

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ELEKTROEĞİRME İLE YÜZEYLER ÜZERİNDE NANO
BOYUTTA KİMYASAL DESENLERİN ÜRETİMİ**

**Hazırlayan
Nuri Burak KİREMİTLER**

**Danışman
Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES**

Doktora Tezi

**Aralık 2019
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ELEKTROEĞİRME İLE YÜZEYLER ÜZERİNDE NANO
BOYUTTA KİMYASAL DESENLERİN ÜRETİMİ**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Nuri Burak KİREMİTLER**

**Danışman
Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES**

**Aralık 2019
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

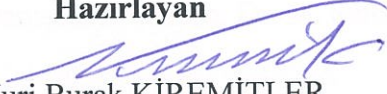
Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Nuri Burak KİREMİTLER

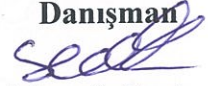


“Elektroegirme ile Yüzeyler Üzerinde Nano Boyutta Kimyasal Desenlerin Üretimi” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

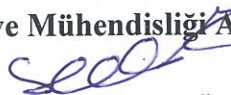
Hazırlayan


Nuri Burak KİREMİTLER

Danışman


Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD Başkanı


Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES danışmanlığında **Nuri Burak KİREMİTLER** tarafından hazırlanan “**Elektroegirme ile Yüzeyler Üzerinde Nano Boyutta Kimyasal Desenlerin Üretimi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği** Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

23 / 12 / 2019

JÜRİ:

Danışman : Doç. Dr. M. Serdar ÖNSES



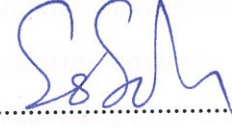
Üye : Doç. Dr. Evren MUTLUGÜN



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Erkan YILMAZ



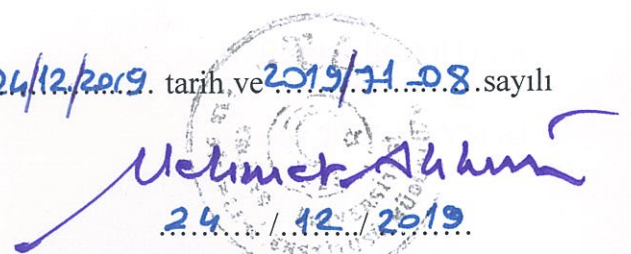
Üye : Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Talha ERDEM


ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 24/12/2019 tarih ve 2019/11-08 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Akademik hayatımın şimdiye kadarki büyük bir kısmını oluşturmuş olan doktora tez dönemimin tamamlanmasında rolü olan şüphesiz bir çok kuruma ve değerli kişilere minnet ve teşekkür borçlu olmakla birlikte, hepsinden önce en başta bu yolu seçmemle birlikte öğrencisi olmaktan onur ve gurur duyduğum saygıdeğer ve kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES'e en içten teşekkürlerimi sunmak isterim. Kendisine borçlu olduğum çalışmalarında ilgisini ve desteğini esirgemediği için; çalışma ahlakı, görev bilinci ve hepsinden önemlisi kişiliğiyle iyi bir insan olmak adına bana önemli değerler kattığı için teşekkür ederim.

Parçası olmaktan dolayı övünç duyduğum ÖNSES grubundaki yapılan güzel işlerde benimle birlikte emek veren arkadaşlarıma da teşekkür etmek isterim. Arkadaşlığı, verdiği moral ve yapılan çalışmalara yaptığı katkıları için meslektaşım Sami PEKDEMİR'e; bu tez çalışmasında önemli katkıları olan Menekşe ŞAKİR'e, deneysel çalışmalarında ettikleri yardım ve destekleri için eski öğrencilerim yeni çalışma arkadaşlarım Abidin EŞİDİR, Nusret ÇELİK, Sema KARABEL ÖCAL ve İlker TÖRÜN'e teşekkür ederim.

Ayrıca ERNAM ve Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü bünyesindeki teknik çalışanlara, hocalarıma, arkadaşlarıma, öğrencilere çalışmalarım boyunca verdikleri destek ve moral için çok teşekkür ederim. Kayseri Üniversitesi'nden Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU hocama, Abdullah Gül Üniversitesi'nden Doç. Dr. Evren MUTLUGÜN hocama, Erciyes Üniversitesi'nden hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Erkan YILMAZ'a ve Dr. Öğr. Üyesi Esen DAĞAŞAN BULUCU'ya teşekkür ederim.

Varlığımı borçlu olduğum bana ilk günümünden beri verdikleri destek ve sevgi için aileme teşekkür ve minnetlerimi borç bilirim.

N. Burak KİREMİTLER

Aralık 2019, KAYSERİ

ELEKTROEĞİRME İLE YÜZEYLER ÜZERİNDE NANO BOYUTTA KİMYASAL DESENLERİN ÜRETİMİ

Nuri Burak KİREMİTLER

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Aralık 2019

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

ÖZET

Bu tez çalışmasında elektroēırılmış nanolifler kullanılarak yüzeyler üzerinde farklı malzemelerin kimyasal ve mekânsal olarak tanımlanmış olarak nanoskobik boyutlarda desenlenmesine imkan veren düşük maliyetli ve çok yönlü ve özgün iki nanoüretim yöntemi başarıyla geliştirilmiştir. “Direkt nanoliflitografisi” ismi verilen bu yöntemlerin ilkinde uç fonksiyonlu polimerlerin nanolif formunda yüzeye biriktirilmesi ve lokalize olarak yüzeye aşılmasıyla kimyasal desenlerin eklemeli bir şekilde üretimi gerçekleştirilmiştir. Aşılma sırasında yüzey üzerinde yayılmalarının sınırlandırılması ve yakın-alan elektrospin parametrelerinin kontrol edilmesi ile 100 nm’den mikrometre mertebesinde genişlikleri kontrol edilebilen hizalanmış nanoşerit formunda desenler üretilmiştir. Bu yöntemlerin ikincisinde ise ince filmlerin elektrospin edilmiş nanolifler vasıtasıyla çıkartmalı bir şekilde desenlenmesi esas alınmıştır. “Elektrospin nanolitografisi” adı verilen bu yöntemin temelinde, homojen ince filmlerin maske görevi gören nanoliflerin kullanımı ile desenlenmesi yatmaktadır. Bu yöntem ile organik malzemelerden genişlikleri 50 nm’nin altını bulan genişliklerde nano boyutta desenlerin üretiminin mümkün olduğu gösterilmiştir. Üretilen desenler, nanopartikül formunda farklı kimyasal yapılara ve geometrilere sahip fonksiyonel malzemelerin düzenlenmesinde şablon olarak kullanılmıştır. Geliştirilen yaklaşımların ölçeklendirilebilirliği ve basitliği, çeşitli polimer ince filmlerin nano boyutlarda desenlenebilmesi, farklı bilimsel alanlarda ve plazmonik, optoelektronik, nanoelektronik teknolojik uygulamalarda geniş etki potansiyeli ile büyük umut vaat etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Elektroēırme, Yakın Alan Elektroēırme, Nanofiberler, Polimer Fırçalar, Nanofabrikasyon, Nanopartiküller

FABRICATION OF NANOSCALE CHEMICAL PATTERNS ON SURFACES BY ELECTROSPINNING

Nuri Burak KİREMİTLER

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

PhD Thesis, December 2019

Supervisor: Assoc. Prof. Mustafa Serdar ÖNSES

ABSTRACT

In this thesis, two low-cost, versatile and novel nanofabrication methods have been developed successfully by using electrospun nanofibers to fabricate chemically and spatially defined nanoscopic surfaces consisting of different materials. The first of these methods, referred as “direct nanofiberlithography” involves additive fabrication of chemical patterns through localized grafting of end-functional polymers confined within nanoscale reservoirs provided by the electrospun nanofibers. By suppressing the spreading of the end-functional polymers during the grafting to the surface and controlling the near-field electrospinning parameters, spatially defined patterns were produced in the form of nanoribbons whose width can be controlled from 100 nm to micrometers. The second of these methods is based on subtractive patterning of thin films by using electrospun nanofibers. The basis of this method, called as “electrospin nanolithography”, is the patterning of homogeneous thin films on the surfaces by using nanofibers as etch masks. With this method, it has been shown that it is possible to produce nano-sized patterns from organic materials with a resolution down to 50 nm in width. The fabricated patterns were used as a template to organize functional materials with different chemical structures and geometries in the form of nanoparticles. The scalability and simplicity of the developed approaches show great promise in nanoscale patterning of a range of polymer thin films with a broad impact potential in different scientific fields and technological applications plasmonics, optoelectronics and nanoelectronics.

Keywords: Electrospinning, Near Field Electrospinning, Nanofibers, Polymer Brushes, Nanofabrication, Nanoparticles

İÇİNDEKİLER

ELEKTROEĞİRME İLE YÜZEYLER ÜZERİNDE NANO BOYUTTA KİMYASAL DESENLERİN ÜRETİMİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
KABUL ONAY	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR.....	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Nano Desenler ve Nanoteknoloji.....	5
1.2. Nano Desenleme Yaklaşımları	7
1.3. Nanokristaller, Nanokristallerin Mekansal Olarak Tanımlanmış Yüzeyler Üzerinde Biriktirilmesi ve Önemi	11
1.4. Polimer Fırçalar, Özellikleri, Polimer Fırçalardan Oluşturulan Nano Boyutta Kimyasal Desenler	15
1.5. Elektroeğirme Yöntemi	19
1.6. Yakın Alan Elektroeğirme Yöntemi.....	24

2. BÖLÜM

YÖNTEM ve MATERYAL

2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler	30
2.2. Üretim ve Karakterizasyon İçin Kullanılan Sistemler, Cihazlar ve Teknikler.....	31

2.2.1. Elektroēirme ve Yakın Alan Elektroēirme Sistemi	31
2.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopu	33
2.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskopu	35
2.2.4. Raman Spektrometresi	37
2.2.5. UV-Ozon Temizleyici.....	38
2.2.6. Elipsometre	38
2.2.7. Temas Açısı Ölçüm Sistemi, Optik Gonyometre	39
2.2.8. Plazma Temizleyici	40
2.3. Yüzeyler Üzerinde Nano Boyutta Kimyasal Desenlerin Üretiminde Kullanılan Yöntemler	41
2.3.1. Direkt Nanoliflitografisi ile Nano Boyutta Kimyasal Desenlerin Üretimi.....	41
2.3.2. İndirekt Nanoliflitografisi ile Nano Boyutta Kimyasal Desenlerin Üretimi.....	44
2.4. Üretilen Nanoyapıların Morfolojik Analizi	47
2.5. Nano Desenlerin SERS Uygulamalarında Kullanımı	47

3. BÖLÜM

BUİGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Direkt Nanoliflitografisi İle Yüzeyler Üzerinde Nano Boyutta Kimyasal Desenlerin Üretimi	48
3.1.1. Elektroēirme ile Nanoliflerin Üretimi	48
3.1.1.1. P2VP Çözeltilerinin Hazırlanması ve Elektroēirilmesi	50
3.1.1.2. PEO Çözeltilerinin Hazırlanması ve Elektroēirilmesi.....	58
3.1.1.3. Uç fonksiyonlu P2VP Nanoliflerinin ES Yöntemi ile Oluşturulması.....	70
3.1.1.4. Nanoliflerin ES Yöntemi ile Hizalanması	71
3.1.2. NF'lerin NFES Yöntemi ile Üretilmesi ve İstenilen Pozisyonlarda Desenlenmesi.....	76
3.1.2.1. Polimer Konsantrasyonunun NF Morfolojisine Etkisi.....	77
3.1.2.2. Uygulanan Voltajın NF Morfolojisine Etkisi.....	79
3.1.2.3. Altaş Hızının NF Morfolojisine Etkisi	81

3.1.2.4. Altaş –Nozül Arasındaki Mesafenin NF Morfolojisine Etkisi.....	83
3.1.2.5. NFES Parametrelerinin Optimizasyonu ile Homojen NF'lerin Farklı Geometrilerde Yazılması.....	84
3.1.3. Polimer Fırçaların NFlerden Yüzeye Lokalize Olarak Aşılmasıyla Kimyasal Desenlerin Üretilmesi.....	86
3.1.3.1. ES ile Üretilmiş NF Formunda Polimer Fırçaların Yüzeye Lokalize Olarak Aşılmasıyla Kimyasal Desenlerin Üretilmesi.....	87
3.1.3.1.1. PEO NF'lerinden PEG Polimer Fırçaların Yüzeye Lokalize Olarak Aşılmasıyla Kimyasal Desenlerin Üretilmesi.....	87
3.1.3.1.2. ES ile Üretilmiş PEG Nanoşeritlerinin AFM Karakterizasyonu	92
3.1.3.1.3. P2VP NFlerinden P2VP Polimer Fırçaların Yüzeye Lokalize Olarak Aşılmasıyla Kimyasal Desenlerin Üretilmesi.....	95
3.1.3.1.4. ES ile üretilmiş P2VP nanoşeritlerinin AFM karakterizasyonu	99
3.1.4. NFES Yöntemi ile Yüzey Üzerinde Pozisyon Kontrollü Hizalanmış Kimyasal Desenlerin Üretimi.....	101
3.1.5. Yüksek Kimyasal Aykırılık ve Çözünürlükte Kimyasal Desenlerin Üretimi.....	103
3.1.5.1. Yüksek ve Düşük Molekül Ağırlıklı PEO Harmanlarıyla Polimer Fırça Desenlerin Üretimi	104
3.1.5.2. Altaş Yüzeyinin Düşük Enerjili Moleküller ile Modifikasyonu.....	107
3.2. İndirekt Nanoliflitografisi (ESPNL) ile Yüzeyler Üzerinde Yüksek Çözünürlükte Kimyasal Desenlerin Üretimi	113
3.2.1. Homojen Yüzeyler Üzerinde Polimer Fırçaların Oluşturulması	114
3.2.2. Nanoşerit Formunda Kimyasal Desenlerin Üretilmesi ve Kontrolü	118
3.2.3. İndirekt Nanoliflitografisi ile Farklı Kimyada Nano Desenlerin Oluşturulması	123

3.3. Direkt ve İndirekt Nanoliflitografisi Yöntemleriyle Üretilen Nano Desenlerin Potansiyel Uygulamaları	125
3.3.1. Nano Desenlerin Farklı Kimyada Nanokristaller İçin Şablon Olarak Kullanımı	126
3.3.2. Yüzey Üzerinde Çoklu Kimyasal Desenlerin Üretimi	130
3.3.3. Nano Desenlerin SERS uygulamaları	132
3.3.4. Nano Desenlerin Mekansal Olarak Tanımlanmış Elektrotlar Olarak Kullanımı	138

4. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	142
KAYNAKÇA	145
ÖZGEÇMİŞ.....	156

KISALTMALAR

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskopy (Atomic Force Microscopy)
Ag	: Gümüş
Au	: Altın
DCM	: Diklorometan
DMF	: N, N- Dimetilformamid
DW	: Saf Su (Distilled water)
ERNAM	: Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
ES	: Elektroeğirme (Electrospinning)
ESPNL	: Elektroeğirme nanolitografi (Electrospin nanolithography)
NF	: Nanolif (Nanofiber)
NFES	: Yakın Alan Elektroeğirme (Near Field Electrospinning)
NK	: Nanokristal (Nanocrystal)
P2VP.OH	: Hidroksil ile sonlandırılmış poli(2-vinil pirdin)
P2VP	: Poli(2-vinil pirdin)
PEG.OH	: Hidroksil ile sonlandırılmış poli (etilen glikol)
PEG	: Poli (etilen glikol)
PEO	: Poli (etilen oksit)
PMMA	: Poli (metil metrakilat)
Pt	: Platin
Q-dot	: Kuantum Noktacıklar (Quantum Dots)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopy (Scanning Electron Microscopy)
SERS	: Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Spektroskopisi

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. P2VP liflerinin üretimi için ES işleminde kullanılan parametreler.....	50
Tablo 3.2. PEO liflerinin üretimi için ES işleminde kullanılan parametreler	59
Tablo 3.3. Uç fonksiyonlu P2VP NFlerinin üretiminde ES parametreleri.....	70
Tablo 3.4. Farklı tambur hızlarında ES işlemi görmüş PEO/DCMDMF numunelerinin lif çap dağılım verileri.....	73
Tablo 3.5. Farklı konsantrasyonlarda NFES işlemi ile üretilen PEO nanoliflerinin parametreleri.....	77
Tablo 3.6. Farklı voltajlarda NFES işlemi ile üretilen PEO nanoliflerinin parametreleri.....	79
Tablo 3.7. Farklı alttaş hızlarında NFES işlemi ile üretilen PEO nanoliflerinin parametreleri.....	82
Tablo 3.8. NFES ile üretilmiş PEG nanoşeritlerinin aşılama sıcaklıkları ve sabitleştirilen altın nanokristallerinin çapları.	101
Tablo 3.9. PEG harmanlarıyla üretilmiş nanoliflerden lokalize aşılama parametreleri.....	104
Tablo 3.10. Farklı sıcaklıklarda işlem görmemiş ve hidrofobikleştirilmiş yüzeyler üzerinde oluşturulan kimyasal desenlerin orijinal nanolif boyutuna göre baskılama ve yayılma oranlarının istatistikleri	111
Tablo 3.11. Döndürerek kaplanmış PEG ve P2VP çözeltileri ve kaplama parametreleri.....	115
Tablo 3.12. PEG ve P2VP polimer fırçalarının elipsometre ile kalınlık ölçümleri.....	115
Tablo 3.13. PEG ve P2VP polimer fırçalarının elipsometre ile kalınlık ölçümleri.....	116

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Doğada rastlanılan nano desenler ile ilgili SEM görüntüleri.....	6
Şekil 1.2.	Farklı boyut ve şekillerde sentezlenmiş metalik NK'ler	11
Şekil 1.3.	Farklı boyutlarda üretilmiş yarıiletken NK'lerin ultraviyole ışık altında uyarımları sonucu gösterdikleri emisyon renklerine ait fotoğraf (üst) ve bu NK'lerin yığın yapıdan farklı olarak band yapılarının gösterildiği şematik (alt).....	12
Şekil 1.4.	Bir NK'in elektromanyetik dalga ile etkileşimi sonucu oluşan yüzey plazmon rezonansının şematik gösterimi.....	13
Şekil 1.5.	NK'lerin mekânsal olarak tanımlanmış yüzeyler üzerine sabitletmesinde kullanılan mekanizmalara ait örnekler	14
Şekil 1.6.	Farklı rejimlerde aşılana polimer zincirlerinin şematik gösterimi.....	16
Şekil 1.7.	Polimer fırça oluşturma mekanizmalarının şematik gösterimi.	17
Şekil 1.8.	Polimer fırçaların şematik gösterimi.....	18
Şekil 1.9.	Artan potansiyel fark altında Taylor konisinin oluşumunu ve Taylor konisi ucundan polimer jet başlangıcını gösteren fotoğraf.....	20
Şekil 1.10.	Elektroegirme işleminin ve bileşenlerinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 1.11.	Jet oluşumu sırasında oluşan bükülme kararsızlıklarını gösteren şematik.....	22
Şekil 1.12.	NFES yönteminde jet oluşumu. a: tungsten tip ucundan kısa süreli jet oluşumunu gösteren şematik ve uçtaki damladan jet oluşumunu gösteren fotoğraf.	26
Şekil 1.13.	NFES işleminde çeşitli işlem parametrelerinin üretilen nanolif çaplarına etkisini gösteren grafikler.....	27
Şekil 1.14.	NFES işleminde alttaş hareket hızının üretilen nanolif çapına etkisini gösteren grafik ve yüksek-düşük hareket hızında üretilmiş nanoliflerin karşılaştırıldığı SEM görüntüsü	28
Şekil 2.1.	Çalışmada kullanılan ES sistemi.....	31
Şekil 2.2.	Çalışmada kullanılan NFES sistemi	32
Şekil 2.3.	Taramalı elektron mikroskopunun çalışma prensibini (sol) ve taramalı elektron mikroskopunda oluşturulan elektronların yüzey ile etkileşimi gösteren şematik (sağ).....	34

Şekil 2.4.	Çalışmada kullanılan ZEISS marka EVO LS10 model SEM sistemi.	35
Şekil 2.5.	Atomik kuvvet mikroskopunun şematik gösterimi, çalışma prensibi.....	36
Şekil 2.6.	Çalışmada kullanılan BRUKER marka Veeco Multimode 8 model AFM sistemi	36
Şekil 2.7.	Çalışmada kullanılan WITec Alpha 300 M+ konfokal Raman spektrometresi.....	37
Şekil 2.8.	Çalışmada kullanılan Biolin Nanoscience marka UV-ozon temizleyici.....	38
Şekil 2.9.	Çalışmada kullanılan Gaertner marka LSE-USB model elipsometre cihazı.	39
Şekil 2.10.	Çalışmada kullanılan Attension marka Theta Lite model gonyometre cihazı.	40
Şekil 2.11.	Direkt nanoliflitografisi yönteminin şematik gösterimi.....	42
Şekil 2.12.	İndirekt nanoliflitografisi yönteminin şematik gösterimi	45
Şekil 3.1.	Düşük molekül ağırlığında (40 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda P2VP'nin DMF ile elektrospinlenmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri	51
Şekil 3.2.	Yüksek molekül ağırlığında (200 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda P2VP'nin DMF ile elektrospinlenmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri.....	52
Şekil 3.3.	Düşük molekül ağırlığında (40 kg/mol) P2VP'nin kloroform ile elektrospinlenmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri	53
Şekil 3.4.	Düşük molekül ağırlığında (40 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda P2VP'nin DMF/DCM karışımı (3:1) ile elektrospinlenmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri.....	54
Şekil 3.5.	Düşük molekül ağırlığında (40 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda P2VP'nin DCM/DMF karışımından (3:1) elektrospinlenmesi sonucu elde edilen numunelerin lif çap dağılımı analizleri	55
Şekil 3.6.	Yüksek molekül ağırlığında (200 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda P2VP'nin DMF/DCM karışımı (3:1) ile elektrospinlenmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri	56

Şekil 3.7.	Yüksek molekül ağırlığında (200 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda P2VP'nin DMF/DCM karışımı ile elektrospinlenmesi sonucu elde edilen numunelerin lif çap dağılım grafikleri ve istatistikler verileri	58
Şekil 3.8.	Düşük molekül ağırlığında (35 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun kloroform ile elektroğrilmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri	61
Şekil 3.9.	Düşük molekül ağırlığında (35 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun DCM/DMF karışımı (1:1 v/v) ile elektroğrilmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri.....	62
Şekil 3.10.	Düşük molekül ağırlığında (35 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun DCM/DMF karışımı (3:1 v/v) ile elektroğrilmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri.....	63
Şekil 3.11.	Yüksek molekül ağırlığında (200 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun DCM/DMF karışımı (3:1 v/v) ile elektroğrilmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri	64
Şekil 3.12.	Yüksek molekül ağırlığında (200 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun DCM/DMF karışımı (3:1 v/v) ile elektroğrilmesi sonucu elde edilen numunelerin lif çapı dağılım grafikleri ve istatistiksel verileri	65
Şekil 3.13.	Düşük molekül ağırlığında (35 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun saf su ile elektroğrilmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri	67
Şekil 3.14.	Yüksek molekül ağırlığında (200 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun saf su ile elektroğrilmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri	68
Şekil 3.15.	Yüksek molekül ağırlığında (200 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun saf su ile elektroğrilmesi sonucu elde edilen numunelerin lif çapı dağılım grafikleri ve istatistiksel verileri.....	69
Şekil 3.16.	P2VP/P2VP.OH polimer harmanından elde edilen lif numunelerinin SEM görüntüleri, lif çap dağılım grafiği ve istatistiksel verileri	71

Şekil 3.17. Farklı toplayıcı hızlarında üretilen yüksek molekül ağırlıklı PEO'nun saf su ile elektrospinlenmesi ile elde edilen lif numunelerinin SEM görüntüleri ve lif çap dağılım analiz grafikleri	72
Şekil 3.18. Farklı toplayıcı hızlarında üretilen yüksek molekül ağırlıklı PEO'nun saf su ile elektrospinlenmesi ile elde edilen lif numunelerinin SEM görüntüleri ve lif çap dağılım analiz grafikleri	72
Şekil 3.19. Farklı toplayıcı hızlarında üretilen yüksek molekül ağırlıklı PEO'nun saf su ile elektrospinlenmesi ile elde edilen lif numunelerinin SEM görüntüleri ve lif çap dağılım analiz grafikleri	73
Şekil 3.20. Farklı polimer konsantrasyonlarında elde edilen PEO liflerinin yüksek toplayıcı hızında hizalanma açıları grafikleri	74
Şekil 3.21. Farklı toplayıcı hızlarında üretilen P2VP/P2VP.OH NFlerinin SEM görüntüleri ve NF yönelim açısı grafiği.....	75
Şekil 3.22. ES ve NFES yönteminde Taylor konisi oluşumu	76
Şekil 3.23. Farklı polimer konsantrasyonlarında NFES yöntemi ile üretilen polimer fırça formunda PEO nanoliflerinin SEM görüntüleri.....	79
Şekil 3.24. Voltajın lif çapına ve morfolojisine etkisi. Farklı voltajlarda NFES300PEO-DW5 liflerinin optik görüntüsü.....	80
Şekil 3.25. NFES300PEO-DW5 NF çapı – uygulanan voltaj grafiği.	81
Şekil 3.26. Alttaş hızının NF çapı ve morfolojisine etkisi. NFES300PEO-DW5 NFlerinin farklı alttaş hızlarında optik (1000X büyütme) ve SEM görüntüleri (25000X büyütme) ve NF çapları	83
Şekil 3.27. NFES300PEO-DW5 NF çapları – alttaş hareket hızı grafiği.	83
Şekil 3.28. İki farklı çalışma mesafesinde NFES300PEO-DW5 NFlerinin optik görüntüleri.....	84
Şekil 3.29. NFES ile 20 (sol) ve 100 (sağ) µm aralıklarla yazılan PEG.OH katkısı içeren PEO NF dizilerinin optik görüntüsü.....	85
Şekil 3.30. NFES ile farklı geometrilerde desenlenmiş PEG.OH katkı içeren PEO NFleri.	85
Şekil 3.31. NFES ile üretilmiş P2VP.OH katkısı içeren P2VP NFlerinin optik görüntüsü.	86

Şekil 3.32.	Farklı sıcaklıklarda işlem gören PEO-DW NFlerinin ısıtma öncesi, sonrası ve yıkanıp 40 nm Au NK'leri sabitlendikten sonraki durumlarının SEM görüntüleri.....	89
Şekil 3.33.	Farklı sıcaklıklarda işlem gören PEO-DCM/DMF NFlerinin ısıtma öncesi, sonrası ve yıkanıp 40 nm Au NK'leri sabitlendikten sonraki durumlarının SEM görüntüleri.....	91
Şekil 3.34.	PEO-DW NF'inin ısıtma öncesi, sonrası ve yıkama işlemini takiben AFM analizleri.....	93
Şekil 3.35.	PEO-DCM/DMF NF'inin ısıtma öncesi, sonrası ve yıkama işlemini takiben AFM analizleri	95
Şekil 3.36.	180 °C'de aşılınmış P2VP fırça desenlerinin SEM görüntüleri.....	96
Şekil 3.37.	Farklı sıcaklıklarda işlem gören farklı boyuttaki P2VP.OH içeren NF'lerin ısıtılmadan önceki ve sonraki karşılaştırmalı SEM görüntüleri.....	97
Şekil 3.38.	Farklı sıcaklıklarda işlem gören farklı boyuttaki P2VP.OH içeren NF'lerin ısıtılmadan önceki ve sonraki karşılaştırmalı SEM görüntüleri.....	97
Şekil 3.39.	ES edilmiş P2VP NF'lerinden 200 °C'de yüzeye aşılınmış buna takiben 20 nm altın sabitleştirilmiş P2VP nanoşerit desenlerin farklı büyütmelede SEM görüntüleri	98
Şekil 3.40.	ES edilmiş P2VP NF'lerinden 200 °C'de yüzeye aşılınmış buna takiben 20 nm altın sabitleştirilmiş P2VP nanoşerit desenlerin farklı büyütmelede SEM görüntüleri	99
Şekil 3.41.	P2VP NF'inin ısıtma öncesi, sonrası ve yıkama işlemini takiben AFM analizleri.....	100
Şekil 3.42.	Farklı sıcaklıklarda oluşturulmuş ve Au NK sabitlenmiş NFES300PEG-DW5 nanoşeritlerin SEM görüntüleri	102
Şekil 3.43.	NFES300PEG/35PEG30-DW5 NF'lerinin farklı sıcaklıklarda ısıtma işlem görmeyen önceki ve sonraki boyutları ile ilgili grafik	105
Şekil 3.44.	Farklı sıcaklıklarda PEO NF'lerinden oluşturulmuş ve üzerine 40 nm Au NK'leri sabitlenmiş PEG polimer fırça desenleri ile PEO/PEG harmanından elde edilmiş PEG polimer fırça desenlerinin karşılaştırılması.....	106

Şekil 3.45.	NFES300PEG/35PEG30-DW5 desenlerinin aşılama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri. a.: 120 °C'de aşılama ve 40 nm Au NK'leri sabitleştirilmiş fırça desenlerinin SEM görüntüsü	107
Şekil 3.46.	Hidrofilik (UV-ozon ile modifiye edilmiş) ve hidrofobik (FAS ile modifiye edilmiş) alttaşlar üzerinde farklı sıcaklıklarda aşılama ile elde edilen ve üzerine 40 nm Au NK'leri sabitleştirilen SEM görüntüleri.....	108
Şekil 3.47.	NF'in ısıtma öncesi SEM görüntüsü, aynı NF'in ısıtma sonrası farklı temas açısı değerlerine sahip UV-ozon, FAS ile modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş silisyum alttaş üzerinde oluşturduğu 40 nm Au NK sabitlenmiş desenlerin SEM görüntüleri.	109
Şekil 3.48.	Yüzey modifikasyonunun desen morfolojisine etkisi.....	110
Şekil 3.49.	İşlem aşamalarına göre NF ve nanoşeritlerin AFM görüntüsü ve profil karşılaştırma grafiği.	112
Şekil 3.50.	Direkt nanoliflitografisi yöntemi ile üretilen yüksek desen çözünürlüğüne ve NK sabitlenme oranına sahip PEG fırça nanoşeritlerinin SEM görüntüleri	113
Şekil 3.51.	Farklı çözelti sistemlerinden döndürerek kaplama ile üretilmiş homojen PEG ve P2VP fırçaların temas açısı görüntüleri.....	116
Şekil 3.52.	Farklı çözelti sistemlerinde döndürerek kaplanmış homojen PEG ve P2VP fırçaların temas açısı görüntüleri	117
Şekil 3.53.	Polimer konsantrasyonu-desen ilişkisi.....	118
Şekil 3.54.	Aşındırma süresine bağlı olarak oluşturulmuş PEG fırçalar üzerinde sabitleştirilmiş 20 nm (a) ve 60 nm (b) çapında altın nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.	119
Şekil 3.55.	Nanolif alttaş etkileşimini gösteren grafik. a: farklı boyutlardaki PMMA NF kesitlerinin SEM görüntüleri	120
Şekil 3.56.	Farklı boyutlarda Au NK'lerinin farklı boyutlarda PEG fırça desenleri üzerinde düzenlenmesi	121
Şekil 3.57.	ESPNL yönteminde NFES ile üretilmiş PEG fırça desenlerinin altın nanopartikülleri sabitleştirildikten sonraki SEM görüntüleri	121
Şekil 3.58.	Farklı nanokristaller sabitlenmiş farklı kimyadaki ESPNL ile üretilmiş desenlerin TEM-SEM görüntüleri	122

Şekil 3.59.	NFES ile hizalanan ESPNL yöntemi ile oluşturulmuş Au nanoçubukları sabitlenmiş PEG nanoşeritlerinin SEM görüntüleri.....	123
Şekil 3.60.	İndirekt nanolif litografisi ile üretilen grafen nanoşeritlerinin Raman görüntüsü ve Raman analizi.....	124
Şekil 3.61.	İndirekt nanolif litografisi ile üretilen polidopamin desenlerinin üretimi.....	125
Şekil 3.62.	Üretilen desenlere sabitlenen farklı NK'ler	127
Şekil 3.63.	Üretilen nano desenlerin farklı boyutta ve kimyada NK'ler etkileşim potansiyelini gösteren SEM grafikleri.	127
Şekil 3.64.	Su fazında sentezlenmiş CdSe/ZnS kuantum noktacıkların TEM görüntüsü ve fotoluminesans-absorbans grafiği.	128
Şekil 3.65.	Hekzan ortamında ve su ortamına geçirilmiş CdSe/CdZnS kuantum rod nanoplakaların fotoluminesans-absorbans grafiği	129
Şekil 3.66.	Üretilen nano desenler üzerinde kuantum yapıların sabitlenmesi	130
Şekil 3.67.	Sıralı biriktirme yöntemi ile aynı yüzey üzerinde üretilmiş birbirlerini kesen 30 nm çapında platinyum NK'leri sabitlenmiş P2VP deseninin (dikey desen) ve 60 nm çapında altın NK'leri sabitleştirilmiş PEG desenlerinin (yatay desenler) SEM görüntüleri.	131
Şekil 3.68.	Aynı yüzey üzerinde oluşturulan (60nm Au)(30 nm Pt) çoklu desenlerin elemental analizi.....	132
Şekil 3.69.	Desenlenmiş Au dizilimlerinin SERS etkileri	133
Şekil 3.70.	ESPNL yöntemiyle desenlenmiş PEG fırçaların üzerinde heteroyapıların eldesi.....	135
Şekil 3.71.	Heteroyapılar ile sadece tek bir boyutta NK'ler içeren nano desenler üzerinden alınan rodamin 6G SERS spektralarının karşılaştırılması.....	135
Şekil 3.72	NFES ile oluşturulmuş Au nanoçubuk desenlerinin SERS etkisi ile Rodamin 6G molekülünün tespitinde kullanılması	136
Şekil 3.73.	Nano desenlerin aynı yüzey üzerinde farklı moleküllerin tespiti ile ilgili SERS uygulaması örneği.....	138
Şekil 3.74.	NFES ile yazılmış farklı boyutlarda Au çekirdek içeren nanoşerit desenler üzerinde CTAC-AA ile Ag büyütülmüş bimetalik yapılar.....	140
Şekil 3.75.	Nano desenlerin iletken elektrot olarak kullanılmasıyla ilgili uygulama örneği	141

GİRİŞ

Yüzeyler üzerinde mekansal olarak kontrol edilebilen nano boyutta kimyasal desenlerin oluşturulması pek çok uygulama alanını kapsayan nanobilim açısından kritik öneme sahiptir. Diğer yandan bu desenlerin istenilen pozisyonda ve nano boyutta üretilibilmeleri büyük bir problem teşkil etmektedir. Kimyasal desen çözünürlükleri nano boyutlara indiğinde bu malzemeler üstün özellikler göstermeye başlamaktadır (Roduner, 2006). Yüzeyler üzerinde oluşturulmuş kimyasal desenler bu nanomalzemelerin kontrollü bir şekilde yüzey üzerine yerleştirilmelerine imkan vermekte ve elektronik (Grieve, Mulvaney, & Grieser, 2000), optik (Kelly, Coronado, Zhao, & Schatz, 2003), manyetizma (Goya, Berquó, Fonseca, & Morales, 2003), hücre biyolojisi (Torres, Wu, Holowka, & Baird, 2008) gibi birçok bilimsel ve teknolojik alanda, yapı-özellik ilişkilerinin incelenmesinde ve fonksiyonel cihazların üretilmesinde bir platform olarak kullanılmaktadır. Örneğin, altından NK'lerinden oluşan iki nanoyapı arasındaki mesafe (Rechberger et al., 2003) ve birbirlerine göre oryantasyonlarına (Funston, Novo, Davis, & Mulvaney, 2009) göre bu yapıların yüzey plazmon rezonansları dramatik bir şekilde değişiklik göstermektedir. Bu ve benzeri etkilerden dolayı, son yıllarda sayısız çalışmada desenlenmiş nanoyapılar hem temel bilimsel araştırmalar hem de algılama, katalizör ve anten gibi cihaz geliştirilmesi için bir platform olarak kullanılmıştır (Gramotnev & Bozhevolnyi, 2010; Jain, Huang, & El-Sayed, 2007; Pasquale, Reinhard, & Dal Negro, 2011). Bunların yanı sıra nano boyutta desenlenmiş yüzeyler, nanomalzeme (Onses & Nealey, 2013) ve biyolojik moleküllerin (Yim et al., 2005) heterojen yüzeylerle etkileşimlerinin araştırılmasında da kullanılmaktadır.

