, 30 dk
Elektrotlar arası mesafe	0.3mm	0.3mm	0.3mm
Elektrot kalınlığı	1mm	1mm	1mm
Çözelti Konsantrasyonu	0.5 mM	1 mM	1.5 mM

Deney başlamadan ve her bir on dakikada çözelti tabanından 2ml numune alınarak analiz için muhafaza edilmiştir.



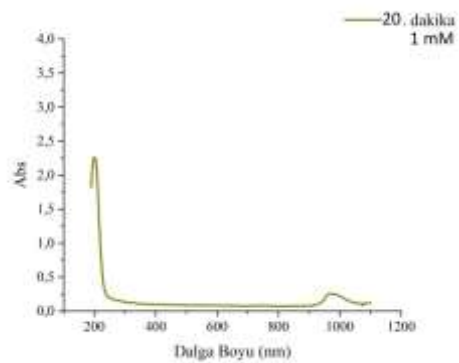
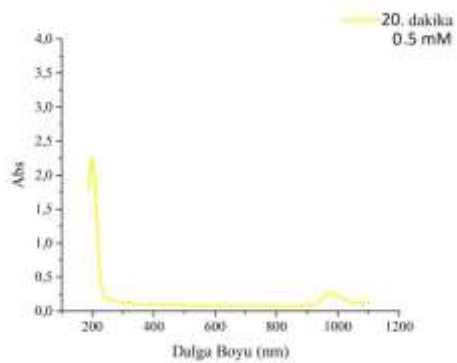
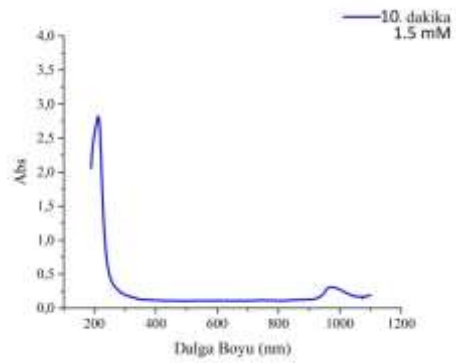
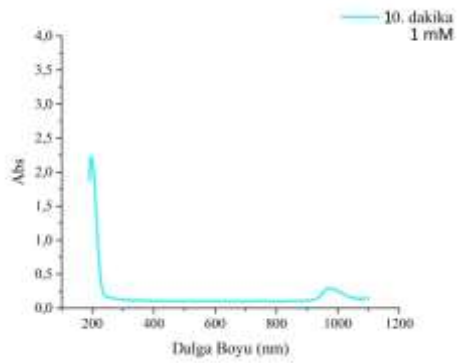
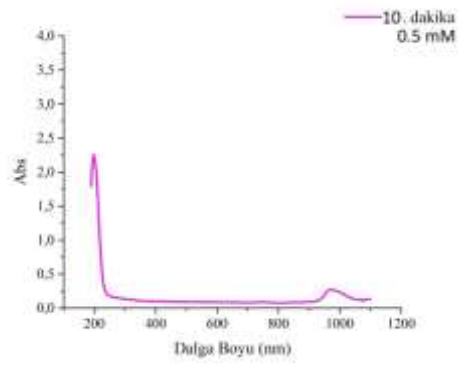
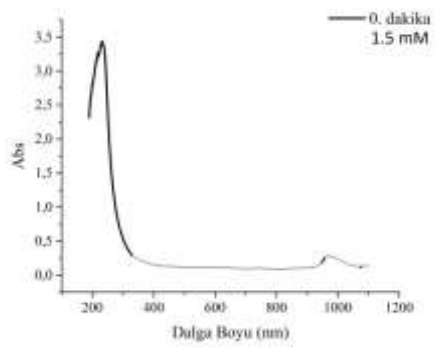
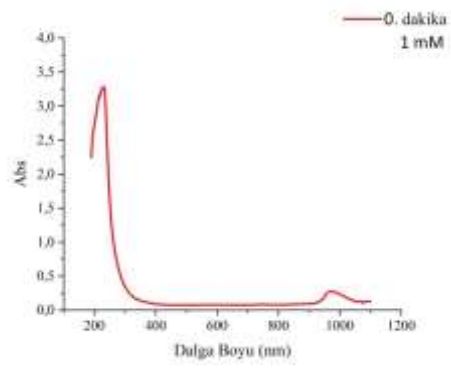
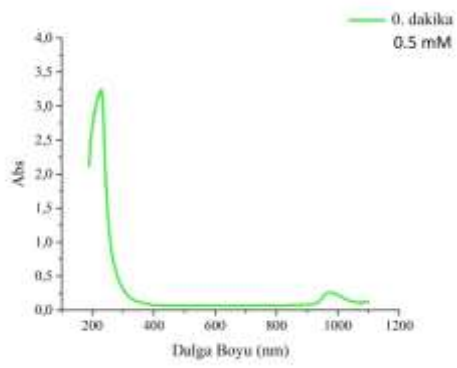
**Şekil 5.8** Çalışma esnasında çekilmiş reaksiyon düzeneğinin görüntüsü.