Yüzeyler üzerinde kimyasal nano boyutta desenlerin üretilmesinde konvansiyonel ve konvansiyonel dışı olmak üzere iki yaklaşım kullanılmaktadır (Y. Chen & Pépin, 2001). Konvansiyonel nano üretim yöntemleri genel olarak fotolitografi ve elektron demet

litografisi olarak sıralanabilir. Konvansiyonel nanoüretim teknikleri ile polimerler gibi organik veya metaller, yarıiletken seramikler gibi inorganik yapılar yüksek çözünürlüklerde ve doğrulukta desenlenebilmektedirler. Elektronik ve yarıiletken endüstrisinde büyük ölçekli olarak kullanılan fotolitografi tekniklerindeki gelişmeler bu yöntemin çözünürlüğünü birkaç mikron mertebesinde 100 nm'nin altına indirmiştir (Sanders, 2010). Fakat son teknoloji litografi teknikleri çok yüksek altyapı maliyetine ve yüksek düzeyde tecrübeye ihtiyaç duymakta olup ancak dev yarıiletken şirketleri bu teknikleri kullanabilmektedir. Genel olarak küçük şirketlerde ve araştırma merkezlerinde kullanılan fotolitografi teknikleri ise ancak mikron seviyesinde çözünürlük sağlamaktadır. Diğer yandan yüzeylerin 10 nm altında desenlenmesine imkan veren elektron demeti litografisi sistemleri yüksek maliyetlerinin yanı sıra düşük işlem hacimleri nedeniyle teknolojik uygulamalar için uygun değildir (Xia, Rogers, Paul, & Whitesides, 1999). Bütün bu faktörlerin dışında konvansiyonel üretim yöntemleri sadece yüksek pürüzsüzlüğe sahip düz yüzeylerde kullanılabilmekte olup esnek yüzeylerin desenlenmesi, hassas biyolojik ve organik molekül dizilimlerinin oluşturulması, üç boyutlu yapıların üretimi gibi yeni nesil teknolojik uygulamaların ve bilimsel çalışmaların gereklerini karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı sadece inorganik ince filmlerin değil ayrıca polimerik veya biyolojik ince filmler gibi fonksiyonel kimyasal yapıların farklı yüzeyler üzerinde desenlenmesinde konvansiyonel dışı yeni litografi teknikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu doğrultuda üzerinde nano boyutta kimyasal desenler oluşturulmasına imkan veren, konvansiyonel ve konvansiyonel dışı tekniklerin üstün özelliklerine sahip, düşük maliyetli ve geniş bir araştırmacı kitlesinin erişebileceği bir nanoüretim yönteminin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu tez çalışmasında, nano boyutta kimyasal desenler oluşturulmasına imkan veren, konvansiyonel ve konvansiyonel dışı nano üretim tekniklerinin üstün özelliklerine sahip, düşük maliyetli ve geniş bir araştırmacı kitlesinin erişebileceği nano üretim yöntemlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Çalışmada nano boyutlardaki kimyasal desenlemeler elektroegirme (ES) yöntemleri ile üretilmiş nanoliflerin (NF) kendisi veya aracılığıyla oluşturulmuştur. Çalışmada yüzeyler üzerinde nano boyutta kimyasal desenlerin üretilmesinde yüksek hızlı döner toplayıcı geleneksel ES yöntemi ile hizalanmış veya yakın alan elektroegirme (NFES) yöntemi ile mekansal olarak istenilen

pozisyonda üretilen kimyasal desenler başarıyla oluşturulmuştur. Bu tez çalışmasındaki en önemli husus; bu yaygın, basit ve ucuz teknikten yüzeylerin desenlenmesinde yararlanmak ve böylece diğer birçok nano üretim tekniğindeki yüksek maliyeti, kompleks bir cihaz alt yapısına olan gereksinimi ortadan kaldırarak yeni nesil bir fabrikasyon tekniği öne sunmaktır.

Bu tez çalışmasında yüzeyler üzerinde nano boyutta kimyasal desenlerin oluşturulmasında ES ve NFES ile elde edilmiş NF'ler iki ana farklı yaklaşım ile kullanılmıştır. Doğrudan nanoliflitografisi olarak adlandırdığımız ilk yaklaşımda bünyesinde uç fonksiyonlu polimer katkısı barındıran matris görevi görececek polimer çözeltileri ES ve NFES ile yüzeyler üzerinde desenlenmiş ardından polimer NF içerisindeki uç fonksiyonlu polimerler NF iz düşümüne aşılanmıştır. Sonuç olarak elde edilen polimer fırça formunda nanoşeritler üzerine geniş çeşitlilikte (metal, metal oksit, kuantum noktacık) nanokristaller (NK) seçici olarak yüksek konsantrasyonlarda sabitlenmiştir. NK sabitlenmiş nanoşeritlerin SERS ve optoelektronik uygulamalarda uygulama örnekleri gösterilmiştir. Ayrıca bu nanoşeritler üzerine sabitlenen çekirdek görevi görececek metalik NK'ler üzerine çekirdek destekli büyütme yöntemi ile metalik kompleksler biriktirilmiştir. Bu yapıların elektrot uygulamalarında iletken yollar olarak kullanım örnekleri gösterilmiştir.

İndirekt nanoliflitografisi olarak adlandırdığımız ikinci yaklaşımda ise NF'ler kimyasal desenlerin üretilmesinde dolaylı olarak kullanılmıştır. Bu yaklaşım temel olarak yüzeyler üzerinde homojen bir şekilde oluşturulmuş olan fonksiyonel ince filmlerin üzerinde oluşturulan NF'lerin maske olarak kullanılmasını kapsamaktadır. Sırasıyla NF'ler tarafından maskelenmemiş ince film alanlarının aşındırması ve ardından NF maskelerin ortamdan uzaklaştırılması sonucu fonksiyonel ince filmlerden ibaret nanoşeritler üretilmiş bu etkileşim özelliğine sahip nanoşeritler üzerine farklı geometri, özellik ve boyutta NK'ler seçici olarak sabitlenmiştir. Sonuç olarak oldukça yüksek çözünürlükte (50 nm altında genişliğe sahip) desenlenmiş kimyasal desenler başarı ile üretilmiş, bu üretim süresi sırasında kullanılan parametrelerin detaylı analizi gerçekleştirilmiştir. Direkt nanoliflitografisi yönteminde olduğu gibi bu yöntemle de elde nano desenler yüzeyde güçlendirilmiş Raman spektroskopisi (SERS) uygulamasında oldukça düşük konsantrasyondaki analit moleküllerinin belirlenmesi ve tanımlanmasında kullanılmıştır.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında ES edilmiş NF'ler kullanılarak yüzeyler üzerinde kimyasal ve mekânsal olarak tanımlanmış nanoskobik boyutlarda desenler oluşturmaya imkan veren, düşük maliyetli, özel ortam koşulları gerektirmeyen, farklı malzemelerin alttaş yüzeyleri üzerinde desenlenmesine imkan veren iki özgün nanoüretim yöntemi başarı ile geliştirilmiştir. Üretilen nano boyuttaki desenler, NK formunda farklı kimyasal yapılara ve geometrilere sahip fonksiyonel malzemelerin kendiliğinden seçici olarak bu desenler üzerinde düzenlenmesinde kullanılmış ve NK sabitlenmiş bu desenlerin plazmonik, optoelektronik, nanoelektronik uygulamalarda kullanılması adına yüksek potansiyel taşıyan uygulama örnekleri gösterilmiştir.

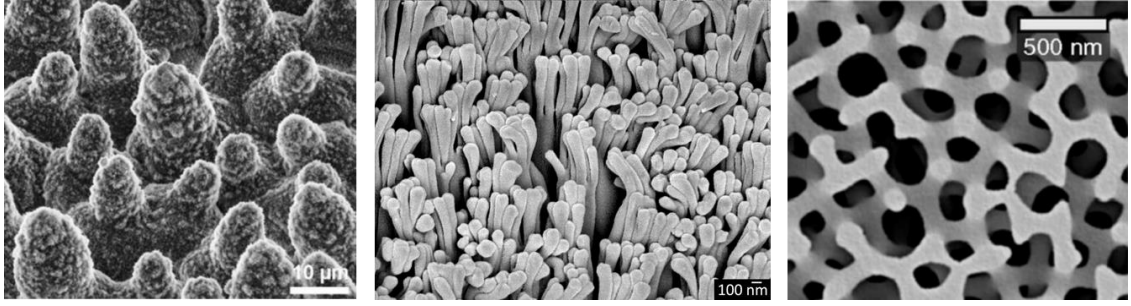


1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Nano Desenler ve Nanoteknoloji

Nanoyapılar en az bir boyutu 1 ila 100 nm arasındaki boyutlara sahip son derece küçük yapılar olarak tanımlanmaktadır. Bununla birlikte akademik camianın “nanomalzeme” veya “nanoyapı” terimini yoğun olarak kullanmalarından dolayı bu terimlerin tanımı belirsizleşmiş ve daha çok 10 µm’den (tek bir hücre boyutundan) küçük yapılar, malzemeler olarak da tanımlanmıştır (Cao, 2004; Xia et al., 1999). Nanoyapılar yığın (bulk) nanoyapılar ve yüzey nanoyapıları olarak sınıflandırılabilirler. Yığın nanoyapılar tekil veya bir araya gelmiş nanoküreler, nanoçubuklar gibi nano malzemelerdir. “Nano desenler” olarak da bilinen yüzey nanoyapıları yüzey üzerinde oluşmuş-oluşturulmuş yapılardır. Nano desenlerin en iyi örnekleri doğada bizzat görülebilir. Doğada zamanın başlangıcından beri nano desenler enfeksiyon önleyicilik (Tripathy, Sen, Su, & Briscoe, 2017), su iticilik (Ensikat et al., 2011), kalıcı renklerin oluşumu (Parnell et al., 2015) ve yapışkan yüzeyler (Ho, Yeo, Lam, & Rodríguez, 2011) gibi pek çok ilginç özelliğin temelinde yer almıştır. Örnek olarak Lotus yaprakları yüzeyindeki mikro ve nano hiyerarşik desenler sayesinde yüksek derecede su iticiliği (147,5° su temas açısı) göstermekte (Ensikat et al., 2011), Gecko, ayaklarında bulunan nano çıkıntılardan kaynaklanan yüksek temas yüzeyi ve bu yüzeylerin kümülatif olarak yüzeyle yaptığı Van der Waals kuvvetleri sayesinde pürüzsüz yüzeylere dahi tırmanabilmekte (Ho et al., 2011), Amerikan papağanı tüylerindeki farklı yönelimlerdeki nano desenler sayesinde çoklu ve kalıcı renkler gösterebilmektedir (Parnell et al., 2015) (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Doğada rastlanılan nano desenler ile ilgili SEM görüntüleri: (sol) Lotus yaprağı yüzeyindeki mikro ve nano hiyerarşik desenler (Ensikat et al., 2011), (orta) Gecko ayak parmaklarındaki nano sütuncuklar (Ho et al., 2011), (sağ) Amerikan papağanı tüylerindeki nano desenler (Parnell et al., 2015).

Geliştirilmiş olan pek çok teknolojinin doğadan esinlenmesiyle oluşturulması gibi doğada rastlanılan bu nanoyapılar da günümüzde nanoteknoloji olarak adlandırdığımız alanda esin kaynağı olmuştur.

Nanoteknoloji boyutları 1 ila 100 nm arasında olan malzemelerin dizayn ve üretimi ile ilgilenen alandır (“Nano,” n.d.). Atomik ve moleküler seviyede malzeme özelliklerinin kontrol ve manipüle edilmesi hakkında olan nanoteknoloji fikrinin öncülüğü ilk defa 1959 yılında American Physical Society derneğinin yıllık buluşmasında Richard P. Feynman’ın ünlü “There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics” isimli konuşmasında atılmış olup; nanoteknoloji fizik, kimya, biyoloji, malzeme, mühendislik bilimleri gibi çoklu disiplinler düzeyinde bir çalışma alanı haline gelmiştir (Toumey, 2009). O zamandan beri nano boyuttaki malzemelerin yığın formlarına nazaran malzemeye kazandırdığı kuantum özellikleri ve yüksek yüzey alanlarından kaynaklanan daha önce görülmemiş eşsiz elektrik, optik, manyetik ve mekanik özelliklerinin araştırılması, bu özelliklerin kontrol edilmesi ve bu özellikleri kullanarak yeni nesil teknolojilerin geliştirilmesi akademik ve endüstriyel çevrelerin ana odağı olmuştur. Bu doğrultuda son elli yılda çeşitli kimyada ve geometrilerde nanoyapıların aşağıdan yukarı yaklaşım (bottom-up) ile sentezlenmesi ve bu malzemelerin mekânsal olarak dizayn edilmiş mikron altı alanlarda desenlenmesi veya makro boyutlarda ince filmlerden, üç boyutlu yığın yapılardan yukarıdan aşağı (top-down) çeşitli yaklaşımlar ile nanoyapıların oluşturulması hakkında devrim niteliğinde çalışmalar ve buluşlar yapılmıştır. Nano boyutta sentezlenmiş nanopartikül temelli malzemelerin veya makro malzemelerden nanoyapıların oluşturulması ve onların üretimi ile birlikte her alanda daha ekonomik, daha verimli, daha hassas çoklu

fonksiyonel cihazlar, insanlığa faydalı uygulamalar geliştirilmiş ve halen büyük bir hızla geliştirilmektedir.

Feynman ünlü “Neden Brittanica Ansiklopedi’sinin bütün yirmi dört cildini bir toplu iğne başına yazamıyoruz?” ifadesini sarf ettiğinden beri son elli yıldır nanoteknoloji fikrinin sunduğu bu minyatürleştirme trendindeki hızlı artış şüphesiz en çok yarı iletken endüstrisinde yer bulmuştur. Bu süreçte yarıiletken malzemelerin nano boyutlarda desenlenmesine imkan veren litografi teknolojilerindeki muazzam gelişim Moore yasası olarak bilinen yonga başına düşen transistör sayısının her iki yılda bir ikiye katlanmasını (Seisyan, 2011), dolayısıyla 1960’lı yıllardaki oda büyüklüğündeki bilgisayarlardan milyonlar mertebesinde daha çok işlem gücüne sahip günümüzde kullandığımız akıllı telefonların üretilebilmesini sağlamıştır. Yarı iletken endüstrisindeki bu inanılmaz gelişimle birlikte malzemelerin nano hatta atomik boyutlarda görüntülenmesi, analizi ve karakterizasyonu ile ilgili tekniklerin paralel gelişimi de gerçekleşmiştir.

1.2. Nano Desenleme Yaklaşımları

Nano boyutta desenlerin üretilmesinde günümüzde en fazla kullanılan yaklaşım yukarıdan aşağı üretim (top-down) yaklaşımıdır. Konvansiyonel litografi olarak adlandırılan bu yaklaşımın benimsendiği litografi teknikleri iki boyutlu nanoyapıların desenlenmesinde çeşitli seri ve paralel teknikler ile genellikle maske ile korunan ince filmlerin ışına maruz kalması ve maruz kalma sonucunda malzemenin uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Konvansiyonel nano desenleme tekniklerinin en başında gelen ve ticari olarak kullanılan, bir yukarıdan aşağı üretim yöntemi olan fotolitografi tekniği temel olarak iki boyutlu desenlerin ışık ile yazılması prensibine dayanmaktadır. Ultraviyole (UV) litografisi olarak da bilinen bu teknikte istenen desenler veya yapılar genellikle önceden dizayn edilmiş deseni üzerinde barındıran kuantz fotomaskelerden geçen UV ışınlarının desenlenecek yüzey üzerindeki ışık hassas polimer kaplamaya (fotorezist) düşürülmesi ile oluşturulur. Fotorezistin ışığa maruz kalan bölgelerinin çapraz bağlanması (negatif fotorezist) ya da çözünebilir hale gelmesi (pozitif fotorezist), ardından istenilen yarı iletken ince filmlerin kaplanması ve rezistin çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemlerle uzaklaştırılması ile birlikte fotomaske üzerindeki desen silisyum alttaşlar üzerinde çeşitli malzeme kompozisyonlarında oluşturulur.

Bu teknikte elde edilebilecek desen çözünürlük limiti Rayleigh kriteri ile belirlenmekte olup kullanılan ışığın dalga boyu ve optik sistemin sayısal açıklığına bağlıdır. Geçmişte 435 nm, 365 nm ve 248 nm dalga boyuna sahip ışık kaynakları kullanılmaktayken, günümüzde bu yöntemle elde edilebilecek çözünürlük 193 nm dalga boyundaki ışık kaynaklarının kullanılması ile 100 nm ve altına kadar inebilmiştir (Pease & Chou, 2008; Seisyan, 2011). Daha düşük dalga boyuna sahip ışık kaynaklarının kullanılması ile daha yüksek çözünürlüklü desenlerin üretimi ile ilgili çalışmalar 193 nm dalga boyuna sahip ışık kaynağı kullanımı ile sınırlı kalmamış, son yıllarda litografi ortamının su ile değiştirilmesi, çift desenleme veya 2019 yılında ilk ticari ürünlerinin çıktığı (Samsung), 13,4 nm dalga boyuna sahip ışık kullanımına dayanan aşırı ultraviyole litografisinin (extreme ultraviolet lithography) (EUVL) kullanımı ile geliştirilmiştir. Fakat fotolitografi teknikleri ancak dev yarıiletken şirketlerin erişebildiği sistemler olup, bu sistemlerin kurulması oldukça yüksek maliyete ve karmaşık altyapıya ihtiyaç duymaktadır.

Radyasyon temelli bir diğer konvansiyonel yukarıdan aşağı nano desenleme tekniği elektron demet litografisidir (electron beam lithography)(EDL). EDL tekniği maske gerektirmeyen bir teknik olup ilk etapta entegre devrelerin üretilmesi için geliştirilmiştir. Bu tekniğin en büyük avantajı desenleme kaynağı olarak elektronların kullanılması, dolayısıyla fotolitografide ışık dalga boyundan kaynaklanan çözünürlük sınırlılıklarına sahip olmamasıdır. Temel olarak EDL tekniğinde lensler ile odaklanmış elektron demeti ile istenilen geometriye sahip yapılar polimer rezist üzerine doğrudan yazılır. Rezistin pozitif veya negatif rezist özelliğine göre EDL işlemine maruz kalmış bölgeler ya seçici olarak yüzeyden çeşitli kimyasal yöntemlerle uzaklaştırılır veya çapraz bağlanarak uzaklaştırılması engellenir. Genellikle pozitif rezist olarak polimetil metakrilat (PMMA), negatif rezist olarak da hidrojen silseskioksan (HSQ) kullanılan bu yöntemde 10 nm altındaki çözünürlükler kolaylıkla elde edilebilse de (Tseng, Chen, Chen, & Ma, 2003) öte yandan EDL sistemlerinin yüksek maliyetlerinin yanı sıra düşük işlem hacimleri nedeniyle seri üretim gerektiren teknolojik, endüstriyel uygulamalar için uygun olmayıp günümüzde daha çok küçük ölçekli laboratuvar araştırmalarında kullanılmaktadır.

Konvansiyonel desenleme-üretim yöntemlerinin bahsedildiği üzere karmaşık ve yüksek maliyetli altyapıya ihtiyaç duymasının yanı sıra bu yöntemler ultra düzlükteki silisyum

levhalar üzerinde belirli inorganik malzemelerin desenlenmesi için geliştirilmiştir ve esnek yüzeylerin desenlenmesi, hassas biyolojik ve organik molekül dizilimlerinin oluşturulması, fonksiyonel moleküller-partiküller için etkileşimli ara yüz görevi görecektir. Özellikleri kontrol edilebilir şablon ara yüzlerinin oluşturulması, üç boyutlu yapıların üretimi gibi yeni nesil teknolojik uygulamaların ve bilimsel çalışmaların gereklerini karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple konvansiyonel desenleme tekniklerinin çözünürlüklerine ulaşabilen, daha ucuz daha verimli nano desenleme yaklaşımları geliştirilmeye çalışılmış ve bu teknikler konvansiyonel dışı desenleme teknikleri olarak adlandırılmıştır (Xia et al., 1999). Bunların en başında yine bir yukarıdan aşağı teknik olan ve yüzeyler üzerinde yüksek çözünürlüklü nano desenlerin verimli bir şekilde üretiminde kullanılan nano-damgalama (nanoimprint) litografisi gelmektedir. Topografik desenler içeren kalıpların yüzey üzerine termo-mekanik veya UV kürleme işlemi ile basılması esasına dayanan nano-damgalama litografisi, farklı yüzeylerin ve geniş yüzey alanlarının nanometre çözünürlükte desenlenmesi için oldukça etkin bir yöntemdir (L. J. Guo, 2007). Bu yöntemin en büyük avantajı kalıp bir kere hazırlandığında basitçe farklı yüzeyler üzerinde uygulanabilmesi, defalarca kullanılabilmesi, dolayısıyla işlemin ekonomik ve üretim hacminin yüksek olmasıdır. Bu yönleriyle, yöntem yarı iletken endüstrisi yol haritasına alınmış, gelecekte çip üretiminde ve yarı iletkenler dışında farklı malzemelerde kullanılması öngörülmüştür. Öte yandan, yöntem için gerekli yüksek çözünürlük ve kalitedeki kalıbın ancak EDL ile hazırlanabilmesi ve yine geniş alanların desenlenebilmesi için kontrollü basınç uygulama yetisine sahip cihaz alt yapısının gerekmesi altyapı ve proses maliyetlerini arttırmakta ve yöntemin erişilebilirliğini azaltmaktadır. Nano-baskılamaya benzer şekilde kalıp kullanımı esaslı desen üretiminde etkili bir diğer yaklaşım yumuşak litografidir (soft lithography). Mikrokontakt baskılama, replika kalıplama, mikroakışkan desenleme gibi pek çok farklı tekniği kapsayan, mikro desenlerin üretiminde etkin bir yaklaşım olan bu yöntemin temel avantajı uygulama kolaylığı ve farklı malzemelerin farklı özellikteki yüzeyler üzerinde uygulanabilmesidir. Fakat bu yaklaşım ile nano boyutta desenlerin üretiminde aynı başarı sağlanamamaktadır (Rogers & Nuzzo, 2005). Kalıp-şablon temelli bir başka desenleme yöntemi nanoküre litografisidir (nanosphere lithography)(NKL). Bu yöntemde dikey biriktirme, elektroforetik biriktirme, döndürmeli kaplama, sedimentasyon gibi farklı tekniklerle alttaş üzerinde organize edilen polimer (genellikle polistiren) veya silika nanoküreleri maske olarak

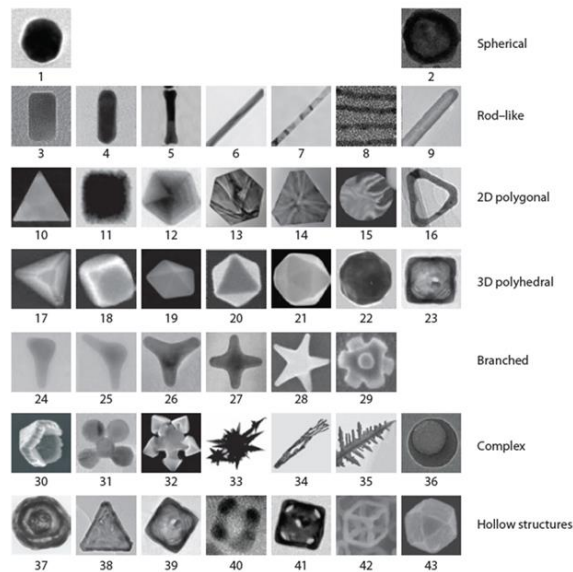
kullanılmaktadır. Nanoküreler tarafından oluşturulan desen, desenlenecek malzemelerin yüzeye nüfuz ettirilmesi veya reaktif iyonlar ile aşındırılmasıyla oluşturulmaktadır (Haynes & Van Duyne, 2001). Yöntemin uygulama kolaylığı ve spesifik cihazlara ihtiyaç duymaması yöntemin en önemli avantajı iken diğer yandan yüzey üzerine organize olan nanoküre maskelerinden elde edilecek desenlerin sınırlı geometrilerde oluşması, nanokürelerin geniş alanlarda organizasyonunun zorluğu ve organizasyon sırasında nanokürelerden veya bir araya gelme sürecinden kaynaklanan hatalar ve boşluklar bu yöntemin sınırlılıklarıdır.

Konvansiyonel dışı desenleme tekniklerinin bir diğer grubu maske veya kalıp gerektirmeyen, desenlerin doğrudan yazımı temelli tekniklerdir. Bunlardan taramalı uç (scanning probe) litografisi (TUL) olarak bilinen esasında AFM, STM gibi fiziksel mikroskop proplarının desenleme için kullanılmasına dayanan teknik ile oldukça yüksek çözünürlüklerin elde edilebilmesi, kullanılan mekanizmaya göre aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı her iki temel üretim yöntemini kapsayabilmesi ve yüksek desen kontrolü sağlaması sebebiyle bilimsel çalışmalar, araştırmalar için oldukça uygun bir yöntem ola gelmiştir (Ginger, Zhang, & Mirkin, 2004). Bu avantajlarına rağmen TUL işlemi ciddi bir altyapı ve tecrübe birikimi gerektirmektedir. Desenlerin doğrudan oluşturulması adına bir diğer önemli teknik jet baskılama teknikleridir. Basitlik, düşük maliyet, esnek yüzeyler ile uyumluluk, hassas ve çoklu molekül-nanokristal dizilimlerinin oluşturulabilmesi, malzemelerin verimli kullanılması gibi özellikleriyle jet baskılama teknikleri yüzeylerin desenlenmesinde oldukça umut vaat edici bir platform sunmaktadır (de Gans, Duineveld, & Schubert, 2004). Öte yandan, konvansiyonel mürekkep püskürtmeli (ink-jet) yazıcı sistemleriyle tekrar edilebilir bir şekilde üretilebilecek desenlerde en küçük çizgi genişliği veya nokta çapı 10-20 µm arasındadır. Rogers ve arkadaşlarının geliştirdiği alternatif bir doğrudan desenleme yöntemi olan polimer temelli mürekkeplerin küçük açıklıktaki nozüllerden doğrudan yüzey üzerinde elektrik alan etkisiyle yazılmasına dayanan elektrohidrokinamik jet baskılama (EJB)(Park et al., 2007) yönteminde ise mikron altından 100 nm'ye (Park, Lee, Paik, Lu, & Rogers, 2008) varan desenler üretilebilmektedir. Fakat bu yöntemde desen çözünürlüğü kullanılan uç açıklığına oldukça bağlıdır ve bu küçük açıklıkları ancak çekme yöntemi ile üretilmiş, oldukça kırılğan özellikteki borosilikat uçlar sağlayabilmektedir. Ayrıca EJB sistemleri özel yapım (custom) yazıcılar olup ticari olarak mevcut değildir ve bu yazıcılar dünyada sadece birkaç merkezde bulunmaktadır.

Bu özel sistemlerin kurulması için gerekli maliyet ve tecrübe birikimi tekniğin geniş bir araştırmacı kitlesi tarafından kullanımını sınırlamaktadır.

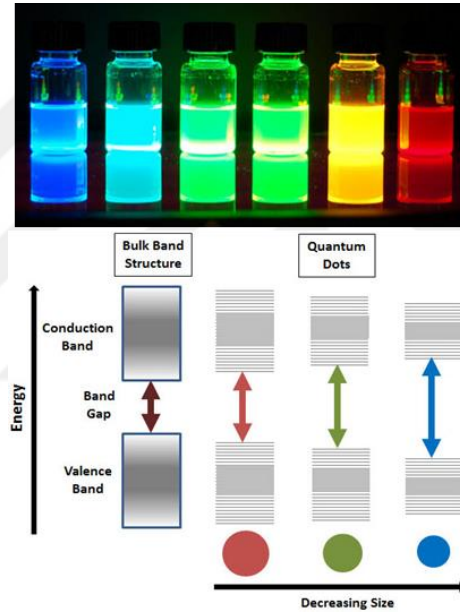
1.3. Nanokristaller, Nanokristallerin Mekansal Olarak Tanımlanmış Yüzeyler Üzerinde Biriktirilmesi ve Önemi

Atomların bir araya gelerek oluşturdukları 1 ila 100 nm arasındaki boyutlara sahip kristal formda kolloid kümeler nanokristal (NK) veya nanopartikül denmektedir. Tekil atom hallerinden daha karmaşık olsalar da yığın halindeki formlarına nazaran boyut ve şekil özelliklerinden kaynaklanan fiziksel ve kimyasal üstün özelliklerinden ötürü NK'ler üzerinde son otuz yıldır yoğun çalışmalar yürütülen önemli bir konu haline gelmiştir. Bu özgün özelliklerinden dolayı NK'ler fotonik (Kelly et al., 2003; Ozbay, 2006), plazmonik (Genç et al., 2017; Ozbay, 2006; Reboud et al., 2013), katalitik (Bell, 2003; Piella et al., 2017; Ruditskiy, Peng, & Xia, 2016; Wu, Wang, & Li, 2014), elektronik (Chen et al, 2012; Layani, Kamyshny, & Magdassi, 2014) ve biyolojik (Parak et al., 2003; Salata, 2004) uygulamalar gibi önemli alanlarda temel yapı taşları olarak kullanılmaktadırlar. Metalik, yarı iletken, dielektrik ve polimerik malzemelerden veya kombinasyonlarından oluşturulabilen NK'lerin ıslak kimyasal yöntemler ile sentez teknikleri günümüzde oldukça iyi bilinmekte olup çok çeşitli şekillerde ve boyutlarda NK'ler kolloid ortamda üretilmektedirler. Örnek olarak Şekil 1.2'de birbirinden farklı boyutlarda ve şekillerde sentezlenmiş olan 43 farklı çeşit metalik NK gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Farklı boyut ve şekillerde sentezlenmiş metalik NK'ler (Tan et al., 2011).

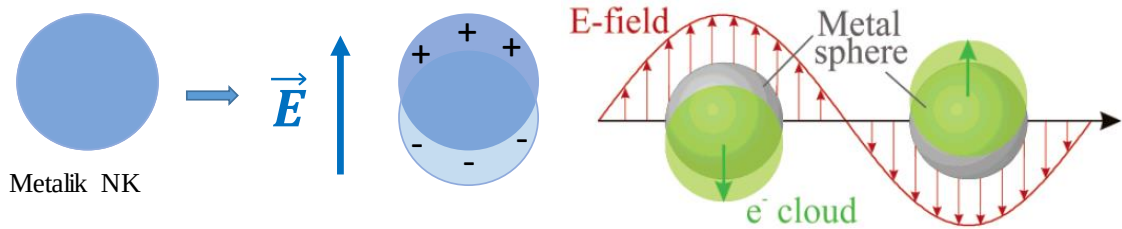
NK'lerin tek başına ve birbirleriyle olan etkileşimlerinden açığa çıkan en önemli kollektif veya tekil özelliklerinden birisi plazmonik özellikleridir. Metalik ve yarı iletken NK'ler boyutlarına, şekillerine ve birbirleri arasındaki uzaysal konumlarına bağlı olarak farklı optik özellikler sergilerler (Eustis & El-Sayed, 2006). Yarı iletken NK'ler boyutlarına göre yığın yapıdan farklı olarak farklı band yapıları, enerji bariyerlerine sahiptirler. Elektromanyetik dalgalara karşı farklı etkileşimler gösteren yasak band aralıklarına sahip olmaları nedeniyle yasak band aralıklarına bağlı olarak farklı enerjideki elektromanyetik dalgalara ile uyarılırlar sonuç olarak da band aralığı genişliği kadar enerjide foton emisyonu gösterirler (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Farklı boyutlarda üretilmiş yarıiletken NK'lerin ultraviyole ışık altında uyarımları sonucu gösterdikleri emisyon renklerine ait fotoğraf (üst) ve bu NK'lerin yığın yapıdan farklı olarak band yapılarının gösterildiği şematik (alt) ("Quantum Dots | Sigma-Aldrich," n.d.).

Metalik NK'ler iletim bandlarındaki elektronlarının elektromanyetik dalgalara elektrik alanı ile etkileşimi sonucu görünür dalgaboylarında kuvvetli bir absorpsiyon gösterirler. Elektromanyetik dalgalara sahip olduğu elektrik alan NK'deki serbest elektronlar üzerine bir kuvvet uygular. Bu kuvvet ile NK'i oluşturan atomların yük merkezleri asimetrik bir şekilde yer değiştirerek bu yer değişikliği sonucu elektrikselsel dipol momentleri oluşur. Bu etki sonucu NK'deki serbest elektronlar elektrik alan vektörüne

bağlı olarak bir osilatör gibi salınım yapmaya başlar. Şekil 1.4’de gösterilen bu salınıma lokalize yüzey rezonansı denir (Kelly et al., 2003) ve bu etki NK’lerin özellikleri ile kontrol edilebilmektedir.



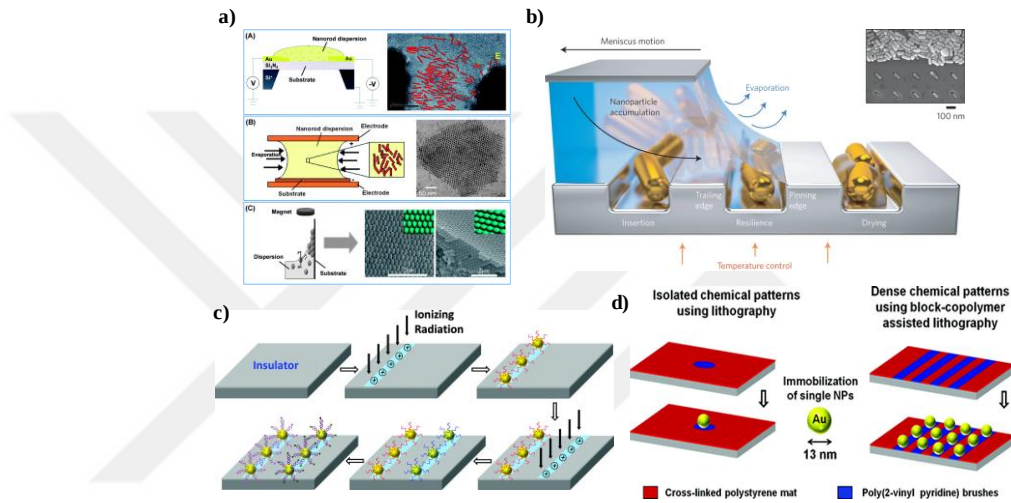
Şekil 1.4. Bir NK’in elektromanyetik dalga ile etkileşimi sonucu oluşan yüzey plazmon rezonansının şematik gösterimi (Kelly et al., 2003).

NK’lerin birbirleri arasındaki uzaysal konumuna bağlı olarak tekil plazmonlar etkileşerek yoğun elektromanyetik alanlar oluştururlar, bu alanlar sıcak nokta (hot spot) diye tanımlanır ve bu yoğun elektromanyetik alanlar “Yüzeyde Gelişmiş Raman Saçılımı” (SERS) olarak adlandırılan, moleküllerin parmakizi sinyallerin artırılması uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Alvarez-Puebla & Liz-Marzán, 2010).

NK’lerin anlatılan bu tekil ve kollektif özelliklerinin kontrolü ve bu özelliklerin spesifik uygulamalarda kullanılması için bu yapıların kolloid formda değil de katı yüzeyler üzerinde mekânsal olarak kontrol edilmiş önceden dizayn edilmiş alanlarda oluşturulması büyük önem taşımaktadır. Mekansal olarak tanımlanmış yüzeyler üzerinde yapı blokları olarak NK’lerin bir araya kendiliğinden veya organize edilerek gelmesiyle oluşturulan NK yığın yapılar, sahip oldukları kontrol edilebilir etkileşim özellikleriyle yeni nesil uygulamalarda büyük potansiyel göstermektedirler. Örnek olarak katı yüzey üzerinde altın NK’lerinden oluşturulan nanoyapıların karbonmonoksitin karbondioksit'e dönüştürülmesi uygulamasında boyutlarına bağlı olarak farklı düzeyde katalitik aktivasyon gösterdiği belirtilmiştir (Bell, 2003).

Fakat bu yapıların yüzeyler üzerine yüksek hassaslıkla tanımlanmış bölgelerde organize edilmesi, NK’lerin yüzey üzerine yüksek seçicilikle ve güçlü kuvvetlerle etkileşmesi araştırmacıların çözmek istedikleri oldukça kritik bir konudur. Bu doğrultuda NK’lerin mekânsal olarak tanımlanmış bölgelerde organizasyonunun sağlanması ile ilgili pek çok yaklaşım sunulmuştur. Bu yaklaşımlar yüzeyler üzerinde etkileşimli desenlerin oluşturulması ve NK’lerin oluşturulan bu desenler üzerinde düzenlenmesi temelli olup

fiziksel-topografik ve kimyasal desenleme olarak iki genel grupta incelenebilir (Grzelczak et al., 2010; Koh, 2007). Şekil 1.5’de özetlendiği gibi NK’lerin mekânsal olarak tanımlanmış desenler üzerine sabitlenmesinde elektrik-manyetik dış alanlar (Jiang et al., 2015; Ma et al., 2007; Palteau et al., 2011), kimyasal etkileşimler, kapiler kuvvet etkisi (Flauraud et al., 2017; S. Y. Zhang, Regulacio, & Han, 2014), Watson-Crick DNA çiftlenmesi (Lalander, et al., 2010; Onses et al., 2011) gibi mekanizmalar kullanılmıştır.



Şekil 1.5. NK’lerin mekânsal olarak tanımlanmış yüzeyler üzerine sabitlenmesinde kullanılan mekanizmalara ait örnekler. a: elektrostatik-manyetik ve ara yüzey destekli sabitleme (Zhang, Regulacio, & Han, 2014), b: topografik yüzeylerde kapiler kuvvet etkisi ile sabitleme (Flauraud et al., 2017), c: DNA destekli sabitleme (Onses et al., 2011), d: kimyasal desenler vasıtasıyla sabitleme (Onses et al., 2012).

Bu mekanizmaların arasından özellikle kimyasal desenleme kuvvetli ve kontrol edilebilir NK-alttaş etkileşimi ve farklı çeşitte ve boyutta NK’lere uygulanabilirliğiyle öne çıkmaktadır. Kimyasal desenlemede en tercih edilen yöntem yüzey ve NK’ler arasında kuvvetli arayüzeyler olarak işlev gören tek tabakalı moleküllerin yüzeyde çeşitli kimyasal işlemlerle yerinde ve kendiliğinden oluşturulmasıdır. Kendiliğinden düzenlenmiş tekil katmanlar (SAM)(self assembled monolayers) olarak adlandırılan bu yapılar NK’lerin ve biyolojik malzemelerin yüzey üzerine seçici olarak sabitlenmesi için oldukça uygun platformlardır. SAM’lar yüzey üzerinde aşağıdan yukarı veya yukarıdan aşağı üretim yaklaşımıyla çok ince bir katman halinde (birkaç nm)

oluşturulabilirler. Bu ince filmlerin oluşturulmasında en çok fonksiyonel gruplar içeren polimerler kullanılmaktadır.

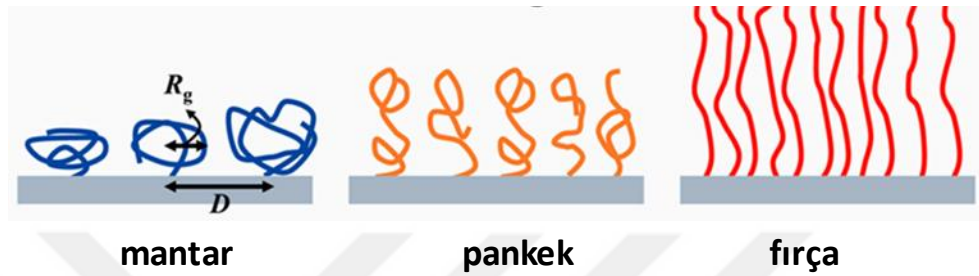
Bu tez çalışmasında da kimyasal desenlerin anlatılan üstün özelliklerinden faydalanılmıştır. İleriki kısımlarda detaylı bir şekilde anlatılacak olan, polimer fırça temelli SAM desenleri mekansal olarak tanımlanmış bölgelerde oluşturulmuş, oluşturulan kimyasal desenler pek çok farklı özellikteki NK'in yerinde kendiliğinden sabitlenmesinde kullanılmıştır.

1.4. Polimer Fırçalar, Özellikleri, Polimer Fırçalardan Oluşturulan Nano Boyutta Kimyasal Desenler

Polimer fırçalar belirli bir yüzeye bir ucundan kovalent bağlarla bağlanan polimer zincirlerinin ince filmidir (Brittain & Minko, 2007; Christau, Genzer, & Von Klitzing, 2014). Uygun çözücü ortamında olması durumunda yüksek konsantrasyonda yüzeye bir uçlarından bağlanan (aşılana) polimer zincirleri arasında oluşan osmotik basınç ve sterik itme kuvveti etkisi sonucunda bu zincirler termodinamiksel olarak birbirleriyle etkileşmezler ve yüzeyden yukarı doğru bir konformasyonda uzayarak dengede kalırlar (Brittain & Minko, 2007). Bu konformasyon fırça yapısına benzediği için bu zincir topluluğuna polimer fırça ismi verilmektedir. Polimer zincirleri katı yüzeyler üzerine iki farklı mekanizma ile bağlanırlar. Zincirlerin Van der Waals bağları gibi elektrostatik kuvvetlerle etkileşimler ile bağlanmasına fiziksel bağlanma, kovalent veya hidrojen bağları gibi kimyasal bağlarla bağlanmasına ise kimyasal bağlanma denmektedir.

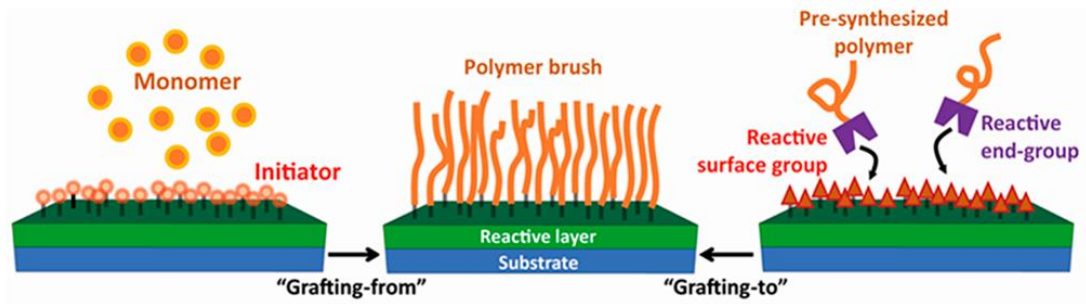
Katı yüzey üzerine bağlanan polimer zincirlerinin aşılama potansiyelinde çözücünün ve zincir-yüzey arasındaki etkileşiminin büyük önemi vardır. Altlık üzerine aşılana birim alandaki zincir sayısına aşılama yoğunluğu (grafting density) denmektedir. Aşılama yoğunluğu arttıkça D ile gösterilen aşılana zincirler arasındaki mesafe azalır. Zincirler yüzeye aşılandığında yüzeyden yukarı doğru uzamış helezoid konformasyondaki zincirin R_g olarak ifade edilen dönme yarıçapı (radius of gyration) değeri ile D değeri arasındaki fark ilişkisi zincirlerin nasıl bir aşılama rejimi sergileyeceğini gösterir. Bu ilişkiye göre polimer zincirler üç farklı rejimde yüzeye aşılanırlar: D , R_g 'den büyük olduğu durumda zincirler aşılama aşılama yoğunluğuna ve zincirin aşılama segmentlerine göre mantar veya pankek yapısını oluştururlar. Eğer aşılama yoğunluğu düşük ve zincir sadece uç kısmından aşılanıyorsa mantar, aşılama

yoğunluğu daha yüksek ve zincir farklı segmentlerinden de yüzeye aşılaniyorsa pankek yapısında aşılama gerçekleşir. Tersi durumda ise yüksek konsantrasyonda iyi çözücü ortamında aşılammış zincirler uzayan bir konformasyon sergileyerek fırça yapısı rejimini oluştururlar (Kleshchanok, Tuinier, & Lang, 2008). Şekil 1.6’da bu rejimler görselleştirilmiştir.



Şekil 1.6. Farklı rejimlerde aşılana polimer zincirlerinin şematik gösterimi

Polimer fırçaların oluşma mekanizması ile ilgili önemli bir konu polimer fırçaların aşılama şekilleridir. Eğer polimer fırçalar, yüzeye kimyasal kuvvetlerle bağlanmış polimerizasyon başlatıcılar vasıtası ile monomerlerden polimerizasyon etkisiyle oluşturuluyorsa bu polimer fırça üretme tekniğine “yüzeyden aşılama” (grafting to) yöntemi denir ki bu yöntem ile oldukça yüksek aşılama yoğunluğunda polimer fırçalar oluşturulabilmektedir. Öte yandan genellikle “atom transfer radikal polimerizasyon” (ATRP)(atom transfer radical polymerization) ismi verilen bu teknik işlem koşullarına karşı oldukça hassas olup, polimerizasyon işleminin tamamlanmasında karmaşık kimyasal ve fiziksel süreçlere gereksinim duymaktadır. Daha basit ve daha az maliyetli diğer bir yöntem ise önceden sentezlenmiş reaktif uç fonksiyonlu polimer zincirlerinin ısı ile altta yüzeyine difüze ettirilmesi neticesinde reaktif uçlarından yüzeydeki reaktif gruplara kovalent olarak bağlanması temelli “yüzeye aşılama” (grafting from) yöntemidir (Şekil 1.7) (Kim et al., 2015).

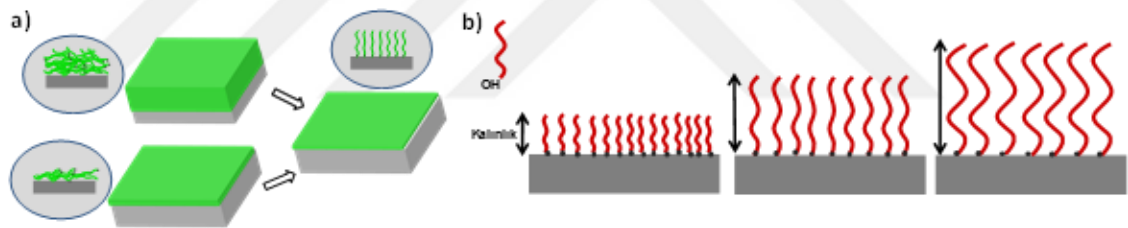


Şekil 1.7. Polimer fırça oluşum mekanizmalarının şematik gösterimi (Kim et al., 2015)

Konvansiyonel dışı nanoüretim teknikleri geliştirilmesinde polimer fırçaların kullanılması sahip oldukları avantajlardan dolayı yüksek potansiyel vaat etmekte olup bu konuda son yıllarda pek çok araştırma yapılagelmektedir. Yüzeyler üzerine kurdukları kimyasal bağların yanı sıra bu malzemeler protein, DNA, hücreler gibi biyomalzemeler; metal ve seramik esaslı nanopartiküller gibi geniş bir malzeme grubu ile de fiziksel veya kimyasal etkileşimler kurabilmekte, bu sayede yüzeyler ve fonksiyonel malzemeler arasında etkileşimli ara yüzeyler oluşturabilmektedirler. Bu özellikleri ile polimer fırçaların kendisi veya aracılığı ile oluşturulan kimyasal desenler; akıllı kaplamalar, sensörler, biyouyumlu yüzeyler, yapışma (adhesion) kontrolü ve nanopartikül kaplı yüzeylerin üretimi gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar (Stuart et al., 2010). Örnek olarak nano damgalama veya elektron demet litografisi ile desenlenen polimer fırçalar üzerine sabitlenen metalik nanopartiküller ile yüksek plazmonik özellikler elde edilmesiyle sensör uygulamalarında, çevre şartları ile fiziksel yapısının değiştirilebilmesiyle kontrol edilebilir ıslanma özellikleri sergileyen akıllı kaplama uygulamalarında, hücreler veya bakteriler arasındaki etkileşim özellikleri sayesinde hücre yönlendirilmesi veya bakteri öldürücü uygulamalarda kullanımları mevcuttur (Azzaroni, 2012; Lin, He, & Li, 2012; Yu, Ista, Gu, Zauscher, & López, 2016; Yu et al., 2013).

Bu tez çalışmasında yüzeyden aşılama yöntemiyle üretilmiş polimer fırça nano desenleri oluşturulmuştur. Polimer fırçaların doğalarından kaynaklanan bir avantaj sonucu oluşan kimyasal desenler ultra pürüzsüz olabilmekte ve desen yükseklikleri hassas bir şekilde belirlenebilmektedir. Bunun nedeni polimer fırçaların doygunluk kalınlıklarının molekül ağırlıkları ile orantılı oluşu ve yüzey üzerinde bu kalınlıktan fazla miktarda polimer bulunmasının prosese bir etkisinin bulunmamasıdır (Şekil 1.8.a). Bu olgu şu

şekilde açıklanabilir: polimer ucundaki fonksiyonel gruplar yüzey üzerindeki gruplar ile reaksiyona girer ve polimerler yüzeye aşılınmış olur. Aşılma yoğunluğundaki artış ile beraber polimer zincirleri yüzeyden yukarı doğru uzayacak şekilde bir konfigürasyon alırlar. Aşılma doygunluk seviyesine ulaştığında ise artık yüzey tamamen polimerler ile kaplıdır ve daha fazla zincir bağlanamaz duruma gelir (Zhao & Brittain, 2000). Bu nedenle bu kalınlığa tekabül edenden fazla miktardaki polimer fırça yüzeye bağlanmamaktadır. Öte yandan uzamış bir şekilde bulunan polimer fırçaların kalınlıkları zincir uzunlukları, diğer bir deyişle de polimer molekül ağırlığı ile orantılıdır (Şekil 1.8.b). Molekül ağırlığın artmasıyla bu doygunluk kalınlığı artar (Brittain & Minko, 2007). Bu nedenle, desen oluşumunda kullanılan polimer fırçanın molekül ağırlığı kimyasal desenlerin yüksekliğini de belirlemektedir. Özellikle ileri polimerizasyon teknikleri ile sentezlenmiş, dar molekül ağırlık dağılımına (polidispersite <1.1) sahip uç fonksiyonlu polimerlerin kullanımı ile fırça kalınlıklarının homojen olmasını sağlanmaktadır.



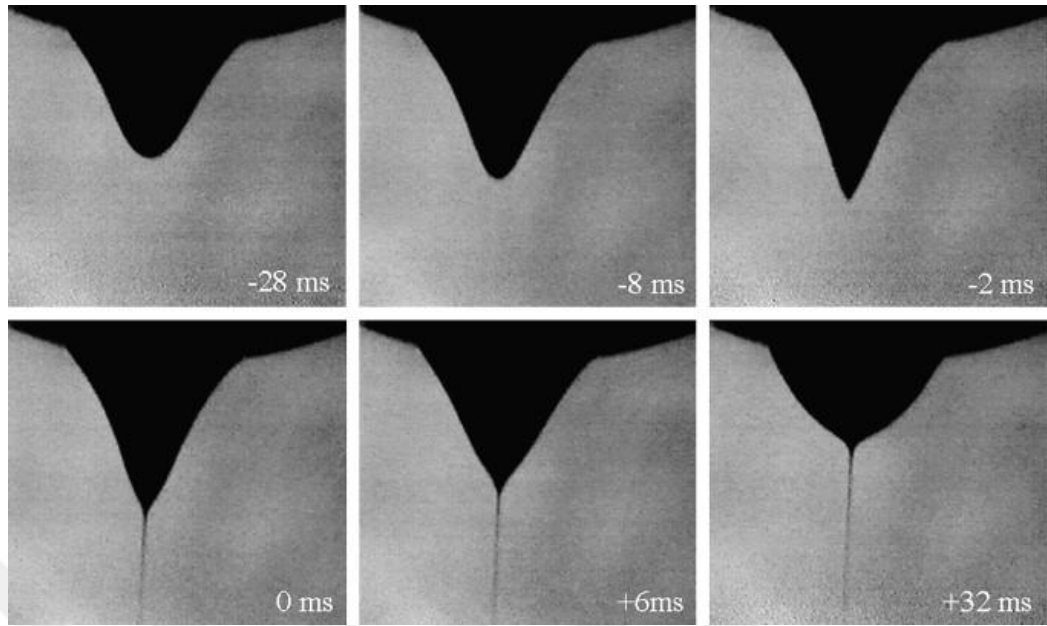
Şekil 1.8. Polimer fırçaların şematik gösterimi: a) Doygunluk kalınlığı üstünde polimerin yüzeydeki proses sonucu oluşacak fırça kalınlığına etkisinin olmadığını gösterimi. b) Fırça kalınlığının molekül ağırlıkla artışının şematik gösterimi.

Bugüne kadar polimer fırçaların mekânsal olarak tanımlanmış yüzeyler üzerinde nano boyutlarda desenlenmesi için EDL, nano-damgalama litografisi, TUL, NKL, EJB, blok kopolimer litografisi, yumuşak litografi, kapiler kuvvet litografisi gibi konvansiyonel ve konvansiyonel dışı pek çok farklı nano desenleme tekniği kullanılmıştır (Chen, Amin, & Jordan, 2012; Onses & Nealey, 2013; Onses vd., 2015; Schaal et al., 2012; Xie et al., 2014; Zhao & Brittain, 2000). Bu teknikler kendi içerisinde ayrı ayrı avantajlara sahip olsa da aynı zamanda pahalı altyapı veya karmaşık ataçman gereksinimi, düşük verim, sınırlı desen geometrisi, maliyet veya eklemeli üretime uygun olmaması gibi kendi içerisinde farklı sınırlılıklara da sahiptir. Örnek olarak kendiliğinden düzenlenen blok kopolimerler ile 10 nm altındaki çözünürlüklerde oluşturulabilen polimer fırça nano

desenlerinin üretimi teknikleri, desen geometrisinin kontrol edilememesi, oluşacak desen şeklinin kendiliğinden düzenleme davranışından kaynaklanan sınırlı sayıda geometrilere sahip olması gibi dezavantajlara sahiptir. Bir başka örnek olarak Xie ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada (Xie et al., 2014) bir TUL tekniği olan polimer pen litografisi ile 350 nm çözünürlüklerinde polimer fırçalardan oluşmuş nano desenler doğrudan yüzey üzerine yazılarak oluşturulabilmiş olmasına rağmen ultra inceliğe sahip yazım uçlarının üretimi için ileri aşındırma yöntemlerine olan gereksinim bu yöntemin uygulanabilirliğini sınırlamaktadır. Bütün bu sebeplerden ötürü konvansiyonel ve konvansiyonel dışı nanoüretim tekniklerinin avantajlı yönlerine sahip, düşük maliyetli, verimli, geniş alanlara ve farklı altlıklara uygulanabilir, eklemeli üretime imkan veren bir nano desenleme tekniği ile polimer fırçalardan oluşan nano boyutta desenlerin oluşturulması ve bu desenler üzerine fonksiyonel NK'lerin seçici olarak sabitlenmesi halen önemini korumaktadır. Bu tez çalışmasında bu gereklilik elektroğrilmiş nanoliflerin vasıtasıyla polimer fırça nano desenlerin oluşturulması ve bu kimyasal desenlerin üzerine NK'lerin sabitlenmesi ile başarıyla giderilmiş, literatüre iki yeni özgün kimyasal desenleme yöntemi sunulmuştur.

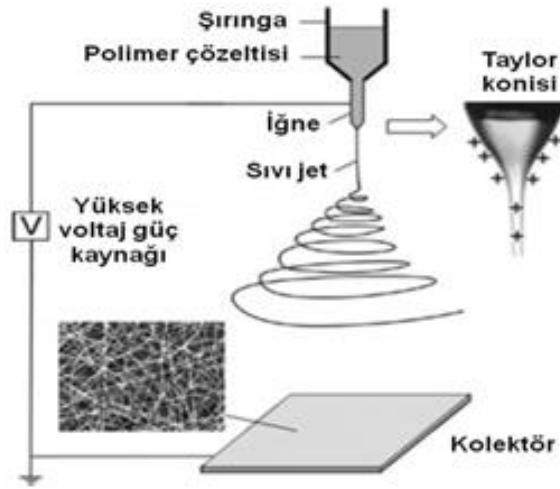
1.5. Elektroğirme Yöntemi

Elektroğirme (ES)(electrospinning) elektrostatik yükleri kullanarak ince lif elde etme yöntemidir. Bir polimer solüsyonu veya eriyiğine yüksek elektrik alan uygulanarak polimer çözeltisi gerilerek küçük liflere inceltir. Eğer çözelti veya eriyik yeterli elektrik alanına maruz kalırsa, kapiler uçtaki polimer damlası “Taylor konisi” (Taylor, 1969) adı verilen koniye benzer bir şekil alır. Taylor konisi oluştuktan sonra kritik bir voltaj değerinde elektriksel çekme gücü sıvının yüzey gerilimine baskın gelir ve koni ucundan koninin karşısına konumlanmış iletken toplayıcıya doğru bir polimer jeti oluşur (Şekil 1.9) (Larrondo & St. John Manley, 1981). Jet yeterince kararlı olduğu takdirde jetin toplayıcıya doğru ilerlerken bükülmesi ve gerilip uzamasıyla toplayıcı üzerinde mikrometre mertebesinde 50 nm ve altına kadar uzanan boyutlardaki çaplara sahip polimer lifleri üretilebilmektedir (Greiner & Wendorff, 2007).



Şekil 1.9. Artan potansiyel fark altında Taylor konisinin oluşumunu ve Taylor konisi ucundan polimer jet başlangıcını gösteren fotoğraf (Reneker & Yarin, 2008).

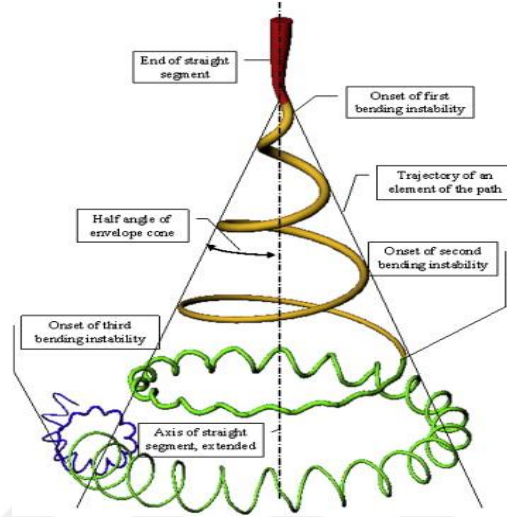
ES düzeneği genelinde dört ana bileşenden ibarettir. Bu sebepten ötürü diğer yöntemlere nazaran adaptasyonunun kolaylığı ve uygulanabilirlik esnekliği açısından pek çok avantaja sahiptir. Bu kısımlar: pozitif veya negatif polaritede yüksek voltaj kaynağı, polimer çözeltisi ve belirli hacimlerdeki polimer çözeltisini içerecek pipet veya şırınga benzeri bir hazne, polimer çözeltisine elektrik alanının uygulanabilmesi için ince bir açıklığa sahip nozül veya şırınga iğnesi gibi iletken bir uç, polimer çözeltisinin kapiler uca birim zamanda sabit hacimlerde beslenebilmesi için şırınga pompası (yerçekimi etkisi veya gaz basıncı da kullanabilmektedir) ve son olarak da ucun karşısına konumlandırılmış sabit veya hareketli iletken bir toplayıcıdır. Temel olarak bu düzende birbirinden 10 ila 30 cm arasındaki uzaklıklarda konumlanmış uç ile toplayıcı arasına 5 ila 30 kV arasında potansiyel fark uygulanır. Uygulanan potansiyel fark neticesinde kapiler uçtaki polimer çözeltisi yüklenir ve toplayıcıya doğru sürekli bir jet oluşumu şeklinde spesifik bir yol izleyerek toplayıcıya ulaşır. Bu hareket sırasında polimer jet plastik olarak uzayıp gerilir ve içerisindeki çözücü tamamen veya kısmen buharlaşıp ortamdan ayrılarak katı halde lifler olarak iletken toplayıcı üzerinde biriktirilir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Elektroçğirme işleminin ve bileşenlerinin şematik gösterimi (D. Li & Xia, 2004) (ilgili referanstan adapte edilmiştir).

ES işleminde jet oluşumunu sağlayan elektrik alan ve çözeltiyi kendi içerisinde tutan yüzey gerilim kuvveti birbirlerine karşı koyan iki zıt kuvvet olup polimer jetin oluşması için yüzey gerilimine karşı koyacak minimum bir kritik potansiyel farka ihtiyaç duyulur. Yeterli voltaj uygulandığında polimer jet kapiler uçtan çıkar ve bir süre çözelti içerisindeki yüklerin hareketi nedeniyle sabit bir düzlemde incelerek uzar. Jetin bu sabit düzlemde hareket etmesi sırasında Raleigh kararsızlığı jete etki eder. Bu kararsızlık basitçe anlatmak gerekirse gerilen viskoelastik malzemelerin gittikçe incelmeleri durumudur. Bu süreçte çözelti özellikleri jet davranışını büyük oranda etkilemektedir. Eğer çözeltideki polimerin molekül ağırlığı ve çözelti viskozitesi yeterli değerde değil ise viskoelastik akışkana etkileyen Raleigh kararsızlığı sonucunda incelen jette polimer zincirleri arasında yeterince hapsolmemiş çözücü moleküllerinin yüzey gerilim kuvvetlerinin baskınlığı sonucu jet süresizleşerek jet ucundan damlacık atımı başlar. Bu şartlardaki işleme ES işleminin diğer bir türü olan elektrospreyleme denmektedir (Jaworek & Sobczyk, 2008). Eğer polimer molekül ağırlığı ve çözelti viskozitesi yeterli değerde ise polimer jet belirli bir mesafe lineer bir yol izledikten sonra incelen jetteki yükler kritik konsantrasyona ulaşarak yüklerin birbirini itmesi sonucu polimer jet bükülme eğilimi gösterir ve bu bükülme eğilimi ile jet gittikçe artan bir çapta spiral bir yörünge izler (Şekil 1.11). Bu etkiye “whipping” (bükülme) kararsızlığı denmektedir. Whipping kararsızlığı sayesinde jet toplayıcıya doğru hareket ederken uzun bir yol izleyerek büyük oranda gerilip incelmeye vakit bulduğundan ötürü nano boyutlarda lif

üretimi mümkün olmaktadır. Bu kararsızlık ayrıca incelen polimer jeti içerisindeki çözücünün hızlı bir şekilde buharlaşmasını da sağlamaktadır.



Şekil 1.11. Jet oluşumu sırasında oluşan bükülme kararsızlıklarını gösteren şematik (Reneker & Yarin, 2008).

Toplayıcıya yaklaşan jet bazen ikincil-üçüncül bükülme kararsızlığı adı verilen ekstra bükülme davranışları gösterebilmektedir. Birincil bükülme kararsızlığı ES için olmazsa olmaz, oldukça önemli bir kararsızlık iken uygulanan potansiyel farka, çözeltinin iletkenliğine ve polimer jetin viskoelastik özelliğine göre oluşabilen bu ikincil veya üçüncül bükülme kararsızlıklarının ise lif çap dağılımı üzerine olumsuz etkileri olan istenmeyen durumlar olduğu belirtilmiştir. (Reneker & Yarin, 2008).