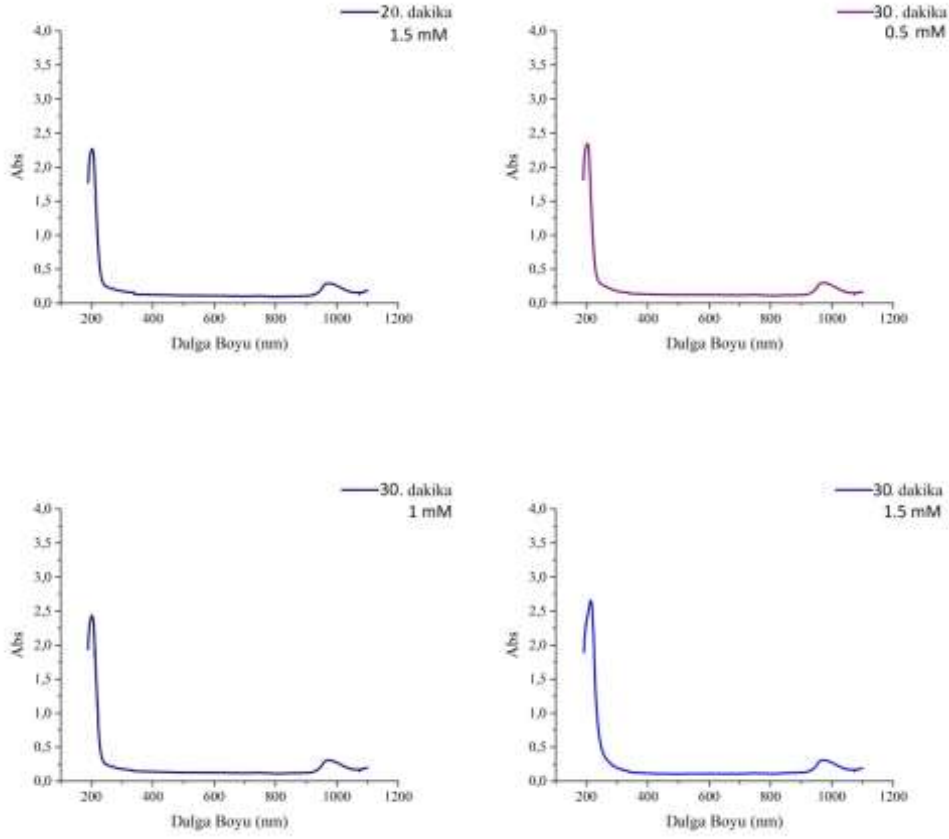
Başlangıçta ve her beş dakikada numuneler alıp Uv-Vis spektrofotometre ile soğurma değerlerine baktık. Yine her on dakikada tabanda oluşan nanoparçacıklardan numune aldık ve bunları FESEM analizi için sakladık. Çözeltinin ve dipte oluşan nanoparçacıkların son hali Şekil 5.9'da görülmektedir.

Deney esnasında çözelti içerisinde başlangıç ve her bir on dakikada alınan 2ml numunelerin Uv- Vis spektrofotometre analizi ile soğurma değerlerine bakıldı elde edilen grafikler şekil 5.10'da gösterilmiştir. Sonuçlara bakıldığında çalışma süresinin artması ile soğurma değerlerinin düştüğü ve derişimin artması ile de soğurma değerinin arttığı gözlemlenmiştir.



**Şekil 5.9** Deney sonunda bekletilen çözeltinin son durumu.



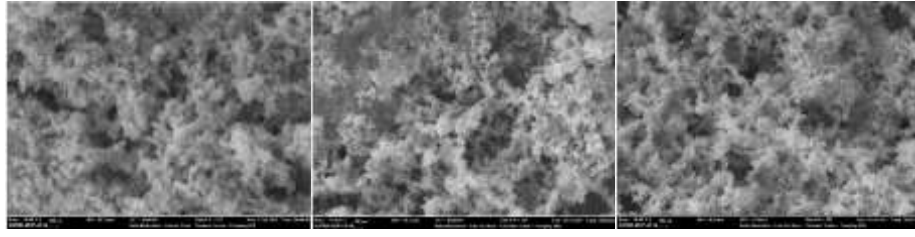


Şekil 5.10 Deney başlamadan ve her bir on dakikada alınan numunelerin soğurma değerleri.

Çizelge 5.2 Deney parametreleri.

Voltaj Ayar Düğmesi	mM	10 dk	20 dk	30 dk
2	0.5	A21	A22	A23
3	0.5	A31	A32	A33
4	0.5	A41	A42	A43
2	1	B21	B22	B23
3	1	B31	B32	B33
4	1	B41	B42	B43
1	1.5	C21	C22	C32
2	1.5	C31	C32	C33
3	1.5	C41	C42	C43