Kapiler uçtan toplayıcıya doğru hareket eden polimer jetinin sürekliliği ve bu hareketi sırasındaki izlediği patikaya en çok etki eden parametreler polimer polimer molekül ağırlığı, polimer konsantrasyonu, iletkenlik ve uç ile toplayıcı arasına uygulanan potansiyel farkın büyüklüğüdür. ES edilmiş liflerin elde edilmesi için gereken minimum polimer konsantrasyonu ve viskozite oranları ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Sürekli bir jetin oluşup oluşmaması polimer konsantrasyonu ve viskozite arasındaki ilişkiyle oldukça ilgilidir. Koski ve arkadaşları polivinil alkol çözeltilerinden lif oluşturmak için çözelti viskozitesi, $[\eta]$, ve polimer konsantrasyonu, C , arasındaki ilişkide $[\eta]C > 5$ olması gerektiğini belirtmişlerdir (Koski, Yim, & Shivkumar, 2004). Poli (etilenoksit) (PEO) için ise bu değer $[\eta]C > 10$ olarak belirlenmiştir (Son et al., 2004). McKee ve arkadaşları poli(etilen terefatat-ko-etilen izofalat) (PET-co-PEI)

polimerinin lineer ve dallanmış bir şekilde spin edebilebilmesi için konsantrasyonun, C , dolanıklık konsantrasyonundan (entanglement concentration), C_e , fazla olması gerektiğini bulmuşlardır. Elektroeğirme ile lif üretimi için polimer zincirlerinin uzunluğu dolayısıyla polimer molekül ağırlığı jet içerisinde çözücü moleküllerinin birbiri arasındaki etkileşimini baskılayacak kadarki dolanıklığa ulaşacak uzunlukta olması gerekmektedir. Bunun için zincir uzunluğunun yanı sıra bu zincirlerin birim hacimdeki toplam miktarı yani polimer konsantrasyonu da oldukça önemlidir. Yeterli zincir dolanıklılığını sağlayabilecek uzunlukta polimer zinciri ve bu dolanıklığı kararlı duruma getirecek zincir sayısı birbirinden ayrı düşünülmemesi gereken işlem parametrelerdir. Genellikle kritik dolanıklık konsantrasyonu altındaki durumlarda elektrospreyleme davranışı gerçekleşmektedir. C_e değerinden 2-2,5 kat değerdeki C değerlerinde boncuksuz düzgün lifler elde edilmektedir (McKee et al., 2004). Gupta ve arkadaşları zincir dolanıklılığına bağlı olarak elde edilen yapıların ilişkisi üzerine yaptıkları çalışmada 12,67 ila 365,7 kDa arasındaki molekül ağırlıklarında sentezledikleri PMMA çözeltileri için kritik zincir dolanıklılığı konsantrasyonunu, C^* , belirlemişlerdir. Bu çalışmaya göre C değeri C^* 'den düşük ise lif oluşumu için zincir dolanması yetersiz kalmakta ve her koşulda lif yerine damla oluşumu gerçekleşmekteyken yarı seyreltik durumda (C^* ile C_e arası) damlacıklı lifler, C 'nin C_e 'den iki kat yüksek olduğu durumda ise tekdüze ve boncuksuz lif oluşumu gerçekleşmektedir (Gupta et al., 2005). Fakat diğer yandan polimer konsantrasyonu ve polimer molekül ağırlığı arttıkça jet gerilmesi azalır, bükülme kararsızlığı kapiler uçtan optimum koşula göre daha uzak mesafede oluşur ve dolayısıyla bu etkiler ile birlikte kalın liflerin oluşumu görülür. Örnek olarak %1 konsantrasyonda polilaktik asit çözeltilerinden üretilen liflerin çapının 100 ila 300 nm arasında olduğu, diğer yandan ise konsantrasyonun %5 olduğu durumda ise bu değer 800 ila 2400 nm arasında değiştiği belirtilmiştir (Jun et al., 2003). Çözelti iletkenliği ve uçuculuğu da lif morfolojisi üzerinde önemli etkiye sahiptir. Yüksek iletkenliğe sahip çözeltilerde iletkenliği düşük çözeltilere nazaran incelen jet üzerindeki yük konsantrasyonu daha fazla olmakta, bu durum bükülme kararsızlığının kapiler uca daha yakın bölgede başlamasını, dolayısıyla polimer jetin gerilip incelmesi için daha fazla zaman ve yol bulmasına imkan vererek daha ince liflerin oluşturulmasını desteklemektedir. Aynı etki artan uygulanmış potansiyel farklar için de belirli bir sınıra kadar geçerli olup çok yüksek potansiyel farklarda lif çapı ve jet dengesi olumsuz etkilenmektedir.

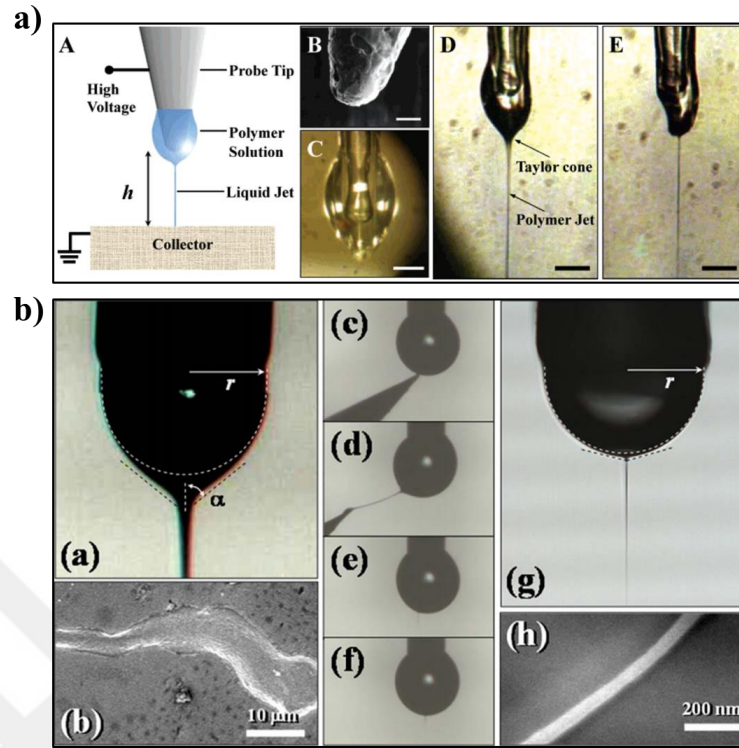
Yukarıda anlatılan parametreler sağlandığı sürece ES işleminde nanolifler toplayıcı üzerinde kendiliğinden oluşmaktadır. Bu sebepten ötürü diğer nanolif üretim yöntemlerine nazaran oldukça basit ve verimli bir yöntem olup basit ekipmanlara gereksinim duymaktadır. Yöntemin bu avantajlarından dolayı ES yöntemi doku mühendisliği (Torres-Giner, Pérez-Masiá, & Lagaron, 2016), giyilebilir sensörler (Jian et al., 2017), enerji depolama (Zhang et al., 2017; Zhang et al, 2016), nano aygıtlar (Miao, et al., 2010), mikro elektromekanik sistemler (Hess et al., 2011) ve benzeri pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında da etkin bir yöntem olan ES tekniği ile üretilmiş nanolifler, yüzeyler üzerinde mekânsal olarak tanımlanmış nano boyutta kimyasal desenlerin oluşturulmasında araç olarak kullanılmıştır.

1.6. Yakın Alan Elektroğirme Yöntemi

Daha önceki bölümde belirtildiği gibi elektroğirme nanolif üretiminde etkin bir yöntem olup yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Fakat ES yönteminin doğası gereği oluşan elektriksel kuvvetler etkisiyle kaotik bir yörünge izleyen polimer jet toplayıcıya ulaştığında genellikle toplayıcı üzerinde rastgele yönelimlerde nanolif oluşmaktadır. İşte yüklü jetlerin izlediği bu kaotik yol sonucu oluşan rastgele yönelimlerde nanolif oluşumu, düzenli nanoyapılar gerektiren bazı spesifik uygulamalarda ES yönteminin kullanılmasını sınırlamaktadır. Bu durumdan dolayı eğrilen jetten hizalanmış nanolifler üretmek için pek çok farklı yöntem denenmiştir (Teo & Ramakrishna, 2006). Bunların en başında gelen yöntem, toplayıcı olarak yüksek hızda dönen tambur veya disklerin kullanılmasıdır. ES edilen nanoliflerin toplayıcı dönme hızı arttıkça dönme yönüne doğru hizalandığı ve ayrıca bir miktar çaplarının azaldığı fakat çok yüksek dönme hızlarında da liflerin koptuğu belirtilmiştir. Bunun dışında karşılıklı paralel elektrotlar, içerisinde sivri bir iletken uç içeren döner tamburlar, karşılıklı çember elektrotlar, jet ucunda rehber elektromanyetik alan, bıçak sırtı şeklinde elektrotlar gibi birçok farklı modifikasyon ile nanoliflerin hizalanması adına yaklaşımlar denenmiş (Teo & Ramakrishna, 2006) ve bu yaklaşımlar ile yüksek derecede yönelime sahip nanolifler oluşturulabilmiştir. Fakat liflerin yüzeylerde konumsal olarak yüksek hassasiyette kontrollü bir şekilde yazılması bu yaklaşımlarla mümkün değildir. Fakat yeni nesil uygulamalarda özellikle mikro-nano aygıtların üretiminde nano desenlerin tek lif mertebesinde yüzeylere yazılabilen nanoliflerle oluşturulması gelecek vaat eden bir konudur. Bu açıdan nanoliflerin doğrudan yüzey üzerine yazılabilmesine imkan veren

bir sistemin geliştirilebilmesi üstesinden gelinmesi gereken önemli bir zorluk olagelmıştır.

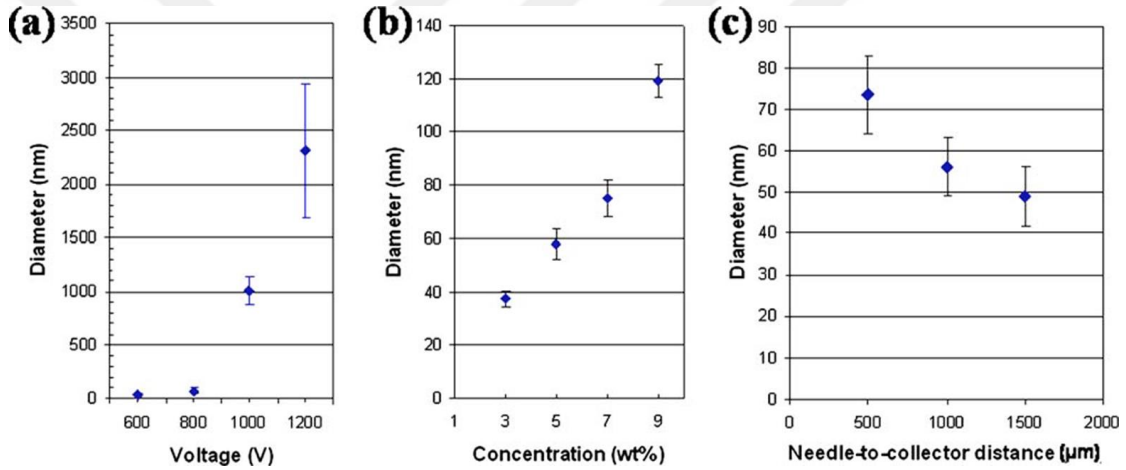
Bahsedilen ihtiyaca çözüm ilk defa 2006 yılında Sun ve arkadaşları tarafından önerilen “yakın alan elektroğirme” (NFES)(“near field electrospining”) olarak isimlendirilen özgün bir yöntem ile sağlanmıştır (Sun et al., 2006). NFES işleminde yüklenmiş jetler geleneksel ES yönteminden farklı olarak toplayıcı ile hareketli alttaş arasındaki 500 μm 'den kısa mesafelerde ve çok daha düşük potansiyel farklar altında hareketlendirilirler. Bu kısa mesafede jet bükülme kararsızlığına uğramadan veya tam başlangıç seviyesinde uğrayacak koşulda yüzey üzerine birikir. Diğer yandan genellikle otomatik olarak kontrol edilebilen toplayıcıyı tutan tablaların kontrol edilebilir hızlarda ve eksenlerde hareket ettirilmesiyle de yüzey üzerine arzu edilen konumlarda yazılabilmektedir. Sun ve arkadaşlarının NFES yöntemini sundukları ilk çalışmada yüklenmiş iletken uç olarak keskin uçlu bir tungsten iğne kullanılmıştır. Mikro uçtaki polimer çözeltisi damlacığından düşük voltajlarda (1kV'un altı) Taylor konisi oluşturulmuş ve polimer jet bilgisayar kontrollü bir tablanın üzerinde bulunan silisyum alttaş üzerinde yazılmıştır (Şekil 1.12a). 50 ila 500 nm arasında çaplara sahip konumsal olarak kontrol edilmiş PEO nanolifler üretilmiştir. Fakat bu yöntemde jetin sürekliliği uçta adezyon kuvvetiyle tutunan çözelti damlasının hacmi ile kısıtlı olduğundan uçtaki çözelti birkaç saniyelik bir süre içerisinde biterek yazım işlemi durmaktadır. Çözeltinin sürekli beslendiği dolayısıyla sürekli bir jetin oluştuğu sürekli NFES yöntemi ise ilk defa Chang ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir (Chang, Limkraisiri, & Lin, 2008). Bu çalışmada iç çapı 100 mikrometre olan şırınga iğnesine gas basıncı ile sabit hacimde polimer çözeltisi beslenmiş, jet ise uçta biriken çözeltinin dışarıdan bir an için daha ince bir tungsten uç ile dürtülmesi ile başlatılmıştır. Dürtme etkisi olmadığı durumda yüzey geriliminin üstesinden gelinmesi için 1 kV'dan çok daha yüksek potansiyel farklara ihtiyaç duyulduğu, bu potansiyel farklarda da jet başlangıç kalınlığının çok kalın olması sebebiyle ıslak ve mikrometre çaplarında liflerin oluştuğu belirtilmiştir. Tungsten uç ile dışarıdan uygulanan anlık temas etkisi ise yüzey gerilim kuvvetin bir anlığına azalmasına imkan vererek çok daha düşük voltajlarda jet oluşumu başlatmayı sağlamış, böylece jetlerden hem kuru hem de nanometre mertebesindeki çaplarda PEO nanoliflerinin yüzey üzerine kontrollü konumlarda yazılması sağlanmıştır (Şekil 1.12b).



Şekil 1.12. NFES yönteminde jet oluşumu. a: tungsten tip ucundan kısa süreli jet oluşumunu gösteren şematik ve uçtaki damladan jet oluşumunu gösteren fotoğraf (Sun et al., 2006), b: şırınga iğnesi kullanımı ile kendiliğinden ve dışarıdan etki ile sürekli jet oluşumunun gösterimi (Chang et al., 2008).

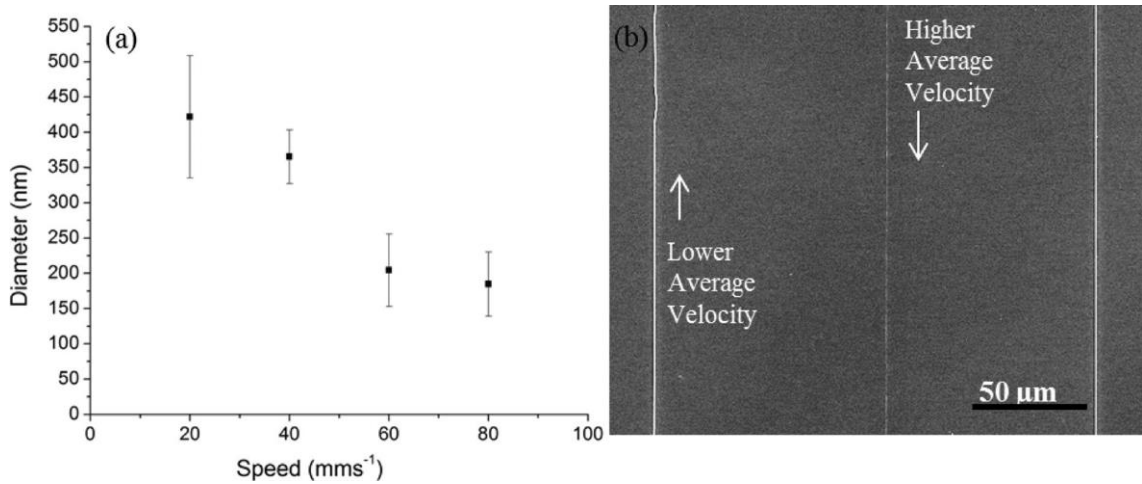
NFES işleminde nanolif oluşumuna ve üretilen nanoliflerin morfolojisine etki eden parametreler temelde birkaç önemli farklılık dışında ES parametreleri ile aynı mekanizmalara sahiptir. ES'ye benzer bir şekilde NFES'te de polimer molekül ağırlığı ve konsantrasyonu arttıkça elde edilen lifin kalınlığı artar. Şekil 1.13'deki çalışmada görülebileceği üzere PEO nanolif çapları polimer konsantrasyonu arttıkça yükselme eğilimindedir (Şekil 1.13b). Yakın mesafelerde jet hareketlendirildiği için NFES'de ES'ye nazaran çok daha düşük konsantrasyonda polimer çözeltilerinin hazırlanması ve çok daha düşük büyüklükte potansiyel farkların uygulanması gerekir. Örnek olarak yaptığımız deneysel çalışmalarda ES ile PEO nanoliflerinin üretilmesi için ağırlıkça 15-25 % polimer konsantrasyonunda çözelti hazırlamak ve 20 kV'un üstünde potansiyel fark uygulamak gerekirken, NFES'de aynı molekül ağırlığına sahip PEO'dan nanolifler oluşturmak için bu değerler sadece 4-5,5 % ve 500-700 V'dir. Diğer bir parametre ise uygulanan voltajın nanolif çapına etkisidir. ES işleminde uygulanan voltaj belirli sınırdan arttırıldıkça bükülme kararsızlığı da artarak daha ince liflerin üretimi sağlanırken, NFES

işleminde bükülme kararsızlığının olmaması ya da çok az miktarda olması sebebiyle voltaj arttıkça jet daha geniş bir ölçekte başlar ve Şekil 1.13'deki çalışmada görülebileceği üzere bu durum voltaj arttıkça daha yüksek oranlarda lif çapında artışa neden olur (Şekil 1.3a). NFES işleminde bir diğer önemli parametre ise alttaşı-uç arası uzaklık olup Şekil 1.13'deki çalışmada görülebileceği üzere ES'ye benzer şekilde uzaklık arttırıldıkça jet daha fazla gerilir ve dolayısıyla oluşan nanolif daha kısa yazma mesafelerindekine göre daha ince olur (Şekil 1.13c). Fakat yazma mesafesi arttırıldıkça da bükülme kararsızlığının oluşum potansiyeli arttığından lineer lifler üretilmeyebilir, veyahut bükülme kararsızlığından kaynaklanan spiral hareketin mekanik olarak düzeltilip düzleştirilebilmesi için alttaşı yüksek hızlarda hareket ettirilmelidir.



Şekil 1.13. NFES işleminde çeşitli işlem parametrelerinin üretilen nanolif çaplarına etkisini gösteren grafikler (Chang et al., 2008). a: uygulanan potansiyel farkın, b: polimer konsantrasyonunun, c: uç-toplayıcı arasındaki uzaklığın nanolif çapına etkisi.

NFES'de ES'de baskın olmayan bir başka önemli parametre ise alttaşı hareket hızıdır. NFES işleminde jet incilmesi sadece elektrostatik etkiyle olmaz, aynı zamanda jet yüzeye ulaştığında tablanın hareketi etkisiyle de mekanik olarak gerilerek incelmeye uğrar. Şekil 1.14'deki örnek çalışmada (Bisht et al., 2011) görülebileceği gibi alttaşı hızının artması çok daha ince nanoliflerin oluşturulması adına NFES parametreleri arasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Ayrıca alttaşı hareket hızı 1 cm gibi yüksek mesafeli yazma mesafelerinde işlem yapıldığı durumlarda oluşan bükülme kararsızlığını mekanik etki ile düzelterek üniform ve lineer liflerin üretilmesine de imkan sağlamaktadır.



Şekil 1.14. NFES işleminde alttaş hareket hızının üretilen nanolif çapına etkisini gösteren grafik ve yüksek-düşük hareket hızında üretilmiş nanoliflerin karşılaştırıldığı SEM görüntüsü (Bisht et al., 2011).

NFES yöntemi nanoliflerin yüzey üzerine doğrudan ve istenilen konumlarda yazılmasına izin verdiği için fonksiyonel malzemelerin nano boyutta yüzeyler üzerinde desenlenmesinde büyük potansiyel sergilemektedir. Nano desenlerin üretilmesinde NFES tekniği, AFM tipleri ile direkt yazım, ink-jet, EJB gibi diğer doğrudan yazım yöntemlerine kıyasla uygulanabilirlik, kontrol edilebilirlik gibi avantajlarından dolayı son on yıldır yeni nesil bir konvansiyonel dışı nanoüretim yöntemi olarak kritik öneme sahip uygulamalarda başarıyla kullanılmaktadır (He et al., 2017). Örnek olarak Min ve arkadaşları NFES ile üretilmiş poli (vinil karbazol) (PVK), PEO, poli (3-heksiltiyofen) ve (P3HT) nanoliflerini alan etkili transistörlerin (FET) üretiminde kullanmıştır (Min et al., 2015). Fuh ve arkadaşları ise doku mühendisliği uygulamaları için biyobozunur aljinat polimerlerinden NFES ile hizalanmış nanolifler elde etmişler ve bu nanolifleri hücrelerin hizalanması ve manipüle edilmesi için kullanılmışlardır (Fuh et al., 2016). Organik ışık yayan ekran (OLED) uygulamaları için ise Cho ve arkadaşları NFES ile üretilmiş poli(vinil pirolidon) nanolif desenlerini OLED pikselleri üretmek için kullanmıştır (Cho et al., 2016). Yine Min ve arkadaşlarının yaptığı diğer bir çalışmada NFES ile üretilmiş desenlenmiş poli(4-vinilpiridin) (P4VP) nanolif şablonları üzerlerinde seçici olarak metalik yapılar büyütülmüş ve sonuç olarak üretilen metal lifler saydam elektrot uygulamaları için nano boyutta iletken hatlar olarak kullanılmıştır (Min et al., 2017).

Görülebileceği üzere NFES hakkındaki çalışmalar oldukça yenidir fakat gelecekte daha çok üzerine odaklanılacak bir konu olduğu da açıktır. Ülkemizde NFES düzeneğinin tek örneği Erciyes Üniversitesi'nde tarafımızdan kurulmuştur. Bu gelecek vadeden, yüksek potansiyele sahip yöntem ile pozisyonları kontrol edilebilir nanoliflerin üretilmesi ve bu nanoliflerin nano desenleme işlemlerinde kullanılması ile ilgili öncül uluslararası çalışmalara bu tez çalışması ile önemli katkılar yapılmış olup ulusal çerçevede ise ilktir. Çalışmanın NFES ile ilgili bölümünün özetlenmesi gerekirse, bu çalışmada ilk defa NFES ile üretilen nanolifler mekânsal olarak tanımlanmış polimer fırça nano desenlerinin üretimi için dolaylı veya doğrudan kullanılmıştır. Çalışmada sunulan yaklaşımlara benzer literatürde herhangi bir çalışma olmayıp her iki yaklaşım da oldukça özgün durumdadır.

2. BÖLÜM

YÖNTEM ve MATERYAL

2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

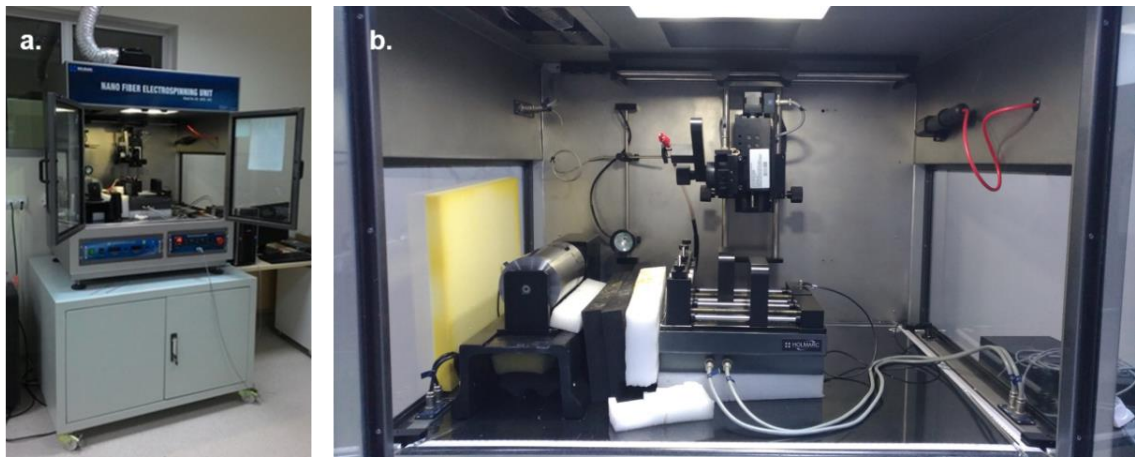
Bu çalışmada polimer çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan %99 saflıkta kloroform ve diklorometan (DCM) Merck firmasından, %99 saflıkta N, N-dimetilformamid (DMF) ise Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Polimer çözeltilerinin hazırlanmasında polimer olarak farklı molekül ağırlıklarında (200, 300 ve 4000 kg/mol) PEO Sigma-Aldrich'ten, farklı molekül ağırlıklarında (40 ve 200-300 kg/mol) poli (2-vinilpridin) (P2VP) ise PolyScience firmasından temin edilmiştir. Polimer fırça görevi görecektir uçları hidroksil (OH) grubu ile sonlandırılmış PEG.OH (35 kg/mol) Sigma-Aldrich, P2VP.OH ise Polymer Source Inc. firmasından temin edilmiştir. Kullanılan bir yüzeyi parlatılmış ve (100) kristal yönelimli silisyum (Si) alttaşlar Wafer World Inc. firmasından temin edilmiştir. Kimyasal desenler üzerine sabitlenmiş çeşitli NK'ler ticari olarak veya sentezlenerek temin edilmiştir. Ticari olarak farklı çaplarda sitrat ile stabilize edilmiş kolloid küresel altın (Au) NK'leri Ted Pella'dan, küresel platinyum (Pt) NK'leri NanoComposix'den, 15 nm boyutunda rutil fazında titanyum oksit (TiO₂) NK'leri ise Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. firmasından temin edilmiştir. Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2)'den ortak çalışmalar yürüttüğümüz Prof. Victor F. Puentes ve grubu (Karabel Ocal et al., 2018; Kiremitler et al., 2017) çalışmada kullanılan kolloid Au nanoçubukları ve Ag nanoküreleri sentezlemiştir ve bu NK'ler onlar aracılığı ile temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan kolloid küresel CdSe/ZnS ve nanoplaka CdSe/CdZnS NK'leri yine ortak çalışmalar yürüttüğümüz Abdullah Gül Üniversitesi'nden Doç. Dr. Evren Mutlugün ve Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nden (UNAM) Prof. Hilmi V. Demir ve çalışma grubu tarafından sentezlemiştir. NK'ler onların vasıtası ile temin edilmiştir. Kimyasal desenler üzerinde çekirdek destekli

büyütme yöntemi ile metal yapıların yerinde büyütülmesinde %99,5 saflıkta gümüş nitrat AgNO_3 ; %99 saflıkta hidrokinon (HQ), stiltrimetilamonyum klorid çözeltisi (CTAC) ve askorbik asit (AA) Sigma-Aldrich firmasından temin edilip çalışmada kullanılmıştır. SERS uygulamalarında kullanılan metilen mavisi (MB) ve rodamin 6G (R6G) analit molekülleri Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir.

2.2. Üretim ve Karakterizasyon İçin Kullanılan Sistemler, Cihazlar ve Teknikler

2.2.1. Elektroeğirme ve Yakın Alan Elektroeğirme Sistemi

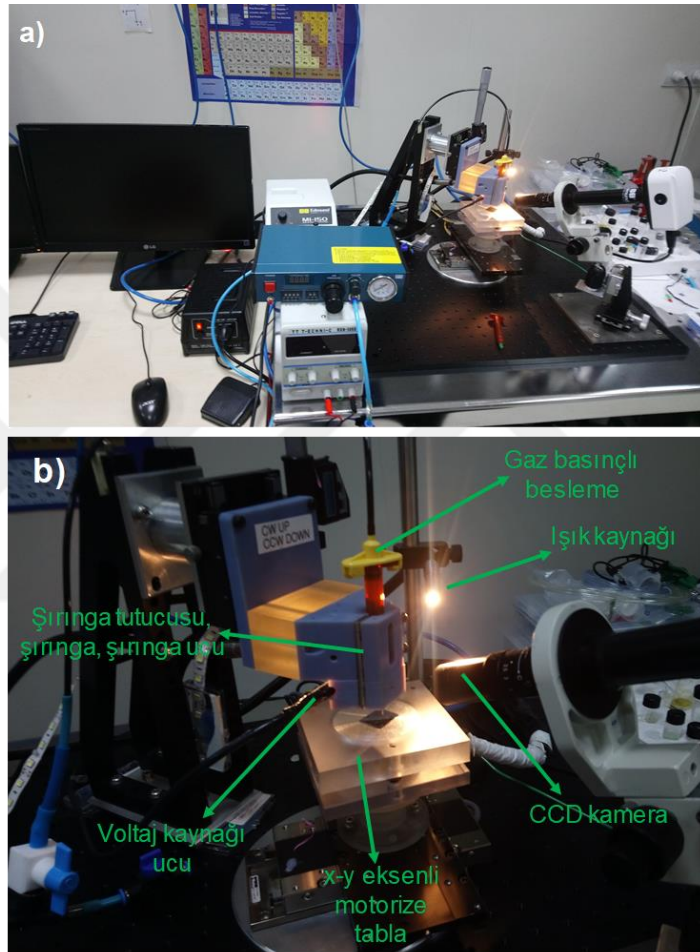
Nanolif eldesi için uygulanan ES işlemi Şekil 2.1'de gösterilen, Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (ERNAM) bünyesinde bulunan Holmarc marka ES sistemi ile gerçekleşmiştir. Cihazın ekipmanları temel olarak bilgisayar kontrollü şırınga pompası, 500-3000 rpm hızında dönebilen 75 mm çapında 200 mm uzunluğunda alüminyum tambur, 0-30 kV aralığında potansiyel fark uygulayabilen yüksek voltaj kaynağı olarak sıralanabilir. Ayrıca cihaz, polimer çözeltisi jetinin daha iyi gözlenebilmesi ve dolayısıyla kontrol edilebilmesi için halojen lambaya, farklı ortam sıcaklıklarında nanolif üretimi için ısıtma ünitesine, toksik etkisi olan çözücülerin ortamdan uzaklaştırılması için havalandırma sistemine sahiptir.



Şekil 2.1. Çalışmada kullanılan ES sistemi. a) sistemin dıştan görünüşü, b) sistemin içten görünüşü.

Gösterilen sistem ile farklı kompozisyonlarda ve kimyada nanolifler yüzeyler üzerine rastgele yönelimlerde biriktirilmiştir. Ayrıca nanoliflerin belirli miktarda hizalanması işlemi de yüksek hızda döndürülen tambur toplayıcı sayesinde gerçekleştirilmiştir.

Daha ileri nanolif üretimi için tek lif mertebesinde, basit geometrilerde nanoliflerin silisyum alttaşlar üzerinde desenlenmesi işlemi ise yakın alan elektrospindleme (near field electrospinning) (NFES) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan sistem Şekil 2.2’de gösterilen ERNAM bünyesinde bulunan özel yapım elektrohidrodinamik jet yazıcı sisteminin nanolif üretimi için modifiye edilmesiyle oluşturulmuştur.



Şekil 2.2. Çalışmada kullanılan NFES sistemi. a) sistemin genel görüntüsü, b) lif yazma işleminin yürütüldüğü modül ve modülü oluşturan ekipmanların görüntüsü.

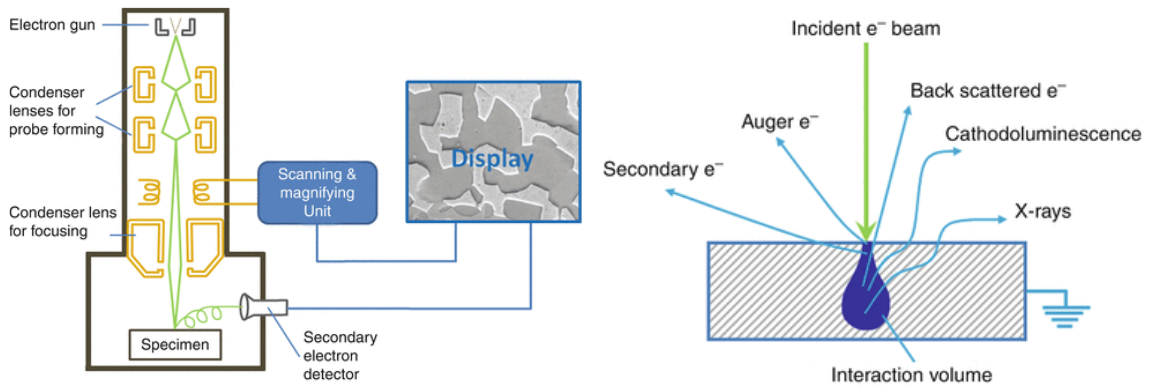
Temel olarak NFES cihazının içerdiği ekipmanlar ve ekipmanların görevleri şöyledir:

- **Şırınga hücresi:** Nanoliflerin üretilmesi için gereken polimer solüsyonlarını ihtiva etmesi için hazne olarak kullanılan şırıngayı, lifleri toplayacak olan iletken toplayıcıya dikey olarak konumlandırmayı ve nozül-iletken toplayıcı arasındaki mesafeyi manuel olarak ayarlamayı sağlayan hareketli hazne tutucudur. Hücrenin içerisinde şırınga iğnesine temas eden metal bir elektrot bulunmaktadır.

- Motorize tabla ve program arayüzü: Nanoliflerin kontrollü pozisyonlarda ve yönelimlerde yazılmasını sağlayan ve toplayıcı olarak kullanılan alttaşları destekleyen tabladır. Tabla, üzerine konulan alttaşların yazma sırasında sabit kalmasını sağlamak için ortasında vakuma bağlanmış deliklere sahiptir. Ayrıca nozül ile toplayıcı arasında elektriksel kutuplanmayı sağlaması açısından voltaj kaynağının toprak ucunun bağlandığı dairesel bir alüminyum plaka ihtiva etmektedir. Alüminyum plaka, plakanın yüzeyi dışarda kalacak şekilde fleksi camdan imal edilmiş bir tutucu içerisine gömülmüştür. Tablalar Labview arayüzüyle uyumlu sürücülere sahip olup 100 nm adım hassasiyetinde ± 100 mm hareket mesafesinde minimum 0,01, maksimum 125 mm/s hareket hızlarında otomatik olarak kontrol edilebilmektedirler.
- Voltaj kaynağı: Polimer solüsyonlarından toplayıcıya doğru jet oluşturmak, böylece nanolif üretiminde itici güç olan toplayıcı-nozül arasındaki elektriksel alanı sağlayan $\pm 1,5$ kV kadar potansiyel fark oluşturma kapasitesine sahip AC-DC voltaj kaynağıdır.
- CCD kamera: Uç ile alttaş arasında oluşan polimer jetini, toplayıcıya toplanan desenlenmiş lifleri ve pozisyonunu görüntülemeyi sağlayan 100X büyütme kapasitesinde kameradır.

2.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopu

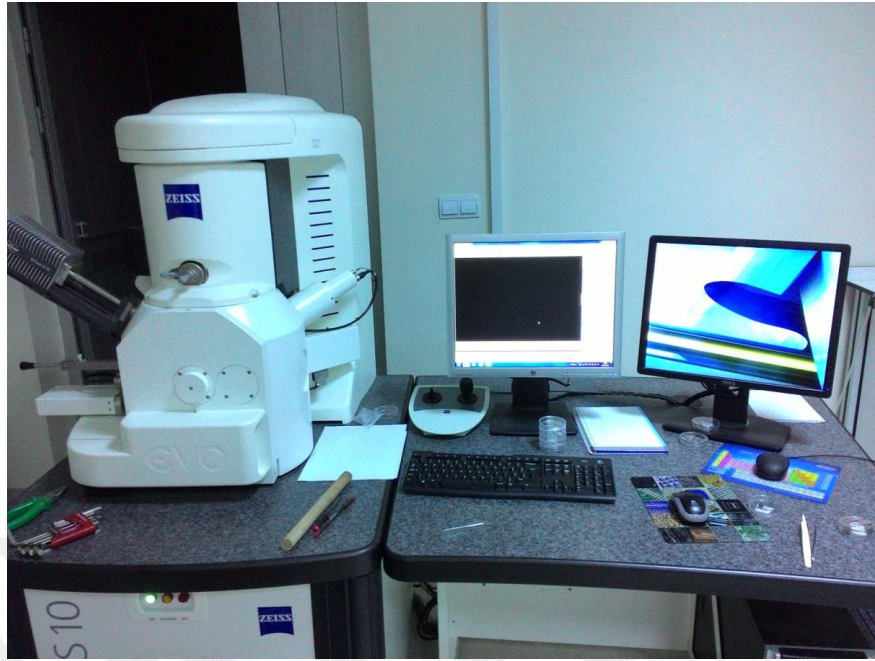
Taramalı elektron mikroskopu (scanning electron microscope, SEM) temel olarak yüksek vakum ortamında bir elektron kaynağından üretilen elektronların elektromanyetik lensler ile odaklandırılıp demet haline getirilmesi ve bu yüzeye düşürülen demetin yüzeyi taraması sonucu yüzeyle etkileşen farklı cinsten elektronların kullanılmasıyla yüksek büyütmelerde görüntüleme sağlayan veya yüzey kimyasının kompozisyonu hakkında veri veren bir karakterizasyon sistemidir. Şekil 2.3’de SEM’in çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Taramalı elektron mikroskopunun çalışma prensibini (sol) ve taramalı elektron mikroskopunda oluşturulan elektronların yüzey ile etkileşimi gösteren şematik (sağ) (Ni, 2013).

Elektronların yüzeyle etkileşimine bağlı olarak açığa çıkan enerjiler veya parçacıklar ile farklı analizler yapılabilmektedir. Elektronun yüzey ile etkileşimi Şekil 2.3) sonucu numuneden kopartılan elektronlar (secondary electrons, SE) ile yüzeyin topografik görüntüsü, kaynaktan gelen elektronların numuneden saçılıp (back scattered electrons, BS) geri toplanması ile yüzeyin faz görüntüsü alınabilmekte, yüzeydeki elektronların uyarılması sonucu açığa çıkan X-ışınlarının kullanılması ile yüzeyin elemental analizi yapılabilmektedir.

Tez çalışmasında SEM sistemi üretilen nanoliflerin, nanolifler ile yüzey üzerinde oluşturulmuş desenlerin ve bu desenler üzerine sabitlenen NK'lerin morfolojik ve boyutsal görüntülenmesi için kullanılmıştır. SEM görüntülemeleri Şekil 2.4'de gösterilen ERNAM'da bulunan ZEISS marka EVO LS10 model cihaz ile yapılmıştır. Görüntüleme için elektron kaynağı olarak LaB₆ kullanılmış, elektronlar 25 kV'da hızlandırılmış ve yüzeyin morfolojik görüntülenmesi ikincil elektronlar ile sağlanmıştır. İletkenliği düşük polimer temelli nanoliflerden ve kimyasal desenlerden elektron akışının sağlanarak yüksek çözünürlüklü görüntüleme yapılabilmesi için numuneler öncelikle QUAROM marka Q150R Es model saçtırmalı magnetron plazma kaplayıcıya yerleştirilerek 20 mA akımda 120 saniye süresince yaklaşık 6 nm kalınlığında altın ile kaplanmıştır. NK'lerin ve NK'lerden oluşan desenlerin daha yüksek çözünürlüklü görüntülerinin alınabilmesi için ayrıca UNAM bünyesinde bulunan FEI marka Nova NanoLab 600i model odaklanmış iyon demetli SEM (FSEM) cihazı da kullanılmıştır. FSEM'de görüntülemeler 15 kV elektron hızlandırmalarında alınmıştır.

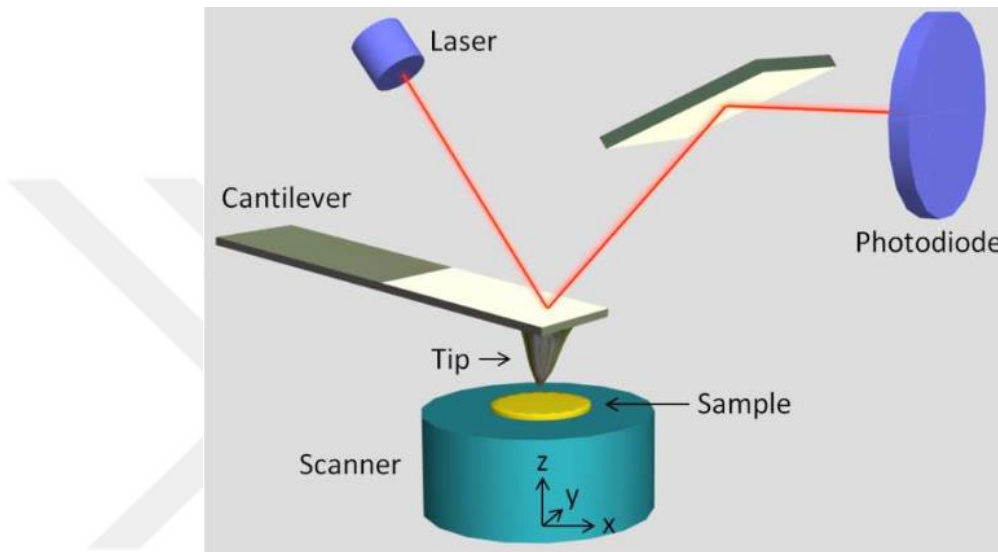


Şekil 2.4. Çalışmada kullanılan ZEISS marka EVO LS10 model SEM sistemi.

2.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu (atomic force microscopy, AFM) yüzey topografisinin nanometre ve hatta altı mertebelerdeki çözünürlüklerde görüntülenmesi ve modellenmesi için kullanılan bir sistemdir. Bu yöntemde ucu birkaç atomdan oluşabilecek kadar sivri bir tip kantilever adı verilen esnek bir manivelanın ucuna yerleştirilir. Bir lazer ışını kantilever üzerinden yansıtılıp konuma duyarlı oldukça hassas bir fotodiyot sensöre düşürülür. Piezoelektrik bir tabla sayesinde numune yüzeyi tip ile hassas bir şekilde taranırken, tip ile yüzeydeki atomlar arasındaki etkileşimler sonucu kantilever bükülür ve bu bükülme sırasında fotodiyota düşen lazer ışının konum değişimi fotodiyotun ürettiği akım miktarında sayısal olarak kaydedilen değişimler oluşur. Bu sayısal veriler işlenerek yüzey topografisinin sanal modeli oluşturulur (Şekil 2.5). Tipin yüzeyle fiziksel etkileşim çeşitine göre temaslı, yarı temaslı ve temassız mod olmak üzere üç farklı ölçüm çeşiti vardır. Temaslı (contact) modda yüzeyin taranması sırasında tip yüzeyle sürekli temas halindedir. Temas sırasında oluşan kantileverdeki bükülme, dolayısıyla fotodiyottaki akım değişimi ölçülerek görüntü oluşturulur. Bu yöntemde diğer modlara nazaran çözünürlük daha yüksek olmasına rağmen bu mod yumuşak yüzeye sahip malzemeler için uygun değildir. Yarı temaslı (tapping) modda ise numune yüzeyi taranırken tip yüzeye yaklaştığında, yüzey ile tip arasındaki etkileşimlere bağlı olarak kantileverin salınım frekansında değişiklikler oluşur. Salınım

frekansının sabit tutulması için piezoelektrik tabla, tip ile yüzey arasındaki mesafeyi değiştirir ve böylece bu veriler ile yüzeyin topografik görüntüsü elde edilir. Bu süreçte salınım frekansına bağlı olarak tip yüzeye belirli aralıklarla temas etmektedir. Temassız (non contact) mod ise yarı temaslı mod ile aynı mantıkla çalışır fakat tip tarama boyunca yüzeye temas etmez. Bu yöntem ile çok hassas yüzeylerin görüntüsü alınabilmekteyken öte taraftan diğer modlara göre elde edilen çözünürlük de düşüktür.



Şekil 2.5. Atomik kuvvet mikroskopunun çalışma prensibinin şematik gösterimi (Zeng et al., 2012)

Tez çalışmasında üretilen nanoliflerin ve bu nanolifler vasıtasıyla üretilen kimyasal desenlerin topografik analizi Şekil 2.6'da gösterilen Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma ve Uygulama Merkezi (TAUM) bünyesinde bulunan, BRUKER marka Veeco Multimode 8 model AFM cihazı ile temaslı modda yapılmıştır.

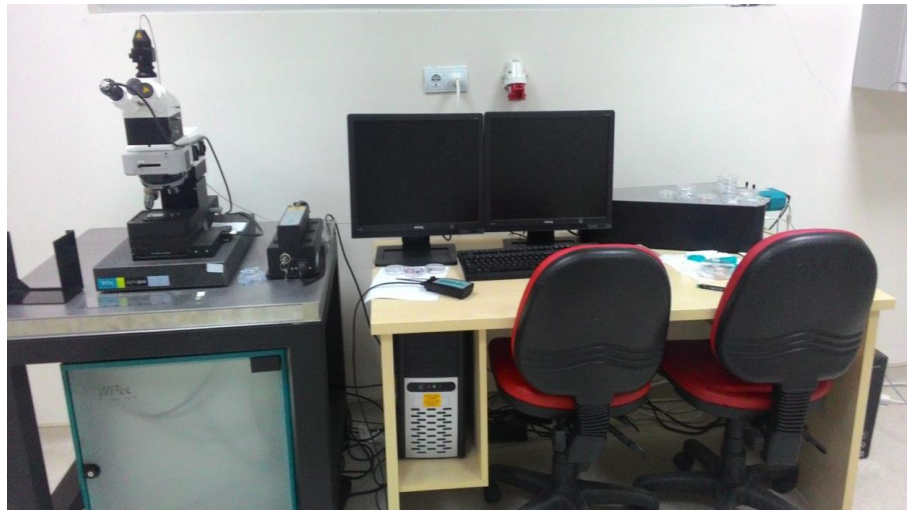


Şekil 2.6. Çalışmada kullanılan BRUKER marka Veeco Multimode 8 model AFM sistemi

2.2.4. Raman Spektrometresi

Raman spektroskopisi, yüzeydeki moleküllerin titreşim enerjilerinin ölçülerek bu moleküllerin kalitatif ve kantitatif analizine imkan veren tahribatsız bir karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntemde analiz edilecek numune yüzeyine monokromatik bir lazer ışını düşürülür ve moleküllerin gönderilen ışınla etkileşimlerinde moleküllerin absorbe etmediği fotonlar saçılımla fotodedektöre geri döner. Bu süreçte elastik ve inelastik olmak üzere iki tür saçılma gerçekleşir. Bu saçılmaların büyük bir çoğunluğunu oluşturan “Rayleigh” saçılması adı verilen elastik saçılmada gönderilen foton ile geri dönen fotonun enerjisi eşittir. Raman spektroskopisinde kullanılan inelastik saçılmada ise gönderilen fotona etki eden elektrik alanının dipol momentler oluşturması sonucunda saçılan fotonun enerjisi gönderilen fotonun enerjisine eşit olmayıp, daha düşük (Stokes) veya daha yüksektir (Anti-Stokes). Saçılan fotondaki bu enerji değişimi nedeniyle “Raman kayması” adı verilen foton dalga boylarında kayma gözlemlenir. Bu kayma fotonun etkileştiği molekülün parmak izi niteliğindeki karakteristik bağlarının titreşim enerjileri hakkında bilgi verir.

Tez çalışmasında nanolifler aracılığıyla oluşturulmuş kimyasal desenler üzerine seçici olarak sabitlenen Au NK’lerinin SERS etkisiyle farklı analit moleküllerin belirlenmesi uygulamasında Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Raman ölçümleri Şekil 2.7’de gösterilen ERNAM bünyesinde bulunan WITec Alpha 300 M+ konfokal Raman sistemi ile alınmıştır. Ölçümlerde 532 nm dalga boyunda 0,5 mW gücündeki lazer kullanılmış ve lazer demeti 50x objektif ile yüzeye odaklanmıştır.



Şekil 2.7. Çalışmada kullanılan WITec Alpha 300 M+ konfokal Raman spektrometresi

2.2.5. UV-Ozon Temizleyici

UV-Ozon temizleme yüzeydeki organik kirliliklerin ve kontaminasyonların giderilmesi için kullanılan basit ve etkin bir yöntemdir. Bu teknikte yüksek enerjideki UV ışınları hazne ortamındaki oksijen molekülleriyle etkileşerek oksijen moleküllerini daha yüksek enerjili ozon moleküllerine çevirir ve bu ozon molekülleri daha sonra ayrılarak yüksek enerjili oksijen moleküllerine dönüşerek yüzeydeki organik kontaminasyonlar temizlenir.



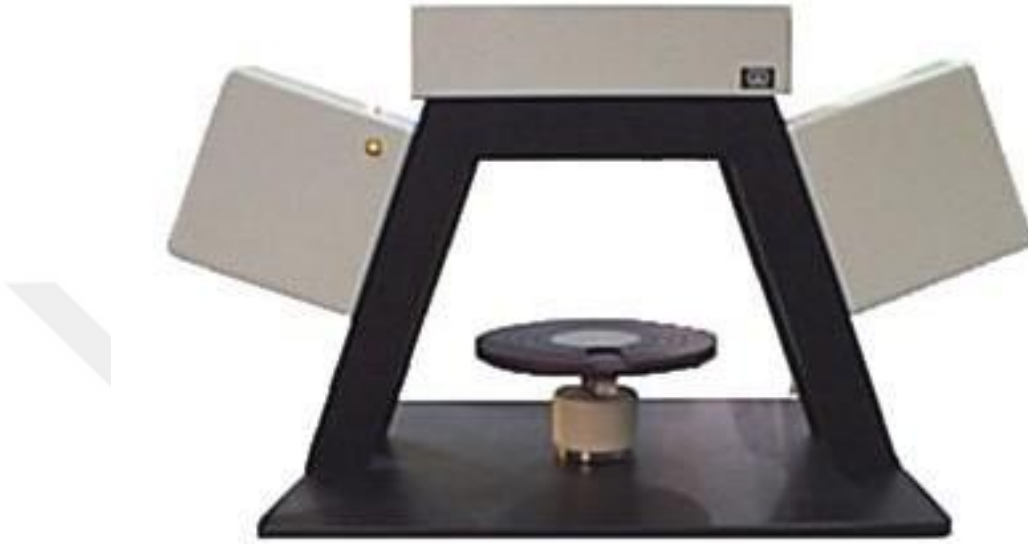
Şekil 2.8. Çalışmada kullanılan Biolin Nanoscience marka UV-ozon temizleyici.

Çalışmada üzerinde kimyasal desenlerin oluşturulacağı Si alttaşların yüzeylerinin temizlenmesi veya yüzey enerjilerinin artırılarak hidrofilikleştirilmesi için Şekil 2.8’de gösterilen ERNAM bünyesinde bulunan Biolin Nanoscience marka UV-ozon temizleme sistemi kullanılmıştır. Cihaz haznesine yerleştirilen Si alttaşların temizlenmesi ve yüzey modifikasyonu 15 dakika süreyle yapılmıştır.

2.2.6. Elipsometre

Elipsometre yüzey ince film kalınlıklarını angström mertebesinde ölçülmesi için kullanılan hassas, tahribatsız bir yöntem olup yarıiletken endüstrisinin gelişmesinde büyük paya sahiptir. Bu teknik optik bir analiz tekniğidir. Temel olarak doğrusal kutuplanmış bir lazer demeti bir kompensatör yardımıyla dairesel kutuplanmış lazer demetine dönüştürülerek kalınlığı ölçülecek dielektrik ince film üzerine belirli bir açı ile düşürülür. Dairesel kutuplanmış lazer ışığı yüzeydeki ince filmin kalınlığına ve kırılma indis değerine göre geri yansıdığına dairesel kutuplanmasını koruyamaz ve eliptik

kutuplanmış ışığa dönüşür. Kutuplanmadaki değişim genlik oranı (Ψ) ve faz değişimi (Δ) cinsinden analiz edilir. Sabit açılı ve değişken açılı elipsometre sistemlerine bağlı olarak film kalınlıklarının ölçülmesi dışında film optik sabitlerinin belirlenmesi, yüzeydeki katkılama oranı ve yüzey pürüzlülüğü gibi özellikler de ölçülebilir.



Şekil 2.9. Çalışmada kullanılan Gaertner marka LSE-USB model elipsometre cihazı.

Çalışmada Şekil 2.9’da gösterilen ERNAM bünyesinde bulunan sabit açılı (70°), 632,8 nm lazer kaynağına sahip Gaertner marka LSE-USB model elipsometre, Si yüzeyinde homojen şekilde oluşturulan polimer fırça kalınlıklarının ölçülmesi için kullanılmıştır.

2.2.7. Temas Açısı Ölçüm Sistemi, Optik Gonyometre

Optik gonyometre bir sıvının yüzey ile gösterdiği sıvı-katı ara yüzey gerilimine bağlı olarak sıvının yüzeyi ıslatma derecesinin veya sıvıların yüzey geriliminin ölçüldüğü optik bir ölçüm sistemidir. Bu teknikte arzu edilen sıvıya ait belirli hacimdeki küçük bir damla ıslanma davranışı ölçülecek yüzey üzerine damlatılır. Damlanın arkasından gönderilen bir led ışık kaynağı ile damlanın yüzeydeki şekli gölge biçiminde damlanın diğer ucuna konumlandırılmış mikroskop kamerası yardımıyla görüntülenir. Damlanın yüzeydeki eğrilik oranından çekilen teğet ile yüzey arasındaki açı ölçülerek yüzeyin sıvıya karşı ıslanma derecesi belirlenir.



Şekil 2.10. Çalışmada kullanılan Attension marka Theta Lite model gonyometre cihazı.

Çalışmamızda Şekil 2.10’da gösterilen ERNAM bünyesinde bulunan Attension marka Theta Lite model gonyometre cihazı ile yüzeyleri modifiye edilmemiş, düşük enerjili moleküllerle modifiye edilerek hidrofobikleştirilmiş veya UV-ozon ile hidrofilikleştirilmiş Si altlıkların su ile yaptıkları temas açılarının ölçümü için kullanılmıştır. Ölçümlerde yaklaşık 3 μ l hacminde su damlası damlatılmış, yüzey ile su arasındaki statik temas açısı Young-Laplace modeli kullanılarak belirlenmiştir.

2.2.8. Plazma Temizleyici

Çalışmada sunulan yaklaşımlardan biri olan indirekt nanolif litografisi yönteminde maske olarak kullanılan nanolif maskelerin yüzey üzerindeki korumadıkları polimer fırça bölgelerinin aşındırılıp ortamdan uzaklaştırılması için oksijen plazma kullanılmıştır. Plazma aşındırma işlemi ERNAM bünyesinde bulunan Harrick plazma cleaner PDC-32G-2 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Oksijen plazma ile aşındırma işleminde plazma gücü olarak cihazın en düşük seviyesinde tutulmuş, oksijen besleme oranı yaklaşık 5sccm’ye, vakum değeri ise yaklaşık 100 mT’a sabitlenmiştir. Plazma maruziyet süresi olarak 15 ila 75 sn arasındaki sürelerde işlem yapılmıştır.

2.3. Yüzeyler Üzerinde Nano Boyutta Kimyasal Desenlerin Üretiminde Kullanılan Yöntemler

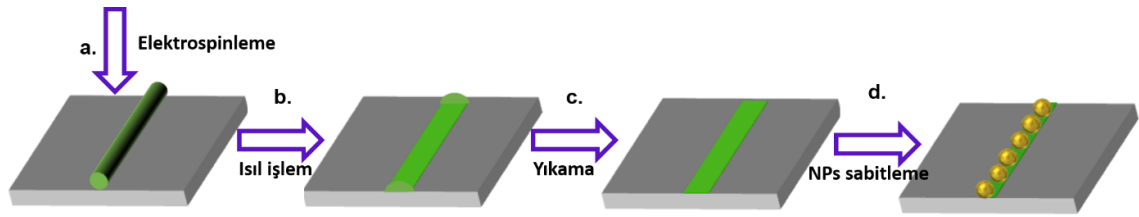
Bu tez çalışmasında ES ile hizalanmış veya NFES ile istenilen pozisyonlarda yazılmış nanolifler iki özgün yaklaşım ile yüzeyler üzerinde nano boyutta kimyasal desenlerin üretilmesi için kullanılmıştır.

Bu yaklaşımların ilki direkt nanoliflitografisi olarak adlandırılmış ve temel olarak uç fonksiyonlu polimerler veya bünyesinde uç fonksiyonlu polimer içeren polimer çözeltilerinden oluşturulan nanolifler kullanılmıştır. Uç fonksiyonlu polimer kısımları yüzeye biriktirilen veya yazılan nanoliflerden yüzeye aşılansarak nano boyutta kimyasal desenler oluşturulmuştur. İkinci yaklaşım ise nanoliflerin homojen ince filmlerin desenlenmesi için maske olarak kullanıldığı indirekt nanolif litografisidir. Bu yaklaşımda ise ES veya NFES ile üretilmiş NF'ler yüzeyde oluşturulmuş homojen polimer fırçaların maskelenmesi için kullanılmıştır.

Her iki farklı yaklaşım ile ilgili çalışmalar farklı başlıklar arasında sunulmuştur.

2.3.1. Direkt Nanoliflitografisi ile Nano Boyutta Kimyasal Desenlerin Üretimi

Direkt nanoliflitografisi yönteminin aşamaları Şekil 2.11'de şematik olarak gösterilmektedir. Birkaç aşamadan oluşan bu yöntemin ilk aşamasında özetle reaktif uç içeren polimer fırçalar ES ve NFES yöntemleri ile üretilen nanolifler içerisine hapsedilmiştir. Daha sonra lifler içerisine hapsedilen uç fonksiyonlu polimerler, ısı işlemi ile hareketlendirilerek lifler içerisinden yüzeye lokalize olarak aşılanmıştır. Bir sonraki aşamada yüzeye aşılanmayan polimer fırçalar ve nanolifler yıkanarak ortamdan uzaklaştırılmış ve polimer fırça nanoşeritleri elde edilmiştir. Desenlenen yüzey daha sonra farklı çeşitte ve boyutta kolloid NK'ler ile muamele edilmiş ve sonrasında sonikasyon altında yıkanmıştır. Böylelikle yüzey üzerinde sadece seçici bir şekilde polimer fırça desenleriyle etkileşime girerek sabitlenen NK'ler desenler üzerinde düzenlenmiştir. Ayrıca NK'ler, desenlerin gözlemlenebilmesini ve karakterizasyonunu kolaylaştırmıştır.



Şekil 2.11. Direkt nanoliflitografisi yönteminin şematik gösterimi. a) ES veya NFES prosesi ile uç fonksiyonlu polimerlerden oluşan nanoliflerin Si alttaşlar üzerine biriktirilmesi. b) Sıcaklıkla muamele ile polimer fırçaların hareketlendirilmesi ve yüzey üzerine lokalize olarak aşılması. c) Yüzeye bağlanmamış polimer fırçaların ve polimerin çözücü ile yıkanması. d) Oluşturulan polimer fırça nanoşeritleri üzerine farklı NK'lerin yerinde ve seçici sabitlenmesi.

Öncelikle ES ve NFES ile üretilecek nanolifler için en uygun lif morfolojilerini veren üretim ve polimer çözeltisi parametreleri tespit edilmiştir. Hazırlanan bütün çözelti sistemleri 18 g açıklığa sahip nozül ucundan elektrogeirilmiştir. Bu kısımda polimer çözeltileri 600 ila 3000 rpm'de 75 mm çapında 200 mm uzunluğunda topraklanmış alüminyum tambur üzerine sarılı alüminyum folyo veya karbon bantla yapıştırılan Si alttaşlar üzerinde elektrospınlenmiştir. Her çözelti için şırınga pompası ile ayarlanan besleme hızı uygulanan voltaja (15-20 kV) göre ayarlanmıştır. Polimer besleme hızı 1,5-2 mL/saat aralığında tutulmuştur. Bu hususta besleme hızı ve voltaj, dengeli bir polimer jet oluşacak şekilde ayarlanmıştır. Her bir çözelti için ES süresi 3 dakika olarak ayarlanmıştır. NFES işlemi için ise PEO, P2VP, uç fonksiyonlu polimer fırça içeren PEO ve P2VP polimer çözeltisi harmanları farklı konsantrasyonlarda kullanılmıştır. Kapiler uç olarak 30g uç açıklığında düz uçlu (blunt end) metal şırınga iğnesi monte edilmiş luer şırıngalar kullanılmıştır. Şırınga ucuna voltaj kaynağının pozitif veya negatif fark uygulayan elektrotu iliştilmiştir. Yüklü uç ile alttaş arasında elektrostatik kuvveti oluşturmak için toplayıcı alttaşın temas ettiği metal ise topraklanmıştır. lifler, UV-ozon temizleyicide 15 dakika süresince yüzeyleri modifiye edilmiş silisyum alttaşlar üzerinde biriktirilmiştir. Kapiler uca polimer çözeltisi beslemesi şırınganın arkasına tıpalanmış bir borudan manuel bir valf yardımıyla hava basıncı verilerek yapılmıştır. Kapiler uçtaki damla hacmi yaklaşık 0,1 μL 'ye ulaştığında besleme hızı uygulanan voltaj miktarına bağlı olarak 0,5 ila 1,5 μL /saat miktarına ayarlanmıştır. Voltaj uygulandığında su çözeltisinin yüksek yüzey geriliminden dolayı jet kendi kendine başlamamaktadır. Damlacıkta yüzey gerilimini lokal olarak azaltarak jetin başlamasına yardımcı olmak için şırınga ucunu hafif eğip bırakma hareketiyle sallamak

veya damlaya mikropipet yardımıyla dış bir dürtme etkisi uygulamak gerekmektedir. Bu ilk etkiyi verdikten sonra jet başlatılmıştır. İşlem farklı potansiyel fark değerlerinde (300-750 V), farklı uç alttaş uzaklıklarında (0,5-3 mm), farklı tabla hareket hızlarında (0,1-100 mm/sn) ve farklı polimer çözeltisi parametrelerinde gerçekleştirilmiştir. Bu kısımda NFES parametrelerinden gelen voltaj miktarının, uç-alttaş uzaklığının, alttaş hareket hızının ve polimer çözeltisi parametrelerinden gelen polimer konsantrasyonunun üretilen liflerin morfolojisi üzerine etkisi detaylı bir şekilde çalışılmıştır.

Sonrasında nanolifler içerisine hapsedilmiş uç fonksiyonlu polimerlerin lif izdüşümündeki alanlara lokalize olarak aşılma işlemi, ısıtıcı tabla ile eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında, farklı sıcaklık aralıklarında (90-200 °C), 3 dakika ısıtma işlemi uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Isıtma işlemi sonrası yüzey ile etkileşime girmeyen kısımlar uygun çözücüler yardımıyla ultrasonikasyon uygulanarak ortamdan uzaklaştırılmıştır. Nihai elde edilen nanoşerit formundaki polimer fırça desenler üzerine farklı NK'ler düzenlenmiştir. Yukarıda anlatılan bütün bu süreçlerde oluşturulan yapıların morfolojik analizleri SEM, optik mikroskop ve AFM ile yapılmıştır. Elde edilen yapılar ImageJ programında işlenerek her bir aşamada elde edilen yapıların boyutsal analizleri gerçekleştirilmiştir. Polimer fırçalar üzerine sabitlenen NK'lerin plazmonik uygulaması olarak SERS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yarıiletken NK'lerin optoelektronik uygulama potansiyeli gösterilmiştir. Oluşturulan desenlerin dayanıklılığı bant testi ile analiz edilmiştir.

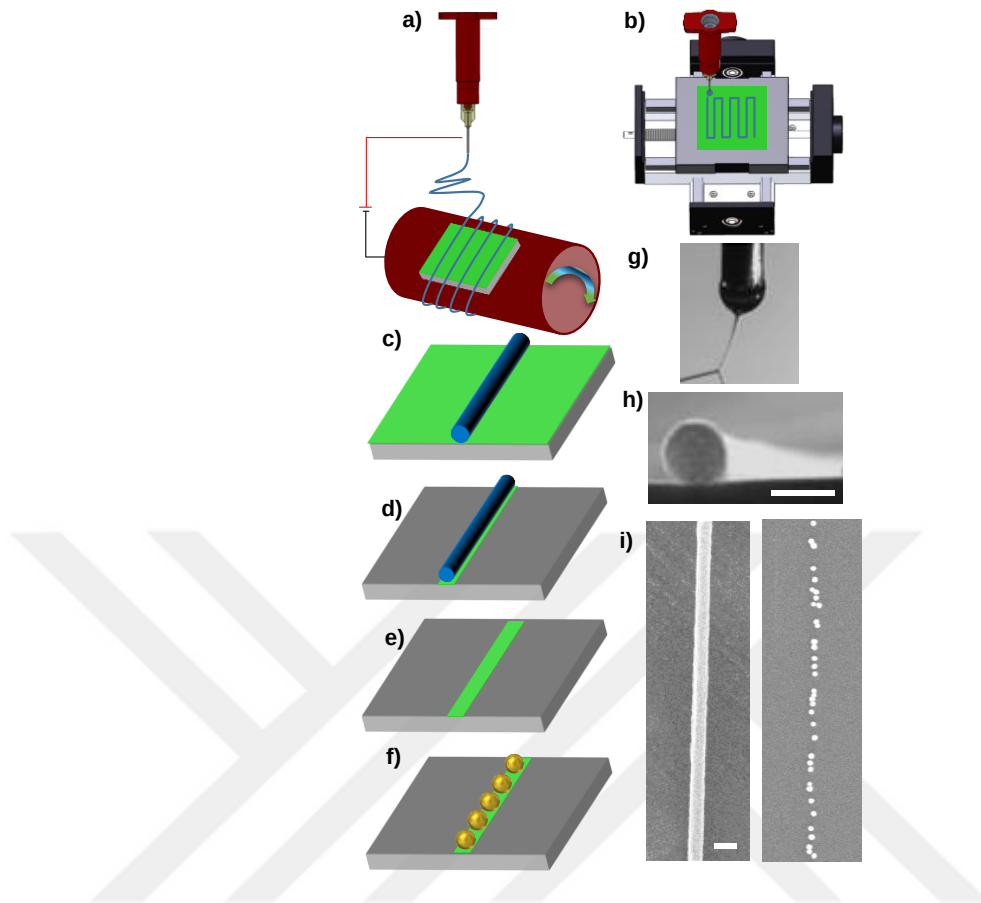
Direkt nanolif litografisi yöntemi ile kimyasal desenlerin oluşturulması sürecindeki bütün işlemler, malzemeler, parametreler ve karakterizasyon işlemleri sistematik bir şekilde **3. BÖLÜM**'de adım adım, detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Bu adımları genel olarak açıklamak gerekirse öncelikle ES ve NFES ile düşük çapa sahip uniform PEO ve P2VP nanoliflerinin üretilmesi için polimer çözeltisi oluşturmada kullanılan polimer özelliklerinin, çözücü cinsinin ve konsantrasyonun etkisi detaylı bir şekilde çalışılmıştır. İkinci adımda bir önceki adımda belirlenen uygun parametrelerle oluşturulmuş nanoliflerden tek başına veya içersine uç fonksiyonlu polimer katkıları eklenerek ısıtma işlemi ile kimyasal desenlerin oluşturulması çalışılmıştır. Bu süreçte ısıtma işleminin desen boyutuna, polimer fırçaların aşılma karakterine, dolayısıyla NK'ler ile etkileşim miktarına, alttaş yüzey enerjisinin anlatılan parametrelerle birlikte kümülatif olarak desen çözünürlüğüne ve keskinliğine etkisi incelenmiştir. Bir sonraki adımda farklı

NK'lerin yüzey üzerine sabitlenmesi , yüzey üzerinde çoklu desenlerin oluşturulması ile ilgili yapılan çalışmalar detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

2.3.2. İndirekt Nanoliflitografisi ile Nano Boyutta Kimyasal Desenlerin Üretimi

İndirekt nanoliflitografisi yönteminde ise ince filmlerin ES edilmiş nanolifler vasıtasıyla çıkartmalı bir şekilde desenlenmesi esas alınmıştır. Elektrospin nanolitografisi (ESPNL) adı verdiğimiz yöntem homojen bir şekilde bir yüzey üzerine biriktirilmiş ince filmlerin desenlenmesini esas almaktadır. Bu çalışmada liflerden lokalize fırça oluşumu yerine, önceden homojen bir şekilde tüm yüzeye aşılınmış polimer ince film tabakasıyla prosese başlanmıştır. Bu ince film tabakasının üzerine ise poli(metil metakrilat) (PMMA) ve PEO'dan sırasıyla ES ve NFES ile nanolifler yüzey üzerine biriktirilmiştir. Bu nanoliflerin uç fonksiyonlu polimerlerden oluşması gerekmeyip, sadece yüzeyde fiziksel bir maske işlevi bulunmaktadır. Takiben uygulanan oksijen plazma aşındırması sırasında nanoliflerin izdüşümünün dışındaki bölgelerde bulunan polimer fırçalar ortamdan uzaklaştırılmıştır. Polimerik lif formunda maskeler, uygun çözücüde yıkanmış ve böylece lif izdüşümünde polimer fırça desenleri elde edilmiştir. Şekil 2.12'de bu yöntemin aşamaları gösterilmiştir.