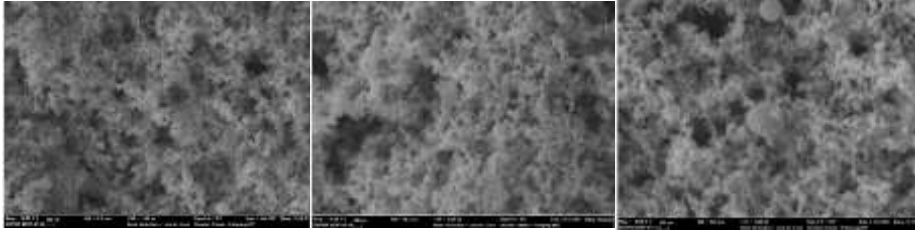




A21

A22

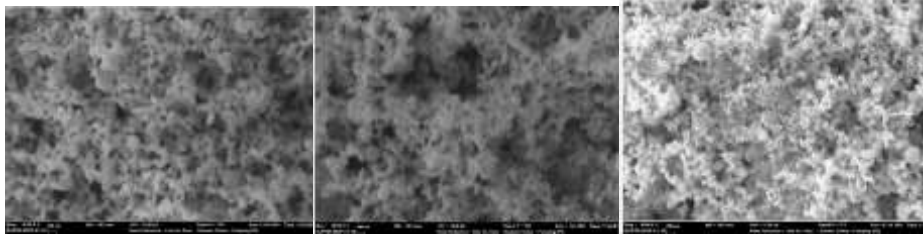
A23



A31

A32

A33

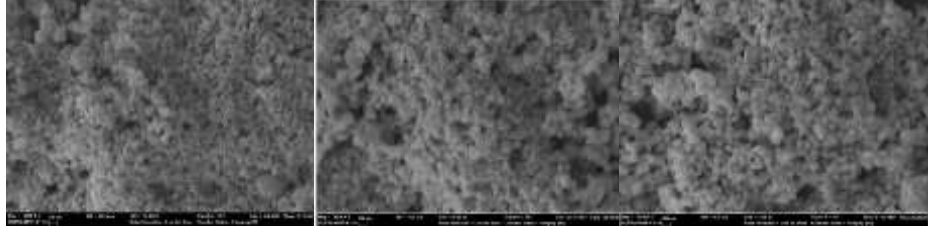


A41

A42

A43

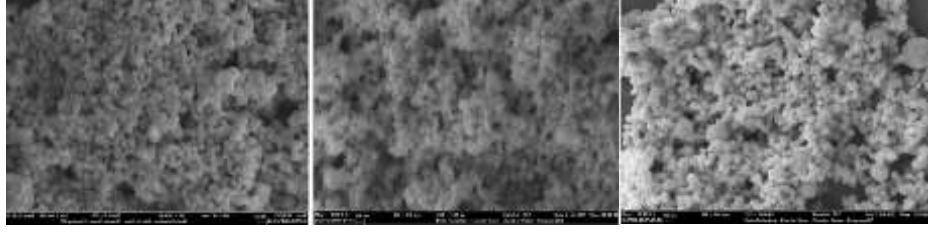
**Şekil 5.11** 0.5 mM lık çözeltilerden alınan numunelerin FESEM görüntüleri.



B21

B22

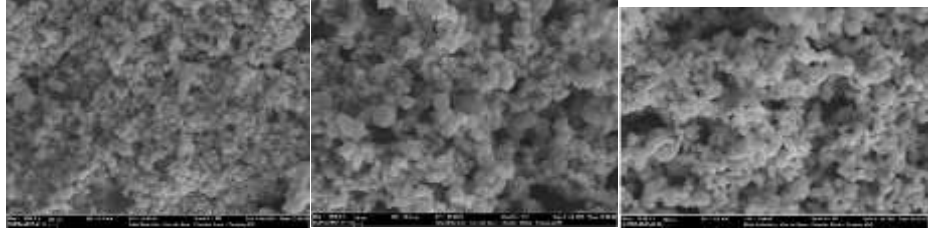
B23



B31

B32

B33

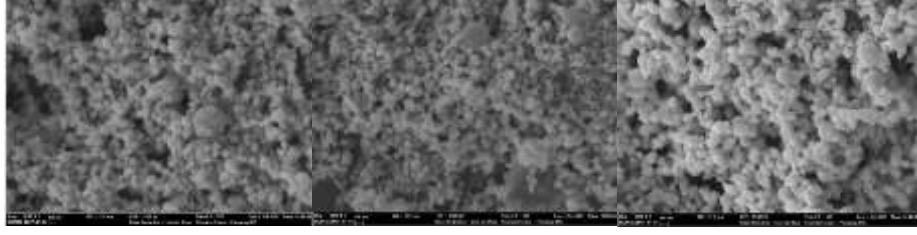


B41

B42

B43

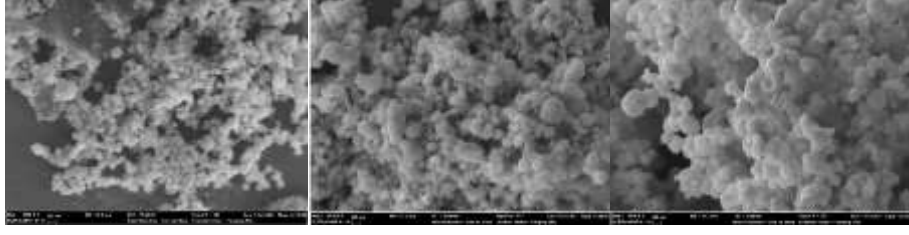
**Şekil 5.12** 1 mM lık çözeltiden alınan numunelerin FESEM görüntüleri.