Yöntemin ilk aşamasında Si alttaşlar üzerinde homojen PEG ve P2VP homojen fırça ince filmleri üretilmiştir. Farklı PEG ve P2VP çözeltilerinden, yüzeyleri 15 dakika süresince UV-ozon ile temizlenmiş silisyum alttaşı üzerine polimer filmler 30 sn süresince 3000 rpm hızda döndürerek kaplama ile elde edilmiştir. Polimer ince film kaplanmış silisyum alttaşlar, 180 veya 200 °C sıcaklıktaki ısıtma tablasında 5 dakika süre ile ısıtılarak polimerlerin uç fonksiyonlu yapılarının alttaş üzerindeki silanol gruplarına bağlanması için hareketlendirilmesi sağlanmıştır. Isıtma işlemi eldivenli kabin içerisinde 0,1 ppm altındaki oksijen seviyesinde gerçekleşmiştir. Isıl işlem görmüş numuneler daha sonra PEG için saf su, P2VP için ise DMF ile 3'er kez 3 dakika sonikasyon ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur. Böylece alttaş yüzeyine bağlanmamış kısımlar ortamdan uzaklaştırılarak sadece polimer fırça ihtiva eden ince filmler elde edilmiştir.



Şekil 2.12. İndirekt nanoliflitografisi yönteminin şematik gösterimi (Kiremitler et al., 2017). a-b: nanoliflerin polimer fırça aşılınmış Si altaşlar üzerinde a: ES ve b: NFES ile biriktirilmesi, c: polimer fırça aşılınmış altaş üzerindeki tek bir nanolifin şematik gösterimi, d: nanolifler tarafından maskelenmeyen polimer fırçaların oksijen plazma ile aşındırılması, e: nanoliflerin yıkanması ve nano boyutta polimer fırça desenlerinin eldesi, f: çeşitli NK'lerin polimer fırça nano desenleri üzerine sabitlenmesi, g: polimer fırça üzerindeki bir nanolif kesitinin SEM görüntüsü, h: lifin (sol), altın nanopartikülleri sabitlenmiş desenin (sağ) SEM görüntüleri (ölçek çubuğu: 200nm).

Yöntemin bir sonraki aşamasında polimer fırça oluşturulmuş Si altaşlar üzerine ES ve NFES ile maske görevi görecek nanolifler üretilmiştir. ES çözeltileri için 960 kg/mol polimer molekül ağırlığına sahip PMMA farklı konsantrasyonlarda DMF içerisinde çözdürülmüştür. Hazırlanan çözeltiler 18 g açıklığa sahip olan düz uçlu metal şırınga iğnesi takılmış 2,5 ml hacmindeki şırıngalara alınmıştır. Şırıngalar yatay olarak 75 mm çapında ve 200 mm boyutundaki topraklanmış alüminyum tambura 15 cm uzaklıkta

konuslandırılmıştır. Polimer fırça aşılansmış silisyum alttaşlar karbon bant yardımı ile tambura sabitlenmiştir. Besleme hızı 1,5-2 ml/sa değerine ayarlanmış, uç ile toplayıcı tambur arasına 15 kV potansiyel fark uygulanmıştır. Hizalanmış nanolif eldesi için tambur hızı 3000 rpm'e ayarlanmıştır. NFES çözeltileri için ise bir önceki yöntem olan indirekt nanolif litografisinde de çalışılarak optimum koşulu belirlenen PEO çözeltisi hazırlanmış ve 2,5 ml'lik 30 g açıklığa sahip şırıngaya alınıp sisteme yerleştirilmiştir. Yüzeyinde polimer fırça olan Si alttaşlar tabla hareketi sırasında sabit kalması, dolayısıyla sağlıklı bir lif yazımı gerçekleştirilmesi için alttaşlaa tabla üzerindeki deliklerinden bir pompa yardımıyla vakum uygulanmıştır. Uç ile toplayıcı arası uzaklık 500 μm 'ye sabitlenmiş ve şırınga ucuna çözelti besleme hızı 0,5 ila 1,5 $\mu\text{l/sa}$ arasında ayarlanarak 100 mm/sn tabla hareket hızında 350-750 V potansiyel farkta PEO nanolifleri yazılmıştır.

Bir sonraki aşamada PMMA ve PEO maskeleri tarafından korunmayan polimer fırça alanları oksijen plazma ile aşındırılmıştır. Aşındırma işleminde plazma gücü olarak cihazın en düşük seviyesinde tutulmuş, oksijen besleme oranı yaklaşık 5sccm'ye, vakum değeri ise yaklaşık 100 mT'a sabitlenmiştir. Plazma maruziyet süresi olarak 15 ila 75 sn arasındaki sürelerde işlem yapılmıştır. Maske tarafından korunmayan bölgeler aşındırıldıktan sonra PEO nanolif maskeleri saf su ortamında sonikasyonla 3 er kez 3 er dakika süresince yıkanarak ortamdan uzaklaştırılmış ve geride maske izdüşümü geometrisine sahip polimer fırçadan nano desenler elde edilmiştir.

Elde edilen polimer fırça nano desenleri üzerine çeşitli çeşitli kolloid NK'ler desenler üzerine yerinde ve seçici olarak sabitlenmiştir. Bu süreçte kolloid NK'ler altlık üzerine altlığı kaplayacak hacimde (yaklaşık 200 μl) damlatılmış ve NK çeşidine bağlı olarak 1 veya 2 saat süresince bekletilmiş. Ardından desen dışındaki alanlara veya desenlere kimyasal olarak bağlanmayan kalıntı NK'ler 2 dakika sonikasyon ile saf su ortamında yıkanması ile uzaklaştırılmıştır. Son olarak yıkama sonrası alttaşların azot gazı ile kurutulması neticesinde NK nano desenler oluşturulmuştur.

İndirekt nanolif litografisi yöntemi ile kimyasal desenlerin oluşturulması sürecindeki bütün işlemler, parametreler ve karakterizasyon işlemleri bir önceki yöntemde olduğu gibi başlıklar altında **3. BÖLÜM**'de detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Nanolif maske

boyutunun, aşındırma süresinin, sabitlenen NK cinsinin sonuç kimyasal desenlere etkisi gibi yapılan sistematik çalışmalar detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

2.4. Üretilen Nanoyapıların Morfolojik Analizi

Üretilen nanolifler ve nanolifler yardımıyla elde edilen kimyasal desenlerin boyutsal bilgileri ImageJ programı kullanılarak ölçülmüş ve ölçülen veriler toplanarak Origin gibi veri işleme programlarında grafiksel, istatistiksel analizlere dönüştürülmüştür. Örnek olarak her iki yöntemde de ES ve NFES ile üretilmiş nanoliflerin SEM görüntüleri kullanılarak bu nanoliflerin çapları tek başına veya toplu olarak ImageJ programı ile ölçülmüş ve bu çap değerlerinin her numune için istatistiksel verileri çıkartılmış, grafiklere dökülmüştür. Aynı işlemler lif homojenitesi, ısıl işlemin lif yayılımına etkisi, hizalanmış nanoliflerin hizalanma oranları gibi çalışma boyunca yapılan pek çok konuda kullanılmıştır. Numunelere göre örneklemelerin seçimi, sayısı ve benzeri bilgiler detaylı bir şekilde **3. BÖLÜM**'de anlatılmıştır.

2.5. Nano Desenlerin SERS Uygulamalarında Kullanımı

Çalışmada her iki üretim yöntemi ile üretilmiş, farklı boyutlarda ve şekillerde plazmonik özelliğe sahip Au NK'lerinden oluşan nano desenlerin bir uygulaması olarak Raman spektroskopisinin kullanılmasıyla düşük konsantrasyonlu analitlerin tayini ile ilgili SERS altlıkları olarak kullanım örnekleri gösterilmiştir. Analit moleküller olarak plazmonik yapıların SERS etkilerinin incelenmesinde model molekül olarak sıklıkla kullanılan rodamin rodamin 6G (R6G) ve metilen mavisi (MB) kullanılmıştır (X. Guo et al., 2012; Wang et al., 2012). Bu moleküllerin farklı konsantrasyonlardaki (100 μ M - 100 pM) etanol çözeltilerinden 3 μ l hacminde damlalar mikropipet vasıtasıyla nano desenler içeren Si alttaş üzerine damlatılmıştır. Damlalar tamamen kurutulduğunda Raman spektralleri incelenmiştir. Raman saçılım ölçümleri 50x büyütme objektiften çıkan 1 μ m odak boyutuna sahip 532 nm dalga boyutundaki lazerin farklı genişlikteki yüzeyleri 0,5 μ m adım hassasiyetinde taraması ve tarama sırasında 0,05 sn sürede sinyal toplaması ile gerçekleştirilmiştir. Alınan kümülatif Raman sinyallerin pik ortalaması hesaplanarak taranan alandaki ortalama SERS etkisi, Au NK'lerinin olmadığı alandan alınan ortalama ile karşılaştırılarak nano desenlerin yüzey üzerindeki kümülatif SERS etkisi çıkartılmış veya desenler üzerindeki Raman sinyalleri analit moleküllerinin parmak izi pik konumlarına göre haritalanmıştır.

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Direkt Nanoliflitografisi İle Yüzeyler Üzerinde Nano Boyutta Kimyasal Desenlerin Üretimi

3.1.1. Elektroeğirme ile Nanoliflerin Üretimi

Çalışmamızda uç fonksiyonlu polimerlerden nanolifler (nanofiber, NF) üretmek için polimerler elektroeğrilmiştir. ES prosesinde uniform NF'lerin kendiliğinden oluşmasındaki parametrelerden en önemlisi kullanılan polimerin kimyası ve çözelti konsantrasyonudur. Lif oluşumu polimer zincirlerinin ES sırasında birbirlerine dolanma kabiliyetiyle oldukça ilgilidir. Bu yüzden polimer zincirinin uzunluğu, dolayısıyla polimer molekül ağırlığı bu noktada kritik zincir dolanmasını sağlayacak kadar yüksek olmalıdır. Bir diğer önemli husus yeterli kritik dolanma uzunluğuna sahip polimer zincirlerinin birim çözeltideki miktarı yani birim çözeltideki polimer konsantrasyonudur. Bu iki faktör uygun şartlarda sağlanmadığı müddetçe yüksek potansiyel fark altında nozülde çıkan polimer çözeltisi jetinin, elektrostatik dengesizlik yüzünden whipping kararsızlığı hareketi sırasında kendiliğinden NF'ler oluşturmaya, belirli bir uzaklıktaki toplayıcıya ulaşana kadarki sürede çözücünün buharlaşarak katı polimer lifler olarak biriktirilmesine olanak bulamayacaktır. ES, polimer çözeltisine aktarılan elektriksel yüklerin polimer jetini şekillendirmesi esasına dayandığı için bir diğer elzem faktör polimer çözeltisinin elektriksel iletkenliği ve uçuculuğudur. İletkenliği yüksek olan çözücülerde elektrospindleme çok daha sağlıklı bir şekilde gerçekleşerek düzgün (üniform) NF'lerin üretilmesine olanak sağlamaktadır. Düzgün NF'lerin üretiminde polimer çözeltisinden gelen yukarıda anlatılan parametrelerden sonra ayarlanması gereken en önemli parametre ise elektrospindleme işlemi sırasında uygulanan potansiyel fark ve toplayıcı ile nozül arasındaki mesafedir. Bütün bu

parametreler göz önüne alınarak bu kısımda, uç fonksiyonlu PEO ve P2VP NF'ler üretimi üzerine yapılan çalışmalarda her polimer için farklı konsantrasyonlarda farklı molekül ağırlıklarında ve farklı çözücülerde çözeltiler hazırlanmış ve ES işlemine tabi tutulmuştur. Polimer fırçaların molekül ağırlıkları genellikle 50.000 g/mol'ün altında olduğu için görece düşük molekül ağırlıklarındaki polimerler ile NF'lerin üretimi hedeflenmiştir. Böylece bu çalışma kapsamında literatürde daha önce çalışılmamış olan düşük molekül ağırlıklı uç fonksiyonlu polimerlerden de NF'ler elde edilebilmiştir.

ES işleminde her polimer için toplayıcı ve nozül arasındaki mesafe 15 cm olarak sabitlenmiştir. Daha önceki çalışmalarımızda tecrübe ettiğimiz kadarıyla 15 cm'den uzak çalışma aralıklarında hem cihazın sınırlılıkları (polimer jetinin etraftan daha fazla etkilenecek toplayıcı üzerine yoğunlaşamaması, çoklu jet oluşumu gibi) hem de uygulanması gereken potansiyel farkın artmasının gerekmesi NF oluşumunda negatif etki yaratmaktadır. Daha kısa mesafelerde ise jet, polimer çözeltisi içerisindeki çözücünün tamamen buharlaşması için gerekli olan yolu ve zamanı bulamamakta, bunun neticesinde hem daha kalın homojen olmayan hem de ıslak liflerin elde edilmesi gibi olumsuzluklar oluşmaktadır. Bütün bu gerekçelerden ötürü bir standart sağlanması bakımından her polimer çözeltisi için toplayıcı ile nozül arasındaki ES mesafesi 15 cm olarak ayarlanmıştır. Nozül olarak düz uçlu (blunt end) 18 g (gauge) şırınga iğnesi kullanılmıştır. Yaptığımız çalışmalarda en homojen liflerin görece bu açıklıktaki nozül ile oluştuğu görülmüştür. Uç açıklığı belirli seviyelere kadar azaltıldığında oluşan lif morfolojisi ve boyutları üzerinde kayda değer bir fark görülmezken, belirli seviyenin altındaki çok ince uç açıklıklarında ise ES prosesinin zorlaştığı, polimer çözeltisinin ucu tıkadığı ayrıca uca gelen polimer damlacığının hacminin azalmasıyla yüzey gerilimi kuvveti daha baskın geldiği için yüzey gerilimine karşı koymak için uygulanan potansiyel farkın arttırılması gerektiği, sonuç olarak dengesiz çoklu jetlerin oluşmasına ve daha boncuklu-damlacıklı, boyutsal olarak daha geniş aralığa sahip çaplarda liflerin oluşmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeplerden ötürü uç fonksiyonlu polimerlerden ilk aşamada düzgün lifler oluşturmak için bütün çözelti sistemleri 18 g açıklığa sahip nozül ucundan elektroegrilmiştir.

Bu bölümde elde edilen sonuçlar her bir polimer (P2VP ve PEO) için ayrı başlıklar altında sunulmaktadır.

3.1.1.1. P2VP Çözeltilerinin Hazırlanması ve Elektroeğrilmesi

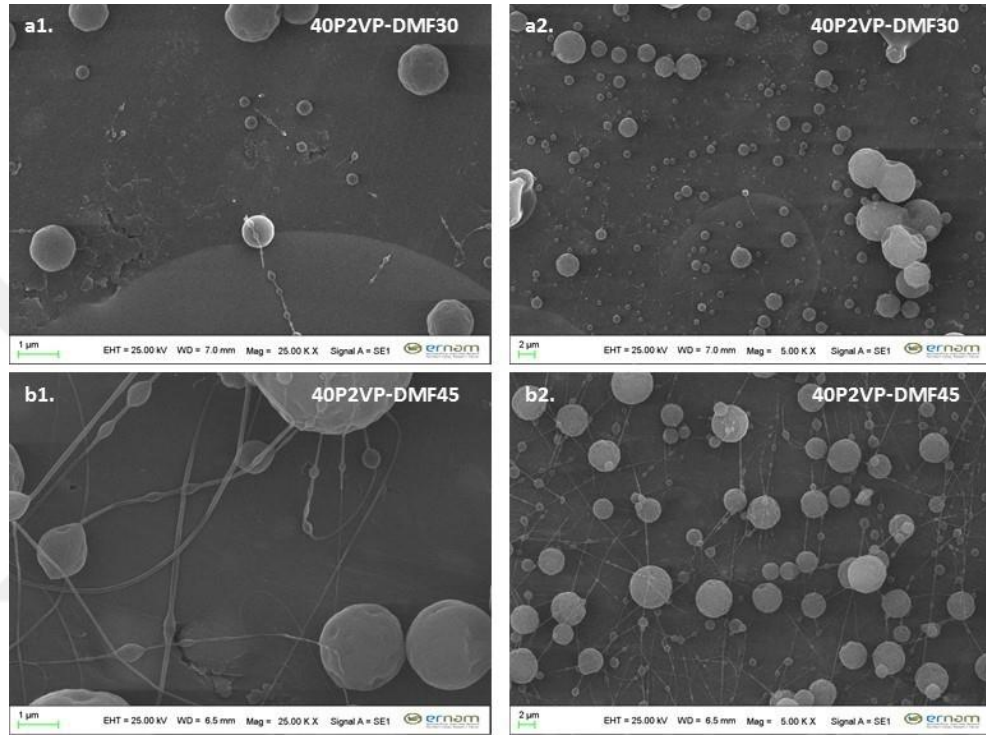
P2VP NFlerini üretmek için Tablo 3.1’de gösterilen konsantrasyonlarda, molekül ağırlıklarında, çözücü sistemlerinde ve proses parametrelerinde ES işlemi yapılmıştır. P2VP, kloroform, diklorometan (DCM), N,N dimetilformamid (DMF) gibi ES için uygun çözücülerde oda sıcaklığında kolaylıkla çözünabilmektedir. Farklı çözücü sistemlerinde oda sıcaklığında P2VP polimeri homojen bir şekilde çözününceye kadar manyetik karıştırıcıda manyetik balık yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiler 2,5 mL’lik şırıngalara alınarak elektroeğrilmiştir.

Tablo 3.1. P2VP liflerinin üretimi için ES işleminde kullanılan parametreler

Numune Kodu	Çözücü (% hacim)	P2VP Molekül Ağı. (g/mol)	Konsantrasyon (% g/mL)	Voltaj (kV)	Besleme Hızı (mL/sa)	Tambur Dönme Hızı (rpm) - ES süresi (dk)
40P2VP-DMF30	DMF	40000	30	15	1,5	600 - 3
40P2VP-DMF45	DMF	40000	45	17	1,6	600 - 3
40P2VP-KLO30	Kloroform	40000	30	18	2	600 - 3
40P2VP-3DCM1DMF20	3DCM-1DMF	40000	20	15,7	1,5	600 - 3
40P2VP-3DCM1DMF25	3DCM-1DMF	40000	25	15,7	1,5	600 - 3
40P2VP-3DCM1DMF30	3DCM-1DMF	40000	30	15	1,5	600 - 3
40P2VP-3DCM1DMF40	3DCM-1DMF	40000	40	15	1,5	600 - 3
200P2VP-DMF8	DMF	200000	8	15	1,5	600 - 3
200P2VP-DMF12	DMF	200000	12	15	1,5	600 - 3
200P2VP-DMF20	3DCM-1DMF	200000	20	15	1,5	600 - 3
200P2VP-3DCM1DMF8	3DCM-1DMF	200000	8	15	1,5	600 - 3
200P2VP-3DCM1DMF10	3DCM-1DMF	200000	10	15	1,5	600 - 3
200P2VP-3DCM1DMF12	3DCM-1DMF	200000	12	15	1,5	600 - 3

i. P2VP-DMF sistemi

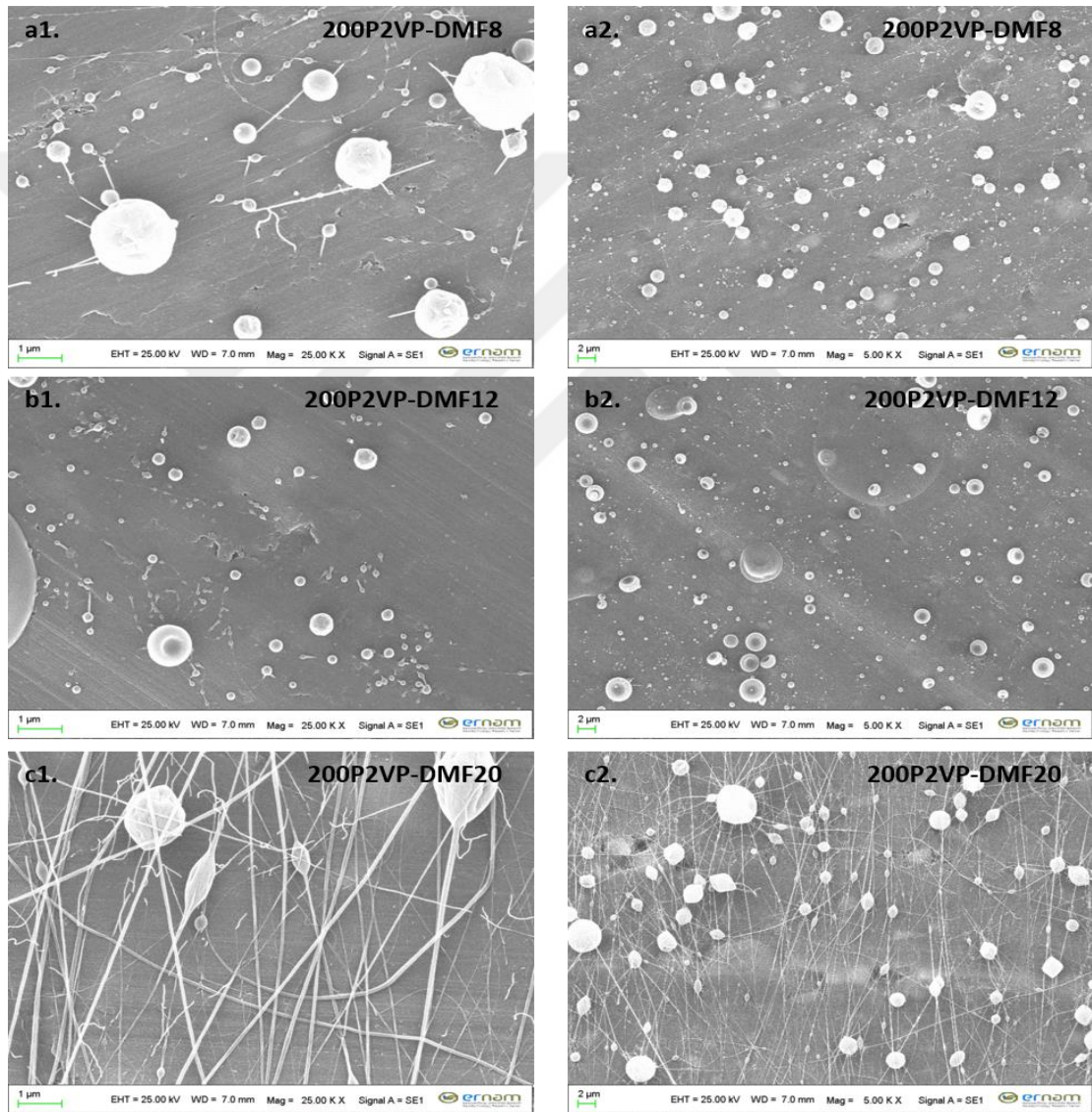
Hem düşük (40.000 g/mol) hem de görece yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler (200.000 g/mol) kullanılmıştır. Bu çalışmada çözücü olarak kullanılan DMF'nin, polimer konsantrasyonunun ve polimer molekül ağırlığının lif oluşturma potansiyeli üzerindeki etkisi SEM görüntüleri ile incelenmiştir.



Şekil 3.1. Düşük molekül ağırlığında (40 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda P2VP'nin DMF ile elektrospınlenmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri. a1-a2: 40P2VP-DMF30 numunesinin (40 kg/mol, %30, a1: 25000X, a2: 5000X), b1-b2: 40P2VP-DMF40 numunesinin (40 kg/mol, %40, b1: 25000X, b2: 5000X).

Şekil 3.2'de görülebileceği üzere DMF ile hazırlanan düşük polimer molekül ağırlıklı çözeltilere ES uygulandığında %30-%45 gibi çok yüksek konsantrasyonlarda dahi lif oluşumu gözlenememektedir. Polimerin düşük molekül ağırlığından ve DMF'nin uçuculuğunun zayıf olmasından dolayı polimer zincirleri birbirine dolanamamaktadır. Sonuç olarak elektrospreylemeye benzer bir davranış göstererek küresel damlacıklar elde edilmektedir. Görüntülerden de görülebileceği üzere, konsantrasyon %45 civarlarına yükseltildiğinde küresel damlacıklar arasında nano boyutta lif benzeri yapılar oluşmakta, küresel damlacıkların ise boyutları artış göstermektedir. Sonuç olarak 40 kg/mol molekül ağırlığındaki P2VP'den lif üretimi için DMF'nin uygun bir çözücü olmadığına kanaat getirilmiştir.

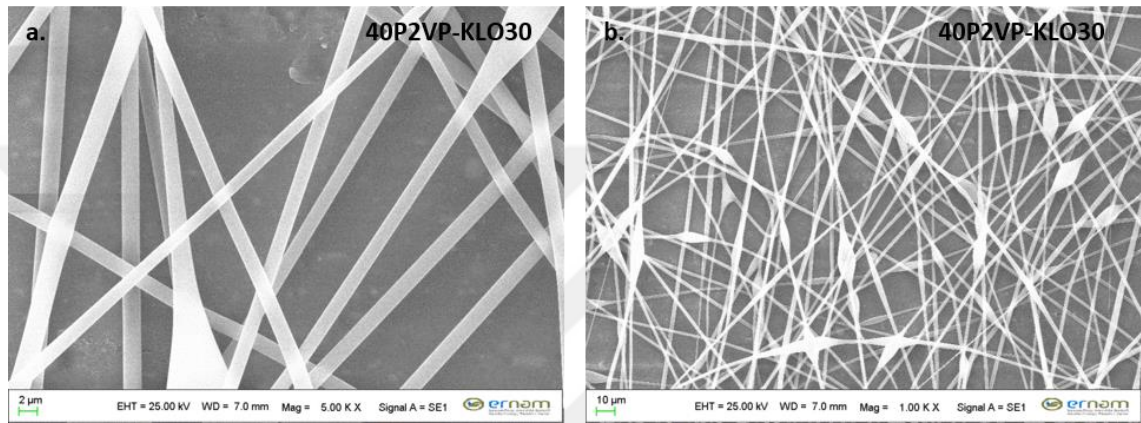
Yüksek molekül ağırlığına sahip P2VP çözeltilerine ES uygulanması sonucu Şekil 3.2’de görüldüğü üzere %8 ve %12 polimer konsantrasyonlarında elektrospinnenme davranışı gözlenemezken, ancak %20 konsantrasyon seviyelerinde lif oluşumu görülmüştür. Fakat bu konsantrasyonda oluşan lifler fazlaca heterojen, sürekliliği az ve pek çok büyük damlacık içerdiği için hem yüksek hem düşük molekül ağırlıklarında P2VP’den lif oluşturmak için DMF’nin uygun bir çözücü olmadığına kanaat getirilmiştir.



Şekil 3.2. Yüksek molekül ağırlığında (200 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda P2VP’nin DMF ile elektrospinnenmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri. a1-a2: 200P2VP-DMF8 numunesinin (200 kg/mol, %8, a1: 25000X, a2: 5000X), b1-b2: 200P2VP-DMF12 numunesinin (200 kg/mol, %12, b1: 25000X, b2: 5000X), c1-c2: 200P2VP-DMF20 numunesinin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri (200 kg/mol, %20, c1: 25000X, c2: 5000X).

ii. P2VP-kloroform sistemi

P2VP-DMF sisteminde lif oluşmasındaki zorluk, DMF'nin elektrospindleme işlemi için uygun elektriksel iletkenliğine sahip olmasına rağmen düşük uçuculuğundan dolayı lif jetin hızlı katılaşmaması dolayısıyla ıslak liflerin oluşmasıdır. Bu durumu elimine etmek için farklı konsantrasyonlardaki düşük polimer molekül ağırlığına sahip P2VP-kloroform çözelti sistemi Şekil 3.3'de görüldüğü gibi çalışılmıştır.



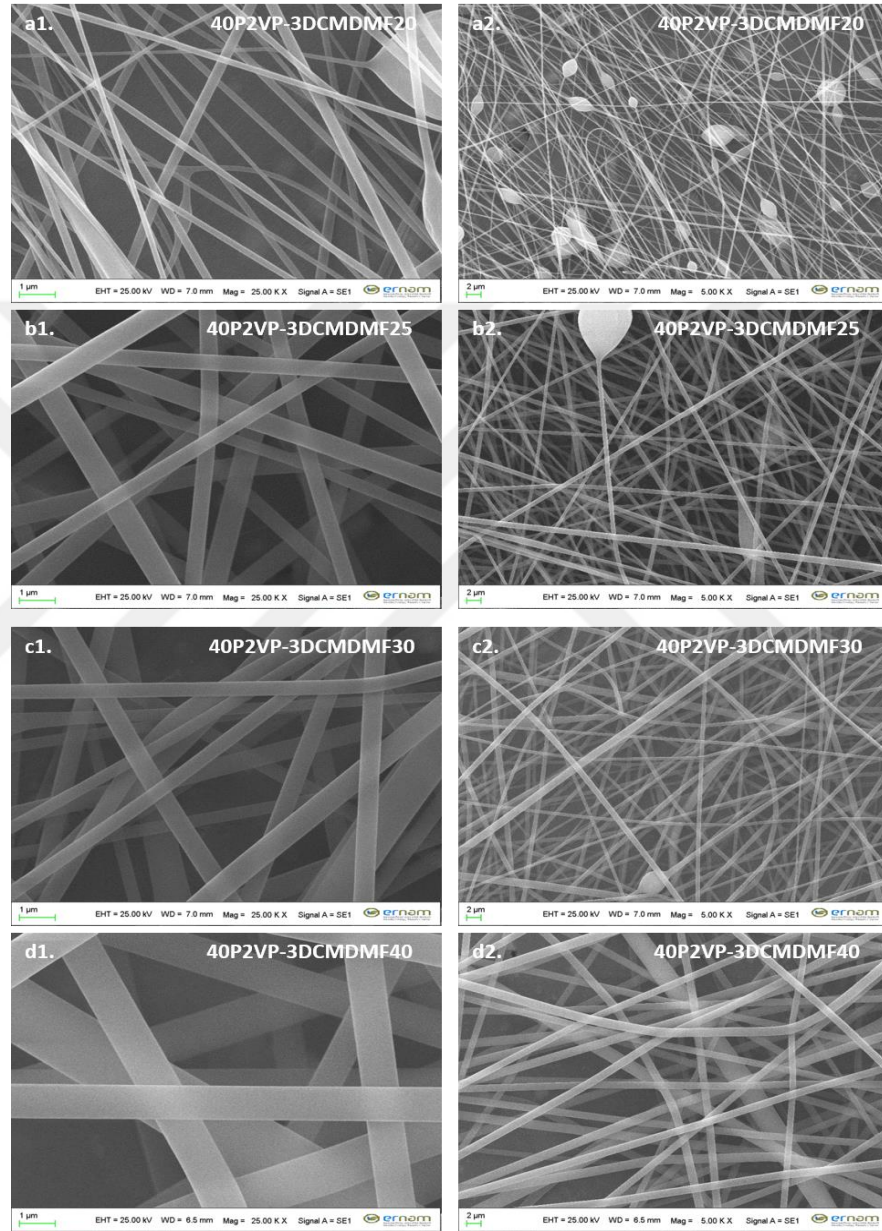
Şekil 3.3. Düşük molekül ağırlığında (40 kg/mol) P2VP'nin kloroform ile elektrospindleme sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri. a,b: 40P2VP-KLO30 numunesinin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri (40 kg/mol, %30, a: 5000X, b: 1000X).