C21

C22

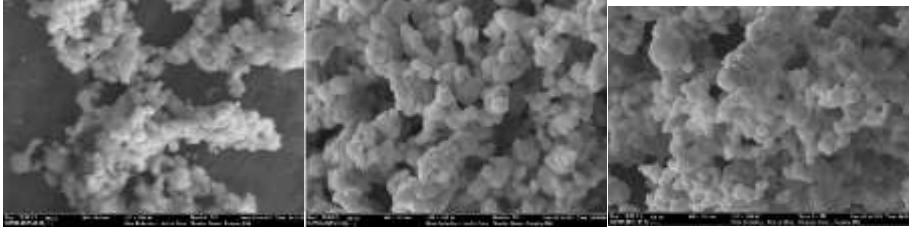
C23



C31

C32

C33

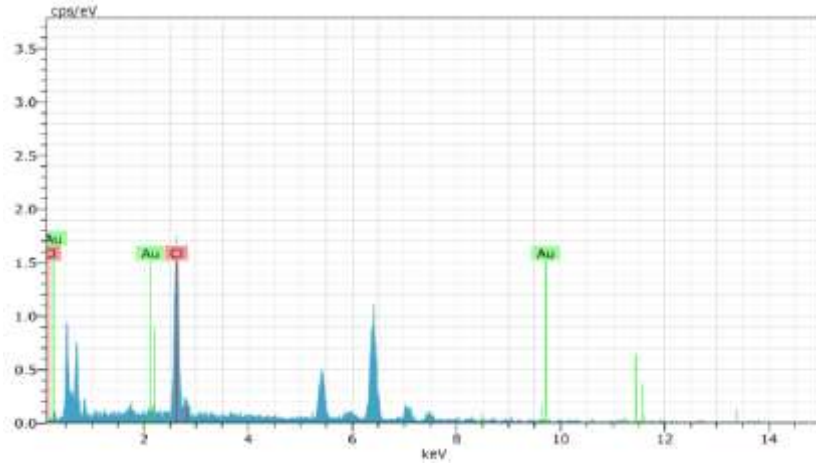


C41

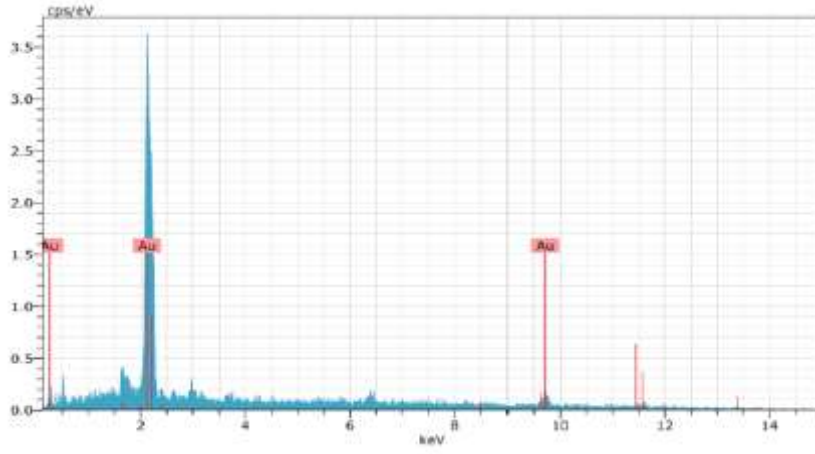
C42

C43

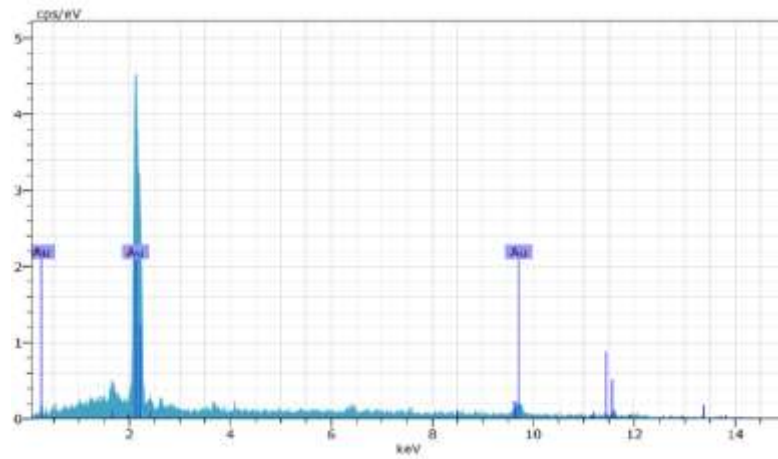
**Şekil 5.13** 1.5 mM lık çözültiden alınan numunelerin FESEM görüntüleri.



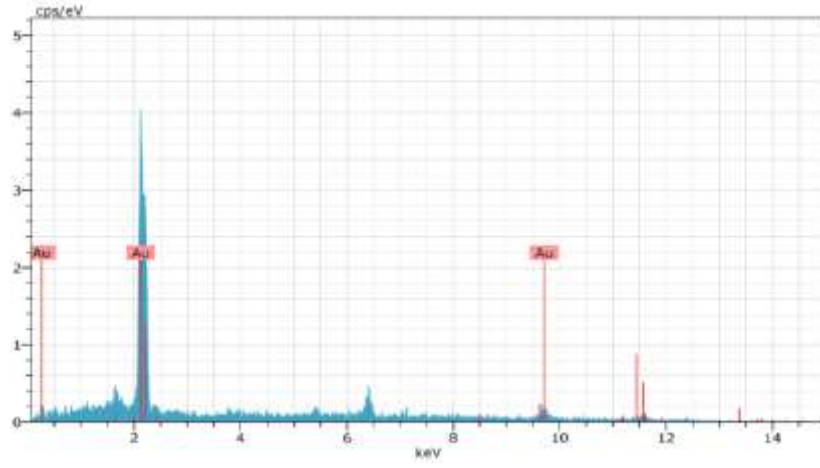
Şekil 5.14 Plazmaya maruz bırakılmamış 0.5 mM çözeltinin EDX görüntüsü.



Şekil 5.15 Voltaj ayar düğmesi 2'de olan 0.5 mM çözeltinin EDX görüntüsü.



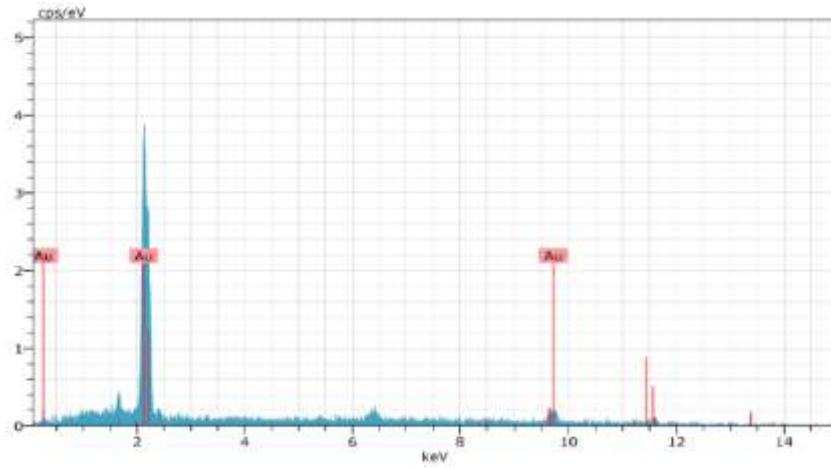
Şekil 5.16 Voltaj ayar düğmesi 3'te olan 0.5mM çözeltinin EDX görüntüsü