Şekil 3.3'de görülebileceği gibi %30 civarındaki yüksek konsantrasyonlarda P2VP-kloroform çözeltisinden lif oluşumu gerçekleşmiştir. Fakat kloroformun yüksek uçuculuğundan dolayı kloroform ES sırasında hızlıca buharlaşarak nozül ucunda tıkanmalar yaratmış, sürekli müdahale edilerek nozülün temizlenmesi gerekmiştir. Çözücünün ES sırasında çözeltiden erken bir şekilde buharlaşarak ayrılması polimer jetin esnekliğini azaltarak aldığı yolu ve bükülme salınımlarını azaltmıştır. Sonuç olarak elde edilen lifler yeterince uzayıp gerilmeye vakit bulamadıklarından lif çapı mikron mertebesinde kalmış ve lifler üzerinde çok sayıda lokal yassı boncuklar oluşmuştur (Şekil 3.3b).

iii. P2VP-DCM/DMF sistemi

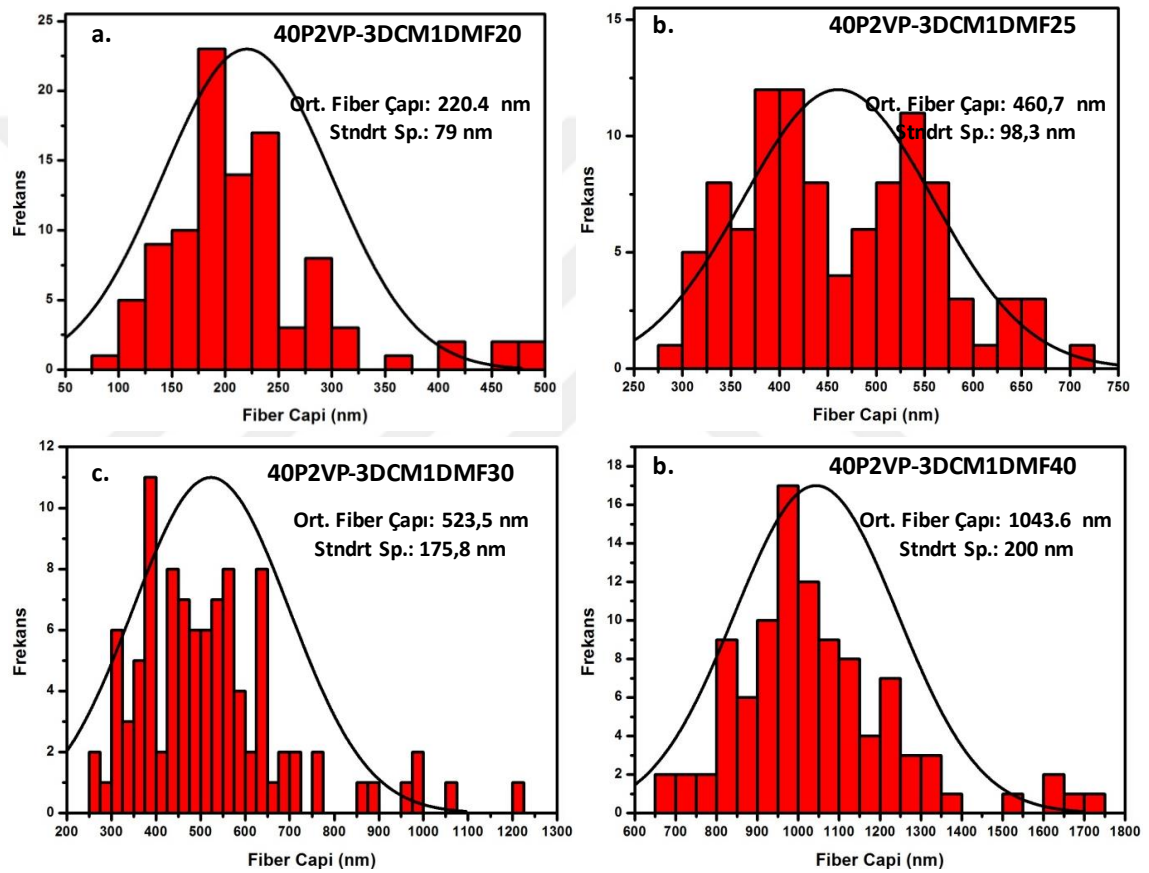
Bu çalışmada yüksek uçuculuğa ve görece iyi elektrik iletkenliğine sahip DCM çözücüsü ile yüksek elektriksel iletkenlik ve dielektrik katsayısına sahip olan uçuculuğu düşük DMF çözücüsü hacimce 3:1 oranında karıştırılarak DCM/DMF çözücü sistemi elde edilmiştir. Daha önceki yaptığımız çalışmalarda ve literatürde DCM/DMF

sisteminin pek çok polimerin elektrospinnenmesi için uygun bir çözücü sistemi olduğu görülmüştür (Du et al., 2016; Li et al., 2014). Bu sistem ile hem düşük polimer molekül ağırlıklı hem de görece yüksek polimer molekül ağırlıklı farklı konsantrasyonlardaki P2VP çözeltilerinden nanolifler elde edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 3.4. Düşük molekül ağırlığında (40 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda P2VP'nin DMF/DCM karışımı (3:1) ile elektrospinnenmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri. a1-a2: 40P2VP-3DCM1DMF20 numunesinin (40 kg/mol, %20, a1: 25000X, a2: 5000X), b1-b2: 40P2VP-3DCM1DMF25 numunesinin (40 kg/mol, %25, b1: 25000X, b2: 5000X), c1-c2: 40P2VP-3DCMDMF30 numunesinin (40 kg/mol, %30, c1: 25000X, c2: 5000X), d1-d2: 40P2VP-3DCM1DMF30 numunesinin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri (40 kg/mol, %40, d1: 25000X, d2: 5000X)

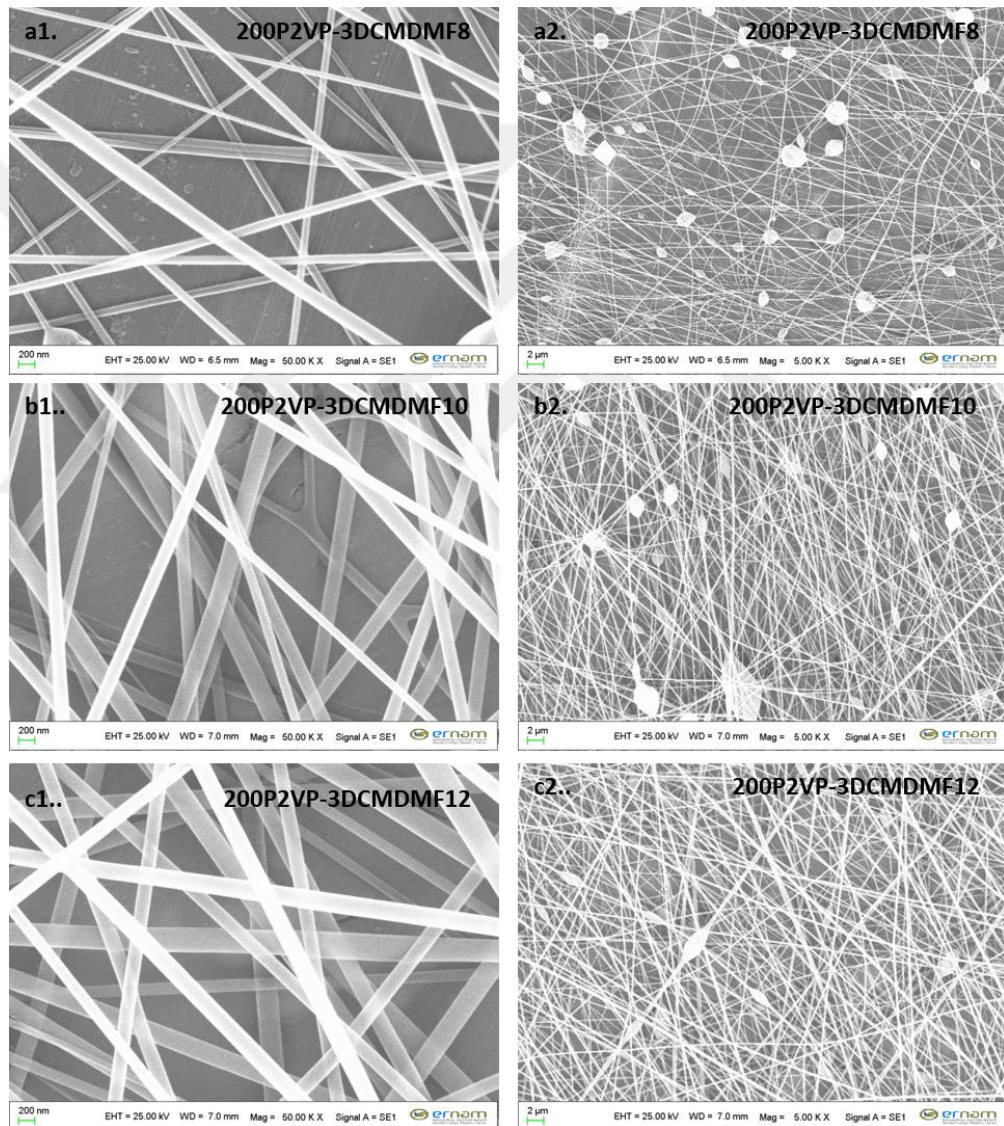
SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 3.4), DCM/DMF çözücü sistemi ile hazırlanan düşük ağırlıklı (40 kg/mol) P2VP çözeltilerinden lif oluşturulabilmektedir. Polimer konsantrasyonu arttıkça lif çapının arttığı fakat lif oluşum esnasındaki damlacık ve boncuk oluşumu gibi hataların da azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 3.4a2 – d2). Alınan lif görüntüleri kullanılarak ImageJ isimli program ile her bir konsantrasyon için 100'er adet lif çapı ölçülmüş ve grafik oluşturma programlarıyla grafiğe dökülerek istatistiksel analizi yapılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Düşük molekül ağırlığında (40 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda P2VP'nin DCM/DMF karışımından (3:1) elektrospinlenmesi sonucu elde edilen numunelerin lif çap dağılımı analizleri. a: 40P2VP-3DCM1DMF20, b: 40P2VP-3DCM1DMF22), c: 40P2VP-3DCM1DMF30, d: 40P2VP-3DCM1DMF20 numunesinin lif çap dağılım grafiği ve istatistiksel verileri.

Düşük molekül ağırlıklı (40 kg/mol) P2VP ile DCM/DMF çözücü sistemi kullanılarak ES işlemi gören numunelerin lif çap dağılımı analizleri incelendiğinde (Şekil 3.5) konsantrasyon arttıkça ortalama lif çaplarının arttığı tespit edilmiştir. Lif morfolojisi ve lif çapı inceliği göz önüne alındığında %25 ve %30 konsantrasyondaki çözeltilerden elde edilen liflerin daha düşük konsantrasyonda (%20) elde edilen liflere göre daha

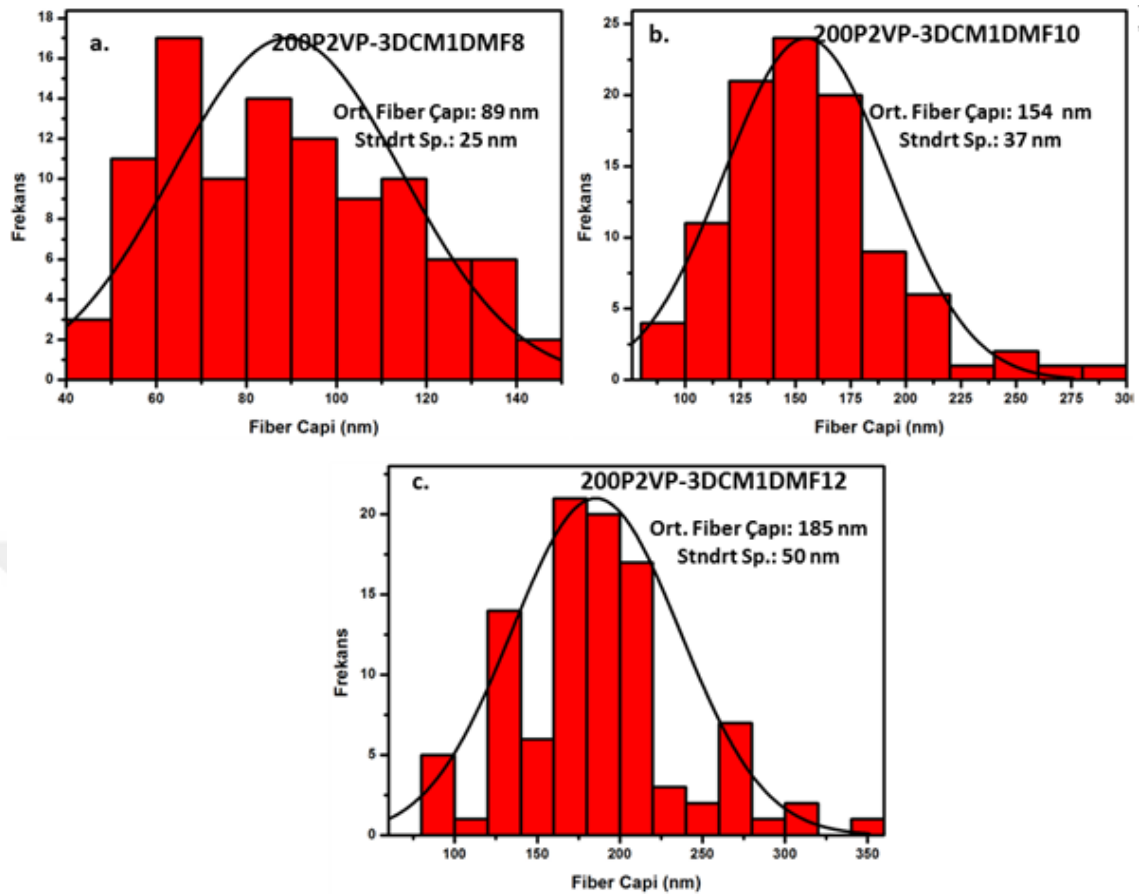
yüksek lif ortalama çaplarına sahip olduğu (450-500 nm) fakat damlacık ve boncuk oluşum miktarlarının az olduğu görülmüştür. Diğer yandan daha yüksek konsantrasyonlarda (%40) her ne kadar daha düzgün ve boncuksuz yapılar elde edilmiş olsa da lif çaplarının mikron seviyelerine ulaştığı görülmüştür. Bütün bu neticeler karşılaştırıldığında 40 kg/mol molekül ağırlığına sahip düzgün P2VP NF'leri elde etmek için en uygun çözücü sisteminin 3DCM/1DMF olduğu, en uygun konsantrasyonun ise %25-%30 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.6. Yüksek molekül ağırlığında (200 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda P2VP'nin DMF/DCM karışımı (3:1) ile elektrospinnenmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri. a1-a2: 200P2VP-3DCM1DMF8 numunesinin (200 kg/mol, %8, a1: 50000X, a2: 5000X), b1-b2: 200P2VP-3DCM1DMF10 numunesinin (200 kg/mol, %10, a1: 50000X, a2: 5000X), b1-b2: 200P2VP-3DCM1DMF12 numunesinin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri (200 kg/mol, %12, a1: 50000X, a2: 5000X).

P2VP için molekül ağırlığının lif oluşumuna etkisini incelemek için farklı polimer konsantrasyonlarında (%8, %10, %12) görece yüksek polimer molekül ağırlıklı (200 kg/mol) P2VP-DCM/DMF çözeltileri de elektrospinlenmiştir (Şekil 3.6). SEM görüntüleri incelendiğinde, yüksek molekül ağırlıklı P2VP ile uygulanan 3 farklı konsantrasyonda da lif oluşumu gerçekleşmiştir. Morfolojik olarak bakıldığında %8 konsantrasyonda çözelti viskozitesi az olduğu için bir miktar damlacık oluşumu görülmektedir (Şekil 3.6a2). Polimer konsantrasyonu %8'in üzerine çıktığında ise bu damlacık sayısının azaldığı ve damlacık formundan lif üzerinde lokal olarak bulunan yassı boncuk formuna dönüştüğü görülmektedir. Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi bu durumda da konsantrasyon artışı daha düzgün morfolojide lif grupları elde etmeyi sağlasa da lif çapı açısından ters etki göstermektedir. Fakat düşük molekül ağırlıklı P2VP (40 kg/mol) ile yüksek molekül ağırlıklı P2VP'den (200 kg/mol) elde edilen lifler incelendiğinde net bir şekilde görülmektedir ki yüksek molekül ağırlıklı P2VP ES işlemine çok daha uygun olup, elde edilen lifler hem morfoloji hem de lif çapı anlamında çok daha düzgündür. Şekil 3.5 ile Şekil 3.7'deki çap dağılım grafikleri kıyaslandığında lif çapı inceliği açısından yüksek molekül ağırlıklı P2VP'nin çok daha yüksek incelikte lif oluşturma potansiyeli olduğu görülmektedir.

Düşük molekül ağırlıklı P2VP kullanmanın bir diğer dezavantajı lif oluşumunun gerçekleşmesi için polimer konsantrasyonun yüksek miktarda (%30-40) ayarlanması gerekliliğidir. Uç fonksiyonlu P2VP polimerleri ticari olarak pahalı olduklarından dolayı düşük molekül ağırlıklı polimer kullanıldığında yüksek molekül ağırlıklı polimerler kullanımına nazaran kütleye daha fazla miktarda polimer israfı oluşmaktadır. Sonuç olarak P2VP polimeriyle yapılan sistematik çalışmalarda hem çözücü sisteminin hem polimer konsantrasyonunun hem de molekül ağırlığının lif oluşumuna etkisi ortaya çıkarılmıştır.



Şekil 3.7. Yüksek molekül ağırlığında (200 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda P2VP'nin DMF/DCM karışımı ile elektrospınlenmesi sonucu elde edilen numunelerin lif çap dağılım grafikleri ve istatistikler verileri. a: 200P2VP-3DCM1DMF8, b: 200P2VP-3DCM1DMF10, c: 200P2VP-3DCM1DMF12 numunesinin lif çap dağılım grafiği ve istatistiksel verileri.

3.1.1.2. PEO Çözeltilerinin Hazırlanması ve Elektroeğrilmesi

PEG NFlerini üretmek için Tablo 3.2'de gösterilen farklı konsantrasyonlarda, molekül ağırlıklarında, çözücü sistemlerinde ve proses parametrelerinde ES işlemi yapılmıştır. PEG, DMF varlığında çözünmezken; saf su, kloroform ve DCM/DMF çözücülerinde oda sıcaklığında çözünabilmektedir. Farklı çözücü sistemlerinde oda sıcaklığında PEG homojen bir şekilde çözününceye kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiler 2,5 mL'lik şırıngalara alınarak elektrospınlenmiştir.

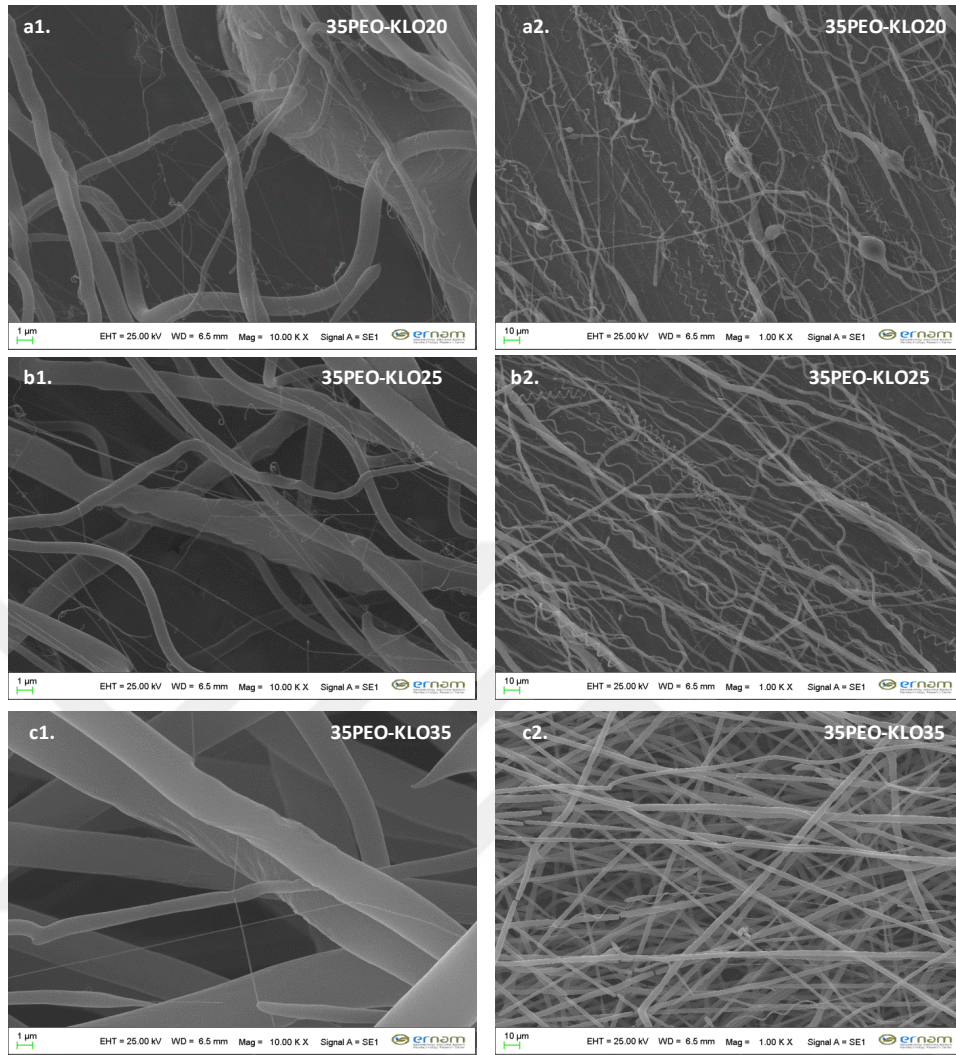
Tablo 3.2. PEO liflerinin üretimi için ES işleminde kullanılan parametreler

Numune Kodu	Çözücü (% hacim)	PEG Molekül Ağ. (g/mol)	Konsantrasyon (% g/mL)	Voltaj (kV)	Besleme Hızı (mL/saat)	Tambur Dönme Hızı (rpm) - ES süresi (dk)
35PEO-KLO20	Kloroform	35000	20	15	3	600 - 3
35PEO-KLO25	Kloroform	35000	25	15	3	600 - 3
35PEO-KLO35	Kloroform	35000	30	16	5	600 - 3
35PEO- 1DCM1DMF35	1DCM- 1DMF	35000	35	15	1	600 - 3
35PEO- 1DCM1DMF40	1DCM- 1DMF	35000	40	15	1	600 - 3
35PEO- 1DCM1DMF45	1DCM- 1DMF	35000	45	15	1	600 - 3
35PEO- 3DCM1DMF35	3DCM- 1DMF	35000	35	15	1,5	600 - 3
35PEO- 3DCM1DMF40	3DCM- 1DMF	35000	40	15	1,5	600 - 3
35PEO- 3DCM1DMF45	3DCM- 1DMF	35000	45	15	1,5	600 - 3
200PEO- 3DCM1DMF8.5	3DCM- 1DMF	200000	8,5	15	1,5	600 - 3
200PEO- 3DCM1DMF9.5	3DCM- 1DMF	200000	9,5	15	1,5	600 - 3
200PEO- 3DCM1DMF10.5	3DCM- 1DMF	200000	10,5	15	1,5	600 - 3
35PEO-DW40	Saf Su	35000	40	20	1	600 - 3
35PEO-DW45	Saf Su	35000	45	21	1	600 - 3
35PEO-DW55	Saf Su	35000	55	21	1	600 - 3
200PEO-DW15	Saf Su	200000	15	21	1,4	600 - 3
200PEO-DW17.5	Saf Su	200000	17,5	21	1,4	600 - 3
200PEO-DW20	Saf Su	200000	20	21	1,4	600 - 3

i. PEO-kloroform sistemi

ES yöntemi ile düşük molekül ağırlıklı PEO (35 kg/mol) lifler üretmek amacıyla farklı çözelti sistemleri denenmiştir. Bunlardan ilki, PEO-kloroform çözeltisidir. Tablo 3.2’de gösterildiği gibi farklı konsantrasyonlarda (%20-35) hazırlanan PEO-kloroform çözeltileri ES işlemine tabi tutulmuş, kloroformun ve konsantrasyon etkisinin lif oluşturma potansiyelini incelemek amacıyla sonuçlar SEM ile incelenmiştir (Şekil 3.8).

Şekil 3.8’de görüldüğü üzere düşük molekül ağırlıklı PEO-kloroform sisteminde mikron üstü boyutlarda lifler elde edilebilmiştir. Lif morfolojileri incelendiğinde daha düşük konsantrasyonlarda mikron skalasındaki lifler arasında 50-100 nm boyutlarındaki lifçikler de görülebilmektedir (Şekil 17a1-b1). Konsantrasyon arttıkça bu ağsı nanometrik lifçik sayısının azaldığı, ana lif çapının da arttığı görülmüştür. Hem kloroformun yüksek uçuculuğu hem görece ES için çok uygun olmayan düşük elektrik iletkenliğine sahip bir çözücü olması hem de ES sırasında kloroform-PEO sisteminin uzun süre bükülme kararsızlığından etkilenmeden doğrusal stabil jet oluşturmaları, dolayısıyla bükülme kararsızlığının toplayıcıya daha yakın mesafelerde gerçekleşmesi sebebiyle kalın lifler elde edilmiştir. Bükülme kararsızlığının toplayıcıya daha yakın mesafelerde oluşması toplayıcı yakınlarında ikincil bükülme kararsızlıklarının da oluştuğunu akla getirmektedir. Görüntülere bakıldığında pek çok lifin doğrusal şekilde değil de helezon şeklinde oluşması bu duruma işaret etmektedir (Şekil 3.8a2-b2). Konsantrasyon %35 civarlarına arttırıldığında ise bu sarmal yapılu liflerin yerine doğrusal liflerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Düşük molekül ağırlığındaki PEO polimerinden lif eldesi açısından özgün bir çalışma olup diğer yandan çalışma kapsamında bu sistemde lif çaplarının mikron üstü mertebede oluşması bir dezavantajdır.

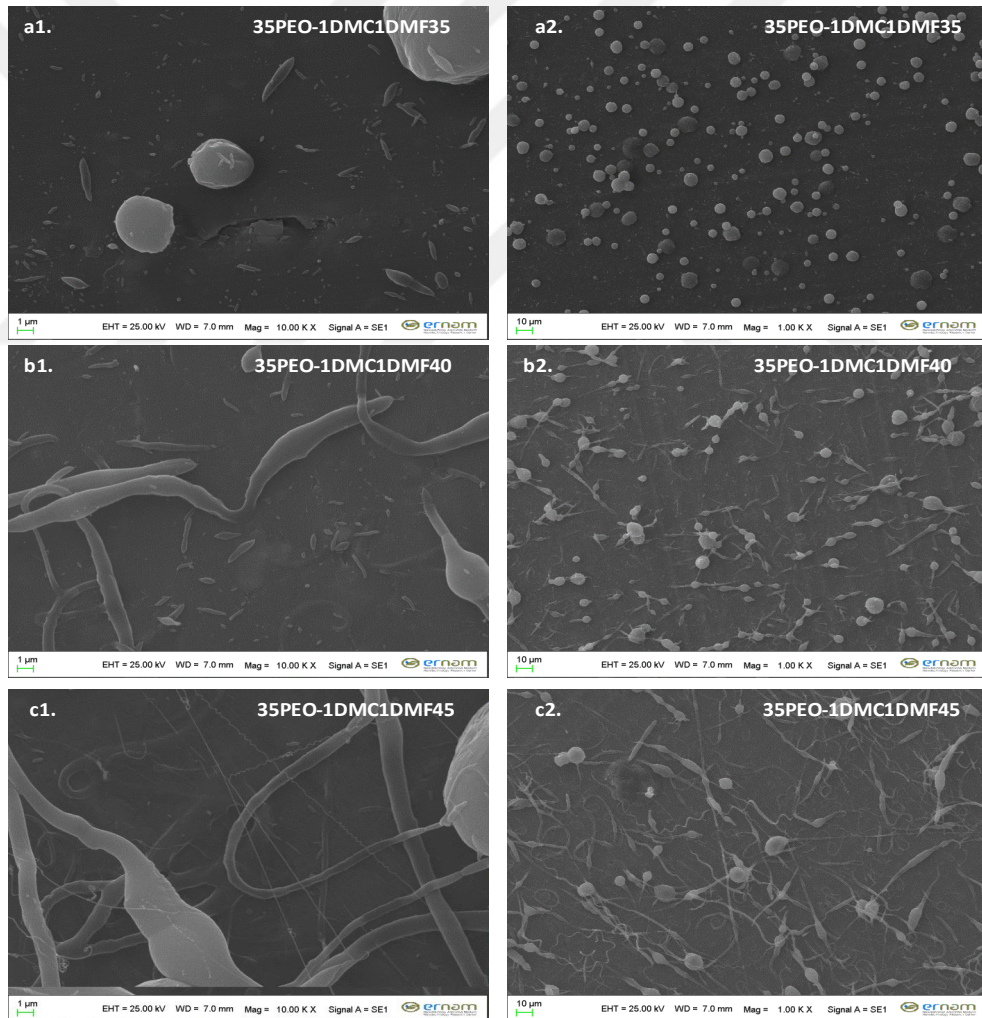


Şekil 3.8. Düşük molekül ağırlığında (35 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun kloroform ile elektroğrılması sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri. a1-a2: 35PEO-KLO20 numunesinin (35 kg/mol, %20, a1: 10000X, a2: 1000X), b1-b2: 35PEO-KLO25 numunesinin (35 kg/mol, %25, a1: 10000X, a2: 1000X), c1-c2: 35PEO-KLO35 numunesinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (35 kg/mol, %35, a1 : 10000X, a2: 1000X).

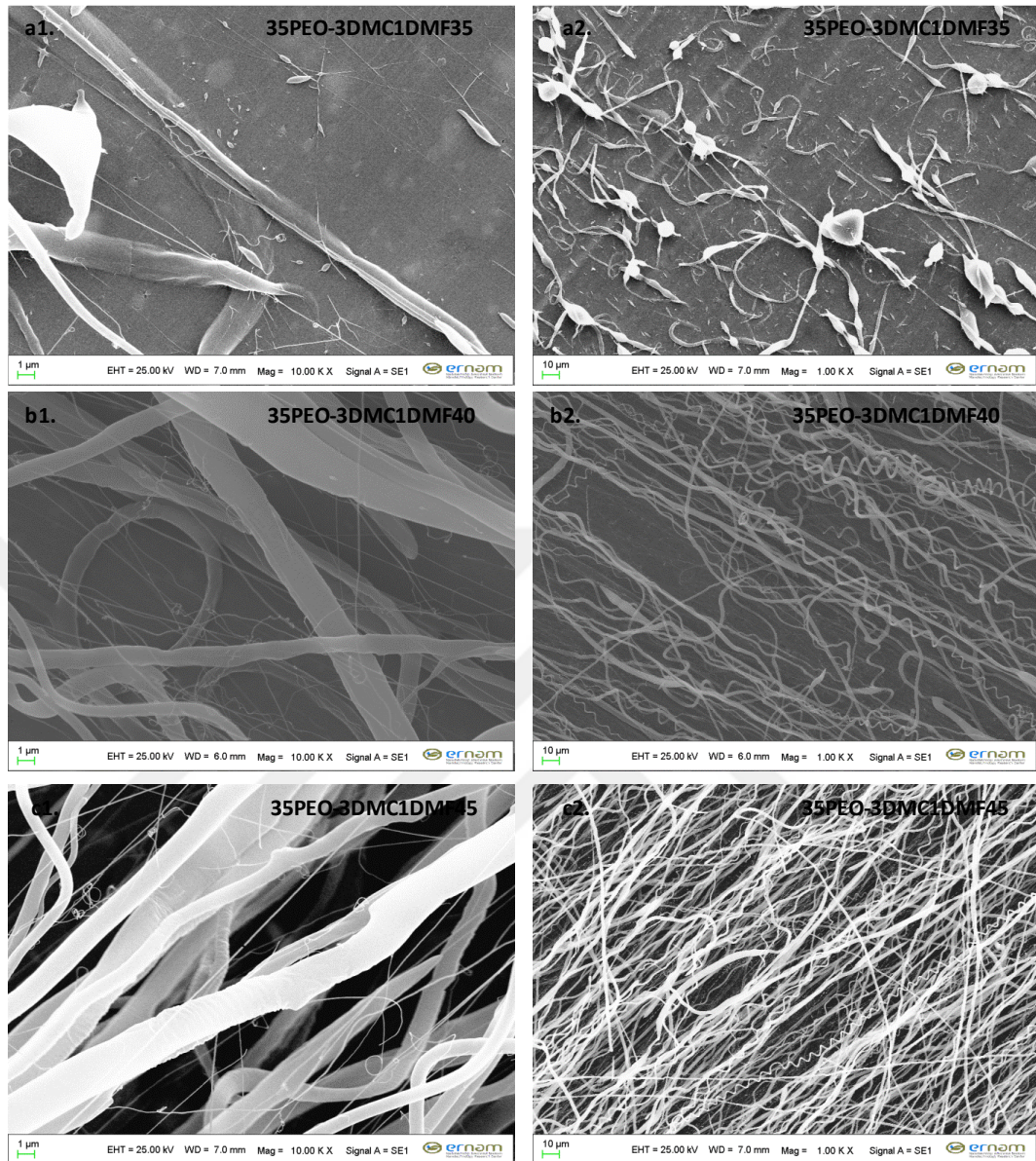
ii. PEO-DCM/DMF sistemi

Düşük molekül ağırlıklı (35 kg/mol) PEO ile lif üretme çalışmasında çözücü cinsinin etkisini belirleyebilmek için kloroformun ardından DCM-DMF ikili çözücü sistemi denenmiştir. DCM'nin DMF'ye oranının ES ile lif üretimindeki etkisini de görmek açısından iki farklı DCM-DMF ikili çözücü sistemi hazırlanmıştır. Bunlardan ilki hacimce 1:1 oranda hazırlanan 1DCM-1DMF iken, diğeri hacimce 3:1 oranında hazırlanan 3DCM-1DMF çözücü sistemleridir. Şekil 3.8'deki SEM görüntülerinden görüldüğü üzere farklı polimer konsantrasyonlarında hazırlanan ve ES işlemi gören

PEG-1DCM-1DMF sisteminde lif elde edilememiştir. Bunun sebebinin sürekli bir polimer jeli oluşturmak için gerekli olan kritik zincir dolanmasının düşük molekül ağırlıklı polimerler için zor olmasından ötürü, uçuculuğu yüksek çözücülerde bu kritik dolanmayı yüksek konsantrasyonlarda dahi çözücünün geç sistemden ayrılması sebebiyle bulamaması olarak açıklanabilir. Fakat Şekil 3.9'daki SEM görüntülerinden görüleceği gibi hacimce DCM oranının arttırılması sonucunda lif oluşumu gerçekleşebilmiştir. Çözücü sisteminde DCM oranı arttıkça çözücünün uçuculuğu arttığı için polimer zincirleri çözücünün yüzey geriliminden daha az etkilenmekte ve lif oluşturmak için kritik dolanma seviyesini yüksek polimer konsantrasyonlarında gösterebilmektedir.