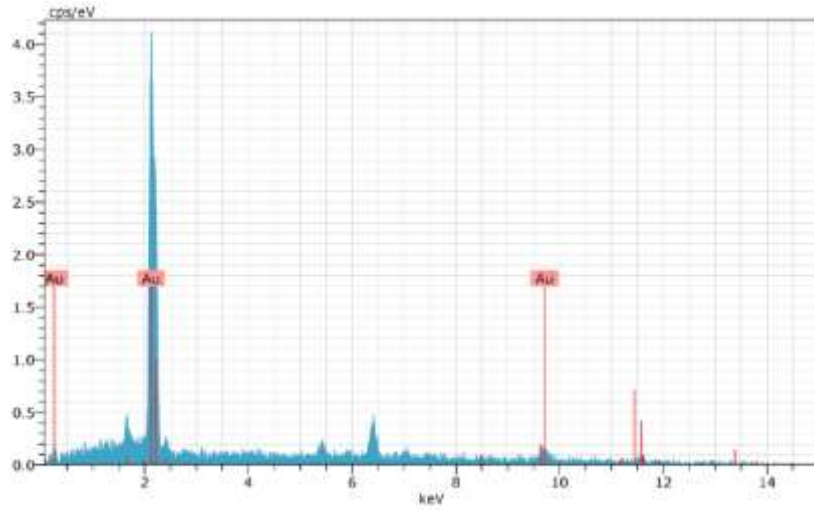
Şekil 5.17 Voltaj ayar düğmesi 4'te olan 0.5 mM çözeltinin EDX görüntüsü.

Çizelge 5.3 0.5 mM çözeltinin 30 dk süresinde voltaj ayar düğmesi 2,3,4 EDX görüntüsü.

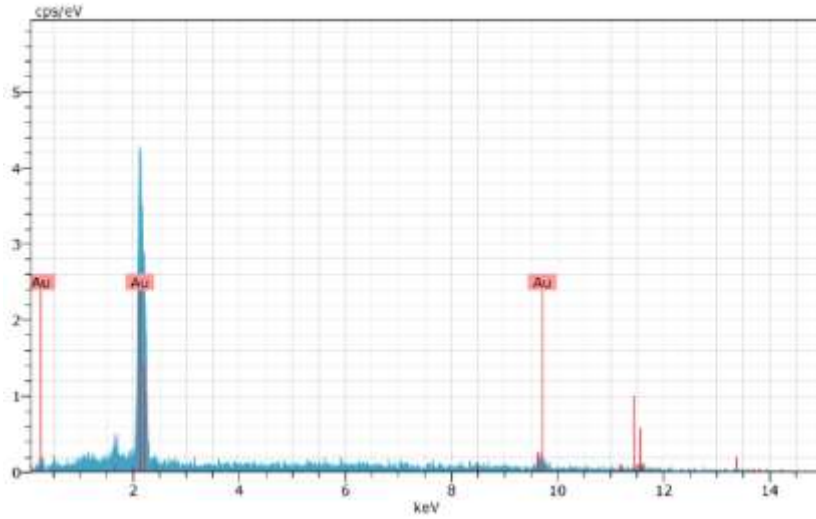
0.5 mM	O	A23	A33	A43
Altın Ağırlığı	21.45	83.66	93.18	89.10
Yüzdesi %				



Şekil 5.18 Voltaj ayar düğmesi 2'de olan 1 mM çözeltinin EDX görüntüsü.



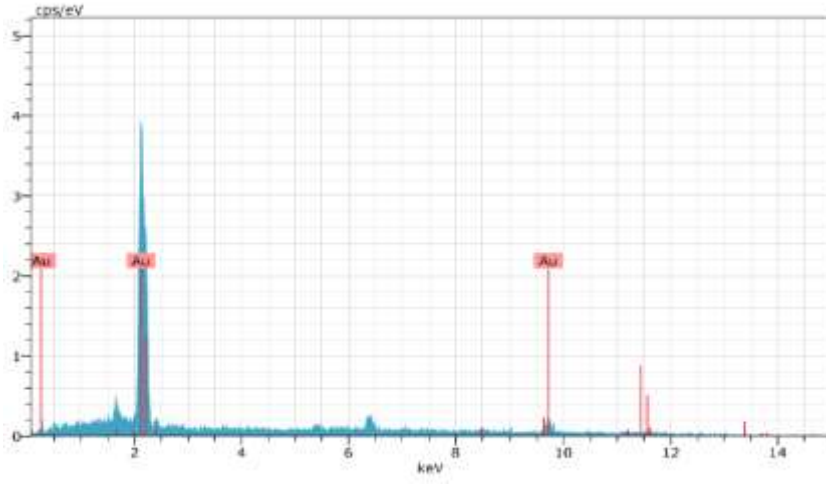
Şekil 5.19 Voltaj ayar düğmesi 3'de olan 1 mM çözeltinin EDX görüntüsü.



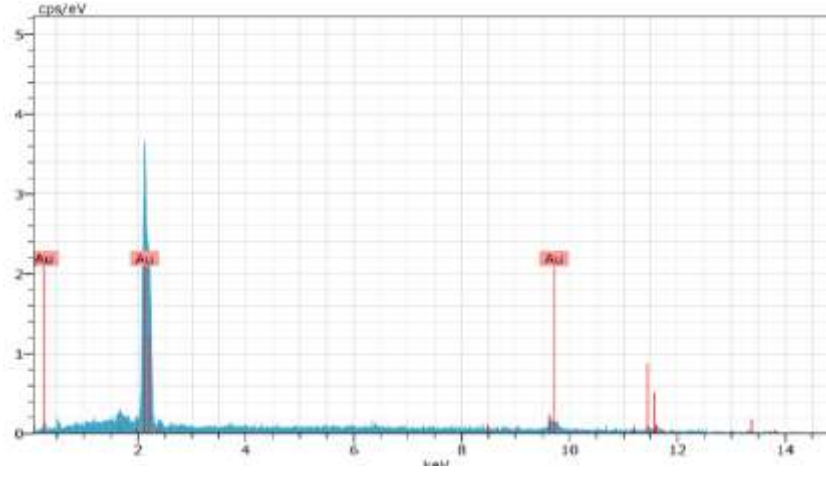
Şekil 5.20 Voltaj ayar düğmesi 4'de olan 1 mM çözeltinin EDX görüntüsü.

Çizelge 5.4 1 mM çözeltinin 30 dk süresinde voltaj ayar düğmesi 2,3,4 EDX görüntüsü.

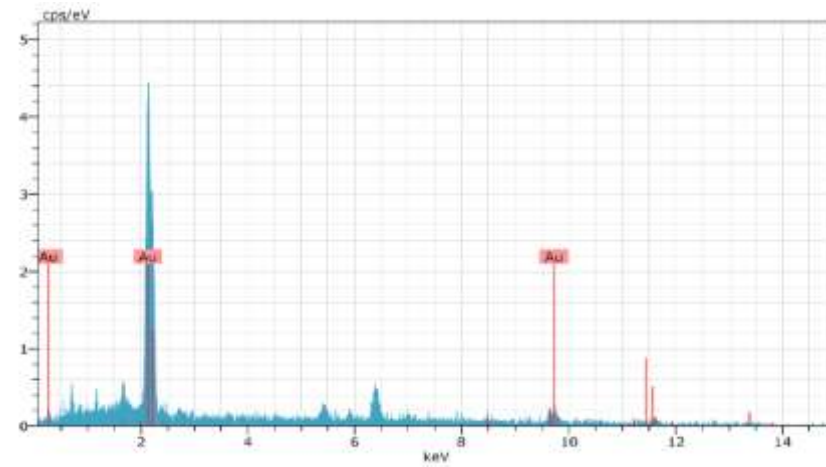
1mM	B23	B33	B43
Altın Ağırlığı	90.66	88.97	94.60
Yüzdesi%			



Şekil 5.21 Voltaj ayar düğmesi 2'de olan 1.5 mM çözeltinin EDX görüntüsü.



Şekil 5.22 Voltaj ayar düğmesi 3'de olan 1.5 mM çözeltinin EDX görüntüsü.



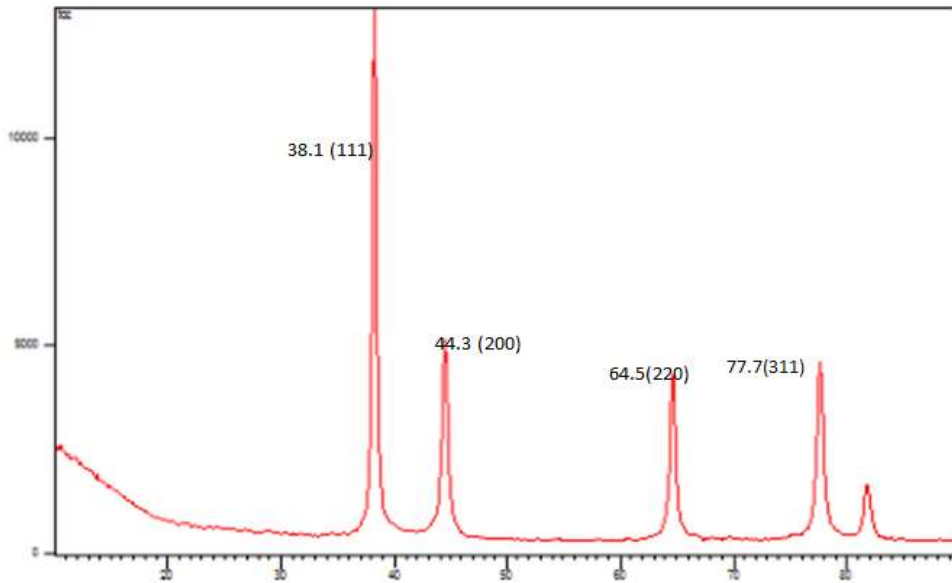
Şekil 5.23 Voltaj ayar düğmesi 4'de olan 1.5 mM çözeltinin EDX görüntüsü.

**Çizelge 5.5** 1.5 mM çözeltinin 30 dk süresinde voltaj ayar düğmesi 2,3,4 EDX görüntüsü.

1.5 mM	C23	C33	C43
Altın Ağırlığı Yüzdesi %	87.44	86.60	82.13

Şekil 5.11’de 0.5 mM derişime sahip çözeltinin FESEM sonuçları görölmektedir. Bu sonuçlara göre voltaj değerinun yükselmesi nanoparçacık boyutuna çok fazla etki etmezken, çalışma süresinin artması AuNp boyutunu düştüğünü göstermektedir. Görüntülerden AuNp boyutlarının yaklaşık 30 ile 100 nm arasında değıştiğı gözlenmektedir.

Sentezlenen AuNp tozlarının XRD analizi sonucunda elde edilen XRD desenlerine bakıldığında  $38.1^{\circ}$ ,  $44.4^{\circ}$ ,  $64.5^{\circ}$ ,  $77.7^{\circ}$   $2\theta$  değeriinde şiddetli pikler gözlenmiştir.  $38.1$   $2\theta$  değeriinde (111) kristal yöneliminde,  $44.3$   $2\theta$  değeriinde (200) kristal yöneliminde,  $64.5$   $2\theta$  değeriinde (220) kristal yöneliminde,  $77.7$   $2\theta$  değeriinde (311) kristal yönelimindedir. XRD deseninden elde edilen bu sonuçlar literatürdeki AuNp XRD sonuçlarıyla uyum içinde olduğı gözlemlenmiştir. Şekil 5.24

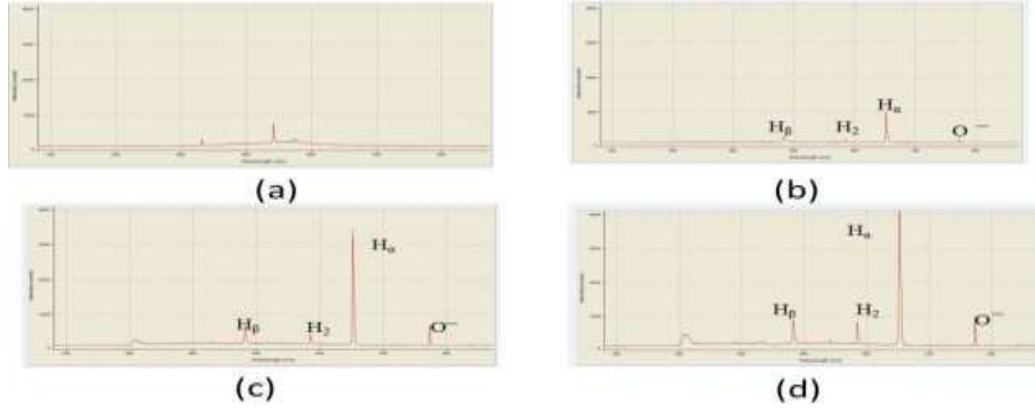


**Şekil 5.24** Altın nanoparçacıkların XRD analizi.

Plazma oluşumundan önce ve plazma oluşumunda 10, 20 ve 30. dakikalarda alınan optik emisyon spektrumları ise şekil 5.25’de gösterilmiştir.



Spektrumda Hidrojen radikalleri ( $H_{\alpha}$  655 nm,  $H_{\beta}$  480 nm, Oksijen radikalleri (775-845 nm) dalga boylarında şiddetli pikler vermiştir.



Şekil 5.25 0. 5 mM çözeltinin çalışma esnasında 10, 20 ve 30 dakikada alınan OES görüntüleri.

Çizelge 5.6 Çalışma esnasında ölçülen PH ve sıcaklık değerleri.

Derişim	Voltaj göstergesi	10 dk		20 dk		30 dk	
		PH	t	PH	t	PH	T
0.5 mM	2	3.12	60 <sup>0</sup>	2.94	64.8 <sup>0</sup>	2.85	65.8 <sup>0</sup>
	3	2.83	68.6 <sup>0</sup>	2.90	69 <sup>0</sup>	2.77	69.2 <sup>0</sup>
	4	2.80	76.9 <sup>0</sup>	2.72	79 <sup>0</sup>	2.70	81.2 <sup>0</sup>
1 mM	2	2.76	51 <sup>0</sup>	2.65	59 <sup>0</sup>	2.35	61 <sup>0</sup>
	3	2.33	59 <sup>0</sup>	2.26	56 <sup>0</sup>	2.22	62 <sup>0</sup>
	4	2.32	63.5 <sup>0</sup>	2.31	67.6 <sup>0</sup>	2.26	69 <sup>0</sup>
1.5 mM	2	2.88	55.7 <sup>0</sup>	2.64	53 <sup>0</sup>	2.38	65.8 <sup>0</sup>
	3	2.38	69 <sup>0</sup>	2.41	71.6 <sup>0</sup>	2.47	72.6 <sup>0</sup>
	4	2.42	65.8 <sup>0</sup>	2.33	64.7 <sup>0</sup>	2.28	64.4 <sup>0</sup>

Çalışma süresince her 10 dakikada bir PH ve sıcaklık değerleri ölçülmüş olup elde edilen sonuçlar çizelge 5.6 de gösterilmiştir.

## 6. TARTIŞMA ve SONUÇ

Afyon Kocatepe Üniversitesi Plazma Uygulamaları Laboratuvarı'nda çözelti plazma süreci ile  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sulu çözeltisi kullanılarak AuNp sentezi gerçekleştirilmiş olup, sentezlenen AuNp ların FESEM görüntüleri incelendiğinde 30 dakika sonunda yaklaşık 30 ile 50 nm civarında olduğu gözlenmiştir.

Çalışma parametrelerine göre sonuçlar incelendiğinde ise AuNp boyutlarının çalışma süresi arttıkça azaldığı görülürken ilk dakikalarda bu azalmanın daha hızlı olduğu sonucuna varılmıştır. Uygulanan voltaj değerinin artması AuNp boyutunu çok fazla etkilemediği görülürken, çözelti derişiminin artması ise AuNp boyutunun azalma süresini uzattığı görülmüştür.

EDX analizlerinde ise Au oranlarının oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. 30 dakika sonunda alınmış olan numunelerin EDX analizleri bakılmış olup yüksek oranda altın olduğu görülmüştür. Bunun dışında plazmaya maruz bırakılmayan numune içinde bir EDX analiz yapılmış olup diğer sonuçlarla karşılaştırıldığında bu numunenin Au oranının çok düşük olduğu görülmüştür. Bu durum bize deneyin olumlu bir şekilde sonuçlandığını göstermiştir.

Her bir deney süresince başlangıç, 10.dk 20.dk ve 30 dk'da çözülden alınan numunelerin UV-Vis spektrofotometresinde soğurma değerlerine bakıldığında süreye bağlı olarak soğurmanın azaldığını tespit ettik. Bu durumu çözelti içerisindeki altın atomlarının çözelti tabanına çökmesinin sonucu olarak açıkladık.

Sentezlenen AuNp tozlarının XRD analizi sonucunda elde edilen XRD desenlerine bakıldığında  $38.1^\circ$ ,  $44.4^\circ$ ,  $64.5^\circ$ ,  $77.7^\circ$   $2\theta$  değerlerinde şiddetli pikler gözlenmiştir.  $38.1^\circ$   $2\theta$  değerinde (111) kristal yöneliminde,  $44.3^\circ$   $2\theta$  değerinde (200) kristal yöneliminde,  $64.5^\circ$   $2\theta$  değerinde (220) kristal yöneliminde,  $77.7^\circ$   $2\theta$  değerinde (311) kristal yönelimindedir. XRD deseninden elde edilen bu sonuçlar literatürdeki AuNp XRD sonuçlarıyla uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir.

Plazma oluşumundan 6nce ve plazma oluşumunda 10, 20 ve 30. dakikalarda alınan optik emisyon spektrumları alınmış ve spektrumda Hidrojen radikalleri ( $H_{\alpha}$  655 nm,  $H_{\beta}$  480 nm,), Oksijen radikalleri (775-845 nm) dalga boylarında şiddetli pikler vermiştir. Bu bize plazma oluşumunu g6stermektedir.

Çalışma boyunca sıcaklık ve pH 6lçümleri yapılmış plazma s6resince pH değerinin d6ştüğü g6zlenmiştir. Bunun sebebini ise ortamdaki iyon ve radikallerin artışı olarak açıklayabiliriz.

Sonuç olarak Afyon Kocatepe 6niversitesi Plazma Uygulamaları laboratuvarında farklı bir y6ntemle AuNp sentezlemiş olduk. Sentezlenen AUNp ların literat6rle uyum içinde olduğu ve boyutlarının da 30 ila 50 nm aralığında olduğu sonucuna varılmıştır.

## 7. KAYNAKLAR

- Akyüz A, Özkan M, Açar Ö, 2016, Polymer Degradation by Solution Plasma Technique, Online Monitoring of Viscosity, SDU Journal of Technical Sciences, 2, 1-6.
- Akyüz A, Özkan M, 2017, Degradation of Polyvinylpyrrolidone by Solution Plasma Process, ACTA Physica Polonica, 131, 343-345.
- Bushan B, 2010, Handbook of Nanotechnology, Third Edition, ISBN: 978-3-642-02524-2.
- Binnig G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E, 1982, Tunneling through a controllable vacuum gap. Appl. Phys. Lett. 40-178.
- Binnig G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E, 1982, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, Phys. Rev. Lett 49, 57–61.
- Claudio L D C, Brian S M, 2002, Nanoparticles from Mechanical Attrition, Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles, M.I. Barton, editor, American Scientific Publishers..
- Feynman, R P, 1960, There's plenty of room at the bottom. Eng. Sci. 23, 22–36.
- Goddard W A, Brenner D W, Yshevski, Iafrate, S.E., G.J. (Eds.), 2002, Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology (CRC Press, Boca Raton.)
- Hieda J, Saito N, and Takai O, 2008, Mater , Res. Soc. Symp. Proc. 1056, HH 03-39
- Jin S H, Kim S M, Lee S Y, Kim J W, 2014, Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using a Solution Plasma Process, Nanoscience and Nanotechnology. 14, 8094-8097.
- Koch C C, 2003, Top-Down Synthesis of Nanostructured Materials, Mechanical and Thermal Processing Methods, Rev.Adv.Mater.Sci, 5, b91-99.
- Kumar V, 2007, Nanosilicon, ISBN: 978-0-08-044528-1, First Edition.
- Luther W, 2004, International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology.

- Lu F Doane, T L Zhu, J J, ve Burda C, 2012, "Gold nanoparticles for diagnostic sensing and therapy", *Inorganica Chimica Acta*, 393: 142-153.
- Menceloğlu Y Z, Kırca M B, 2008, *Nanoteknoloji ve Türkiye*, TÜSİAD, Yayın No - T/2008-11/474.
- Özkan M , Özer Z N, 2020, *Theory and Research in Engineering II*, 1, 121- 134.
- Özkan M, Sakarya A, 2019, Çözelti Plazması Yöntemiyle Sentezlenen Gümüş Nanoparçacık Boyutuna Voltaj ve Çalışma Süresinin Etkisi, *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 6(3), 606-612
- Rietman E A, 2001, *Molecular Engineering of Nanosystems*, Springer, New York.
- Sarıtaş S, Türker M, ve Durlu N, 2007, *Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri*, Toz Metalurjisi Derneği, ISBN: 978-975-92463-2-7.
- Saito N, Hieda J, Takai O, 2009, Synthesis process of gold nanoparticles in solution plasma, *Thin Solid Films*, 518, 912-917.
- Takai O, 2008, *Solution Plasma Processing*, Pure and Applied Chemistry.
- Tan G, Onur M A, ve Sağlam N, 2012, "Utilization of gold nanostructures in biomedical applications", *Turkish Journal of Biology*, 36, 607-621.
- Tarımcı Ç, Sarı H, 2006 Ankara, *Vakum Tekniği*, Seçkin yayıncılık 1. Baskı, 168 s.
- Vandana S P, 2005, Nanometre Scale Surface Modification in a Needle–Plate Exploding System, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, 5327-5334.
- Yazıcı E, 2009, *Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniğiyle Küresel Gümüş Nanoparçacıklarının Üretimi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Zhao Y, Boaxiang W, Changlin D, Xlaopeng Z, 2008, Nano titanium oxide organosol: Synthesis, characterization, and application for electrorheological fluid, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 3763-3769.

## **İnternet Kaynakları**

- 1- <https://tr.wikipedia.org/wiki/Alt%C4%B1n> , 25.12.2020
- 2- <http://nanoteknojinedir.com/upload/files/201303190540Nanoteknoloj-ve-uygulamalari.pdf>, 25.12.2020

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Dilek KEÇECİ  
Doğum Yeri ve Tarihi : Afyon/ 28.03.1989  
Yabancı Dili : İngilizce  
İletişim (Telefon / e-posta) :0506 804 62 74 / fizikdilekk0@gmail.com

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Fatih Lisesi (Y.D.A.L) (2003-2007)  
Lisans : Osmangazi Üniversitesi, Fizik Bölümü (2010-2013)  
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens.  
Fizik ABD, (2017-2021)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

: Park Koleji (2017 – 2018)  
: Bilim Dershanesi (2019– Devam Ediyor)