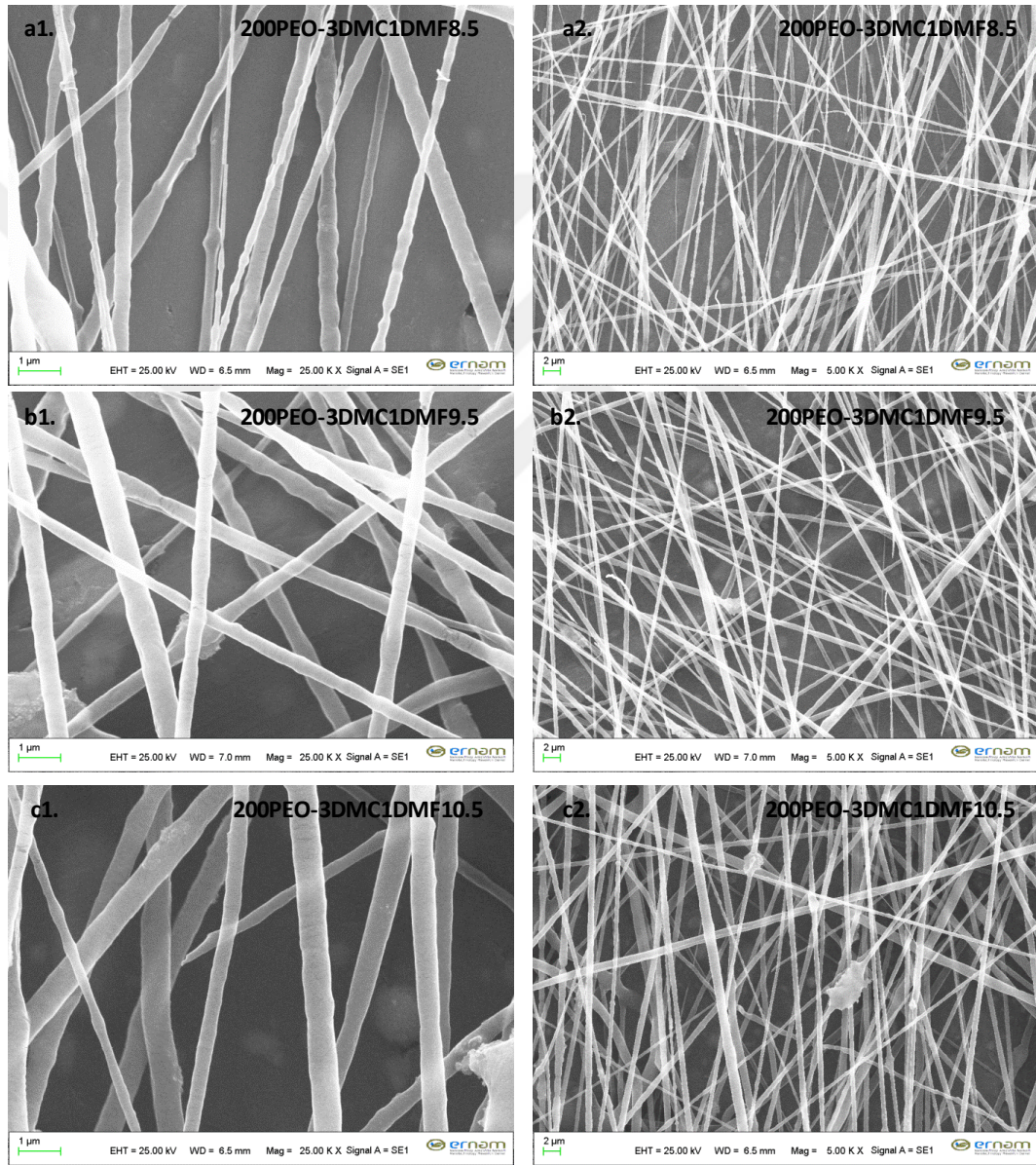
Şekil 3.9. Düşük molekül ağırlığında (35 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun DCM/DMF karışımı (1:1 v/v) ile elektroeğrilmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri. a1-a2: 35PEO-1DCM1DMF35 (%35), b1-b2: 35PEO-1DCM1DMF40 numunesinin (%40), c1-c2: 35PEO-1DCM1DMF45 (%45) numunesinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (a1,b1,c1: 10000X; a2,b2,c2: 1000X büyütme).



Şekil 3.10. Düşük molekül ağırlığında (35 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun DCM/DMF karışımı (3:1 v/v) ile elektroğrilmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri. a1-a2: 35PEO-3DCM1DMF35 (%35), b1-b2: 35PEO-3DCM1DMF40 numunesinin (%40), c1-c2: 35PEO-3DCM1DMF45 (%45) numunesinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (a1,b1,c1: 10000X; a2,b2,c2: 1000X büyütmeye).

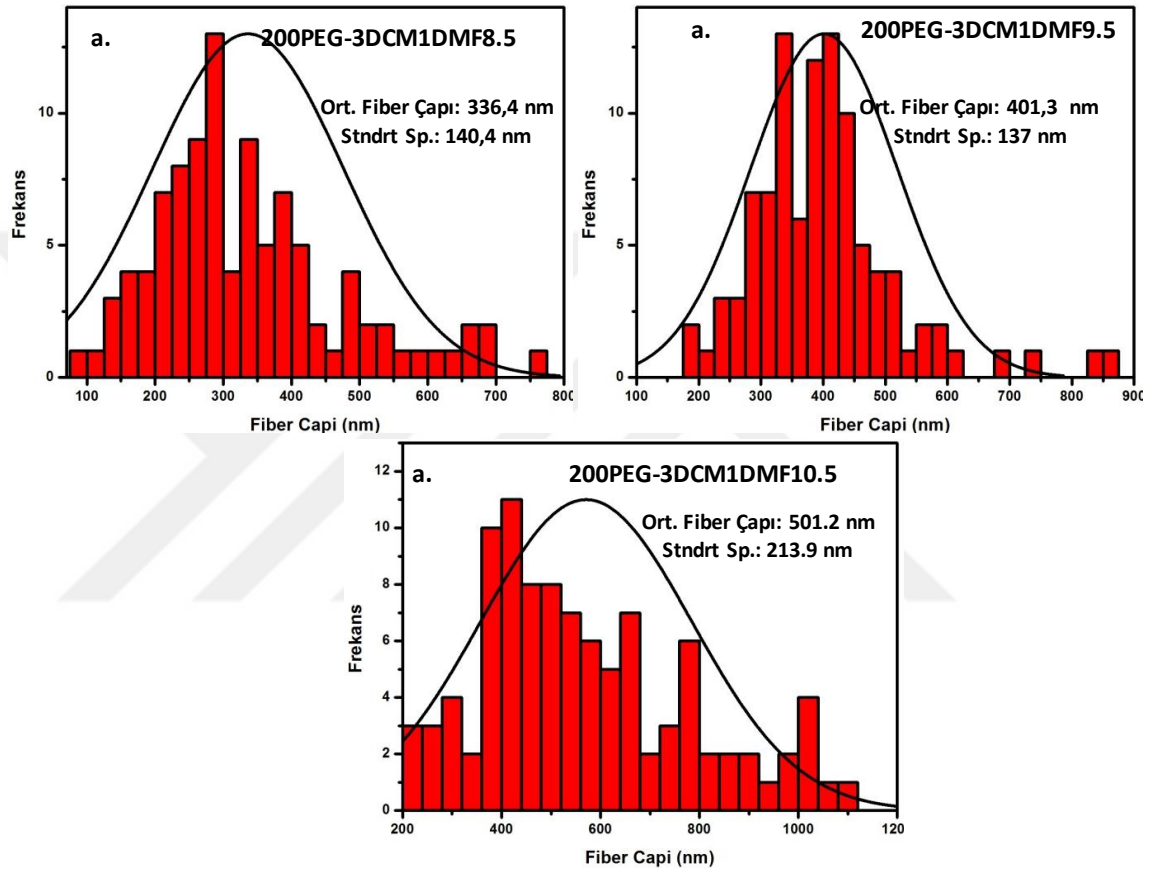
Şekil 3,9'da görüldüğü gibi PEO-1DCM1DMF sisteminde %45 polimer konsantrasyonunda dahi lif oluşumu görülmemektedir. Çözelti sistemi yüksek potansiyel fark uygulandığında sürekli jet oluşturamadığı için elektrospreyleme davranışı sergilememektedir. Öte yandan Şekil 3.10'da görüldüğü gibi aynı polimer konsantrasyonuna sahip fakat hacimce DCM oranının DMF'nin 3 katı olduğu PEO-3DCM1DMF sisteminde ise lif oluşumu gerçekleşmiştir. Çözücü uçuculuğunun artması

ile PEG-kloroform sisteminde görülen morfolojiye benzer morfolojide lifler elde edilmiştir. Yine bu sistemde de mikron seviyesinde çaplardaki ana lifler arasında ağ benzeri nanometrik lifçikler oluşmuştur. Bu sistemde de düşük molekül ağırlıklı PEO'den lif eldesi mümkün olmuştur. Fakat çalışma için gereken lif tekdüzeliği ve yeterli incelikte lif eldesi düşük polimer molekül ağırlığında mümkün gözükmemektedir.



Şekil 3.11. Yüksek molekül ağırlığında (200 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun DCM/DMF karışımı (3:1 v/v) ile elektroğrilmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri. a1-a2: 200PEO-3DCM1DMF8,5 (%8,5), b1-b2: 200PEO-3DCM1DMF9,5 (%9,5), c1-c2: 200PEO-3DCM1DMF10,5 (%10,5) numunesinin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri (a1,b1,c1: 25000X; a2,b2,c2: 2500X büyütme).

PEO-DCM/DMF sisteminde polimer molekül ağırlığının lif oluşumuna etkisini görmek için farklı polimer konsantrasyonlarında, 200 kg/mol polimer molekül ağırlığında çözeltiler hazırlanmış ve ES işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.11). Elde edilen görüntülerden her konsantrasyon için rastgele 100'er adet lif seçilmiş, çapları ölçülerek lif çapı dağılım grafikleri ve istatistiksel verileri çıkartılmıştır (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. Yüksek molekül ağırlığında (200 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun DCM/DMF karışımı (3:1 v/v) ile elektroğrılması sonucu elde edilen numunelerin lif çapı dağılım grafikleri ve istatistiksel verileri. a: 200PEO-3DCM1DMF8,5 (%8,5), b: 200PEO-3DCM1DMF9,5 (%9,5), c: 200PEO-3DCM1DMF10,5 (%10,5) numunesinin lif çap dağılım grafiği ve istatistiksel verileri.

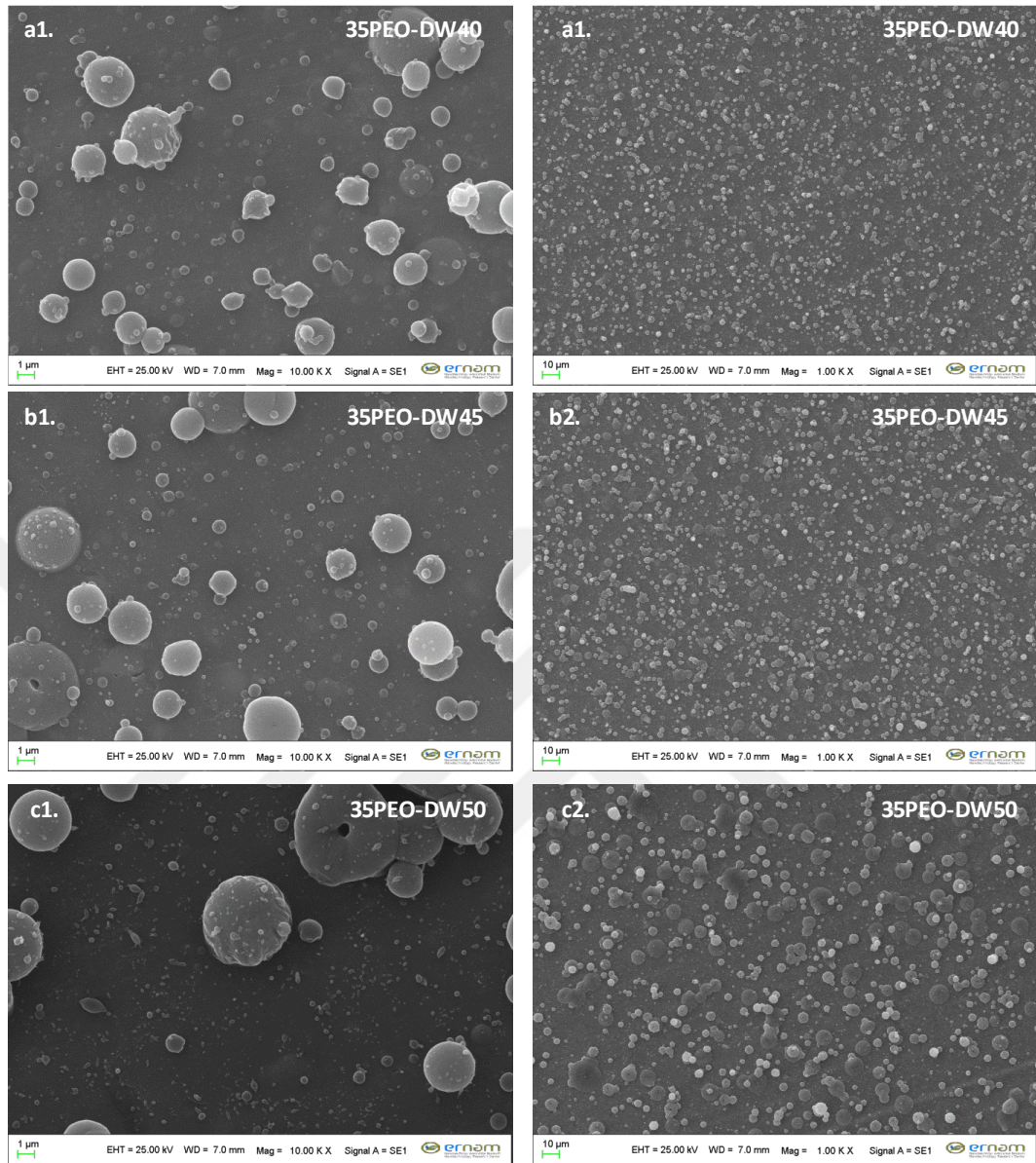
Şekil 3.11'de görüldüğü üzere yüksek molekül ağırlıklı PEO-3DCM1DMF çözeltilerinden ES sonucunda damlacıksız-boncuksuz lifler elde edilmiştir. Morfolojik olarak bakıldığında lif cidarlarının konsantrasyon arttıkça daha tekdüze olduğu, daha az kıvrıma sahip olduğu görülmektedir. Konsantrasyonun azalmasına bağlı olarak polimer jeti oluşumu sırasında polimer zincirleri arasındaki çözücü miktarı daha fazla olduğu için çözücünün yüzey geriliminin lokal olarak polimer zincirlere daha baskın gelmesi

sonucu lif boyunca hafif boğumlar oluşmaktadır. lif çap dağılım analizleri sonucunda konsantrasyon artmasına bağlı olarak lif çap ortalamaları 340 nm'den 500 nm'ye doğru artış göstermektedir (Şekil 3.12). Lif çap dağılımı göz önüne alındığında en uygun konsantrasyon miktarının %9,5 olduğu görülmektedir. 35 kg/mol polimer molekül ağırlığına nazaran 200 kg/mol polimer molekül ağırlığında daha düşük konsantrasyonlarda daha ince lif eldesi mümkün olmuştur.

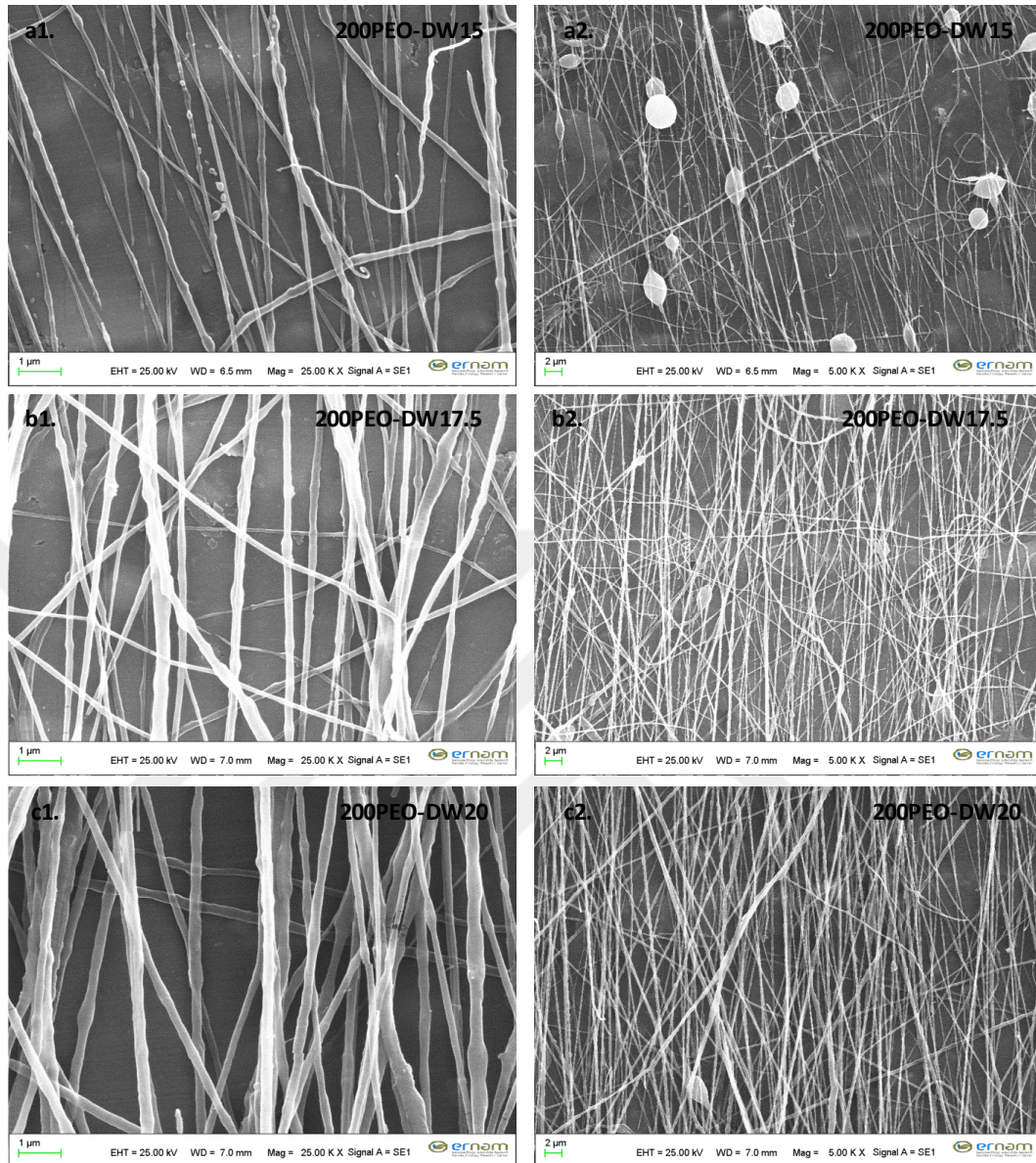
iii. PEO-Saf su sistemi

PEO ile lif üretme çalışmasında çözücü cinsinin etkisini belirleyebilmek için kloroform ve DCM-DMF ikili çözücü sisteminin ardından çözücü olarak saf su denenmiştir. Daha önceki bölümlerdeki çalışmalarda olduğu gibi farklı polimer konsantrasyonlarında, düşük ve yüksek olmak üzere iki farklı polimer molekül ağırlıklarında hazırlanan PEO-DW çözeltileri ES işlemi görmüş ve elde edilen sonuçlar SEM ve görüntü analiz programlarıyla incelenmiştir. PEO-DW sisteminde çözücü olarak su kullanıldığı için ES prosesinde diğer sistemlere nazaran daha yüksek potansiyel fark uygulanmıştır (20-21 kV). Bunun sebebi suyun yüzey gerilimi diğer çözücülerden çok daha yüksek olduğu için yüzey gerilimini yenerek polimer jetin oluşması için gerekli olan potansiyel farkın da yüksek olması gerekliliği olarak açıklanabilir. Öncelikle 35 kg/mol düşük molekül ağırlığına, daha sonra ise 200 kg/mol molekül ağırlığına sahip çözeltilere ES işlemi uygulanmıştır.

Şekil 3.13'de görüldüğü gibi 35 kg/mol molekül ağırlığındaki PEG ile yapılan çözeltilerin hiçbir konsantrasyonunda lif benzeri bir yapı oluşumu gözlenememiştir. Elde edilen yapı damlacık yapısı olup çok yüksek konsantrasyonlarda dahi PEG-DW çözeltisi elektrospreyleme davranışı göstermektedir. ES işlemi sırasında suyun yüksek yüzey geriliminden ötürü nozül ucunda stabil bir jet oluşmamış damla formunu alarak toplayıcıya birikmiştir. Çalışmanın sonucunda düşük molekül ağırlıklı PEG-DW sisteminde lif oluşumunun mümkün olmadığı anlaşılmıştır. Polimer molekül ağırlığının lif oluşumuna etkisini belirleyebilmek için 200 kg/mol molekül ağırlıkta ve farklı polimer konsantrasyonlarına sahip PEO-DW çözeltileri de ES işlemine tabi tutulmuş (Şekil 3.14) ve elde edilen liflerin çap dağılımı, istatistiksel verileri analiz edilmiştir (Şekil 3.15).



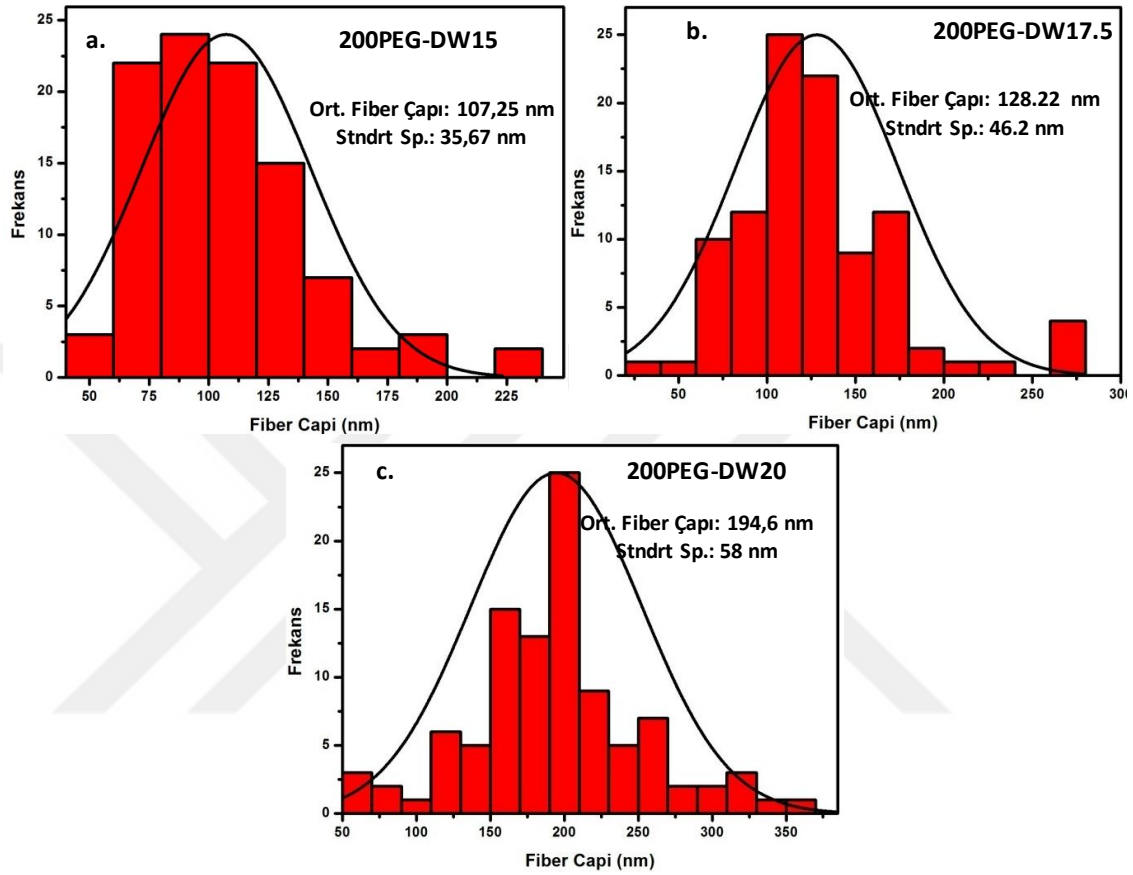
Şekil 3.13. Düşük molekül ağırlığında (35 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun saf su ile elektroegrilmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri. a1-a2: 35PEO-DW40 (%40), b1-b2: 35PEO-DW45 (%45), c1-c2: 35PEO-DW50 (%50) numunesinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (a1,b1,c1: 10000X; a2,b2,c2: 1000X büyütme).



Şekil 3.14. Yüksek molekül ağırlığında (200 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun saf su ile elektroğrılması sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri. a1-a2: 200PEO-DW15 (%15), b1-b2: 200PEO-DW17,5 (%17,5), c1-c2: 200PEO-DW20 (%20) numunesinin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri (a1,b1,c1: 25000X; a2,b2,c2: 5000X büyütme).

Şekil 3.14'de görüldüğü gibi üç farklı konsantrasyonda 200PEG-DW çözeltilerinin ES işleminden yüksek incelikte nanolifler elde edilebilmiştir. Suyun yüksek yüzey gerilimi nedeniyle özellikle düşük polimer konsantrasyona sahip numunede lifler morfolojik olarak boğumlar içermekte, ıslak lifler oluşmakta ve lif sürekliliği boğumların damla halini almasıyla kısmi olarak kesintiye uğramaktadır (Şekil 3.14a1). Fakat daha yüksek konsantrasyonlarda lifler süreklilik arz etmekte ve damlacıksız, lif üzerinde kısmi boğumlaşma miktarı daha az lifler elde edilebilmektedir. %15 polimer

konsantrasyonunda liflerin %95'i, %17,5 konsantrasyonda liflerin %93'ü, %20 konsantrasyonda ise liflerin %73'ü 200 nm altında çapa sahipken; ortalama lif çapları sırasıyla 108, 129 ve 195 nm civarlarındadır (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. Yüksek molekül ağırlığında (200 kg/mol) ve farklı konsantrasyonlarda PEO'nun saf su ile elektroğrılması sonucu elde edilen numunelerin lif çapı dağılım grafikleri ve istatistiksel verileri. a: 200PEO-DW15 (%15), b: 200PEO-DW17,5 (%17,5), c: 200PEO-DW20 (%20) numunesinin lif çap dağılım grafiği ve istatistiksel verileri.

Sonuç olarak farklı PEO çözeltilerinin ES sonucunda NF oluşturma potansiyeli farklı şartlar altında test edilmiştir. Polimer konsantrasyonun, çözücü sisteminin ve polimer molekül ağırlığının NF oluşturma potansiyeli üzerine etkisi ayrı ayrı çalışılmıştır. Mikron boyutlarında da olsa düşük polimer molekül ağırlıklı PEO-kloroform, PEO-3DCM1DMF çözeltilerinden lif üretimi için gerekli olan uygun polimer konsantrasyonları belirlenmiştir. Öte yandan yüksek molekül ağırlıklı PEO ile hazırlanan çözeltilerden de NF üretimi başarılmış, özellikle PEG-DW çözeltilerinden çalışmanın ileriki aşamaları için gerekli olan yüksek incelikte NF yapıların üretimi sağlanabilmektedir.

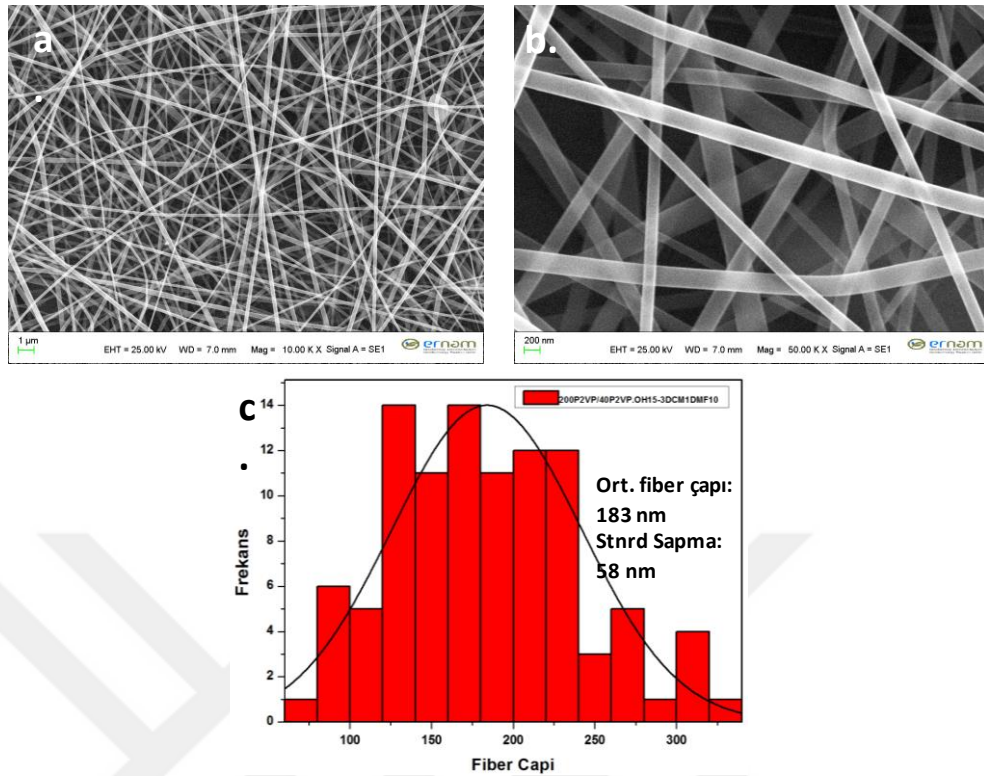
3.1.1.3. Uç fonksiyonlu P2VP Nanoliflerinin ES Yöntemi ile Oluşturulması

Çalışmanın bu kısmında Tablo 3.3’de gösterilen parametrelerde P2VP/P2VP-OH lifleri elektrospindleme yöntemi ile üretilmiştir. Çözücü sistemi olarak daha önceki P2VP lifleri oluşturma çalışmamızda lif morfolojisi açısından en uygun bulunan 3DCM-1DMF sistemi seçilmiştir. Fakat daha önceki çalışmalarda kullanılan 200 kg/mol molekül ağırlığındaki P2VP (200P2VP kodlu) polimerinde fonksiyonel hidroksil uç bulunmadığı için fırça oluşumu olmamaktadır. Bu sorunu çözmek için 200P2VP-3DCM1DMF sisteminin içerisine eklenen 200P2VP uç fonksiyonsuz polimerinin ağırlığına göre %15 kadar 40 kg/mol molekül ağırlığına sahip ve hidroksil uç ile fonksiyonlandırılmış P2VP-OH polimeri eklenmiştir (40P2VP-OH). Toplam ağırlıkça %10 polimer konsantrasyonuna sahip çözeltiler alüminyum folyo ve silisyum alttaşlar üzerine elektrospindlemiştir.

Tablo 3.3. Uç fonksiyonlu P2VP NFlerinin üretiminde ES parametreleri

Numune Kodu	Çözücü (% hacim)	P2VP-P2VP.OH Molekül Ağ. (g/mol)	Konsantrasyon (% g/mL)	Uygulan an Voltaj (kV)	Besleme Hızı (mL/saat) - nozül toplayıcı arası uzaklık (cm)	Tambur Dönme Hızı (rpm) - ES süresi
200P2VP/40P2VP.OH15-3DCM1DMF10	3DCM-1DMF	200000-40000	10	15	1,5	600-3 dk
Si200P2VP/40P2VP.OH15-3DCM1DMF10	3DCM-1DMF	200000-40000	10	15	1,5	3000 -5 sn

Şekil 3.16’da görüldüğü gibi ES edilmiş 200P2VP/40P2VP.OH15-3DCM1DMF10 NFleri morfolojik olarak incelendiğinde düzgün olup damlacık ve boncuk oluşumu görülmemektedir. Ortalama NF çapı 183 nm olup maksimum 380 nm minimum ise 48 nm’dir. Bu sonuçlar, daha önceki çalışmalarda yapılan 200P2VP-3DCM1DMF10 numunesi ile tutarlılık göstermektedir. 200P2VP-3DCM1DMF10 numunesindeki NF ortalama çapı 157 nm idi. Çözeltiye P2VP’nin ağırlığınca %15 P2VP-OH polimeri eklemek NF çapını bir miktar arttırmıştır.



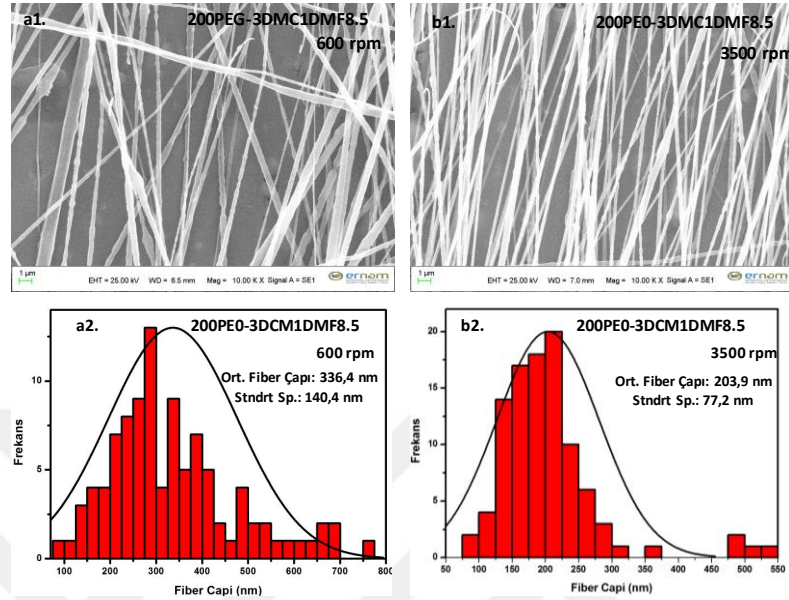
Şekil 3.16. P2VP/P2VP.OH polimer harmanından elde edilen lif numunelerinin SEM görüntüleri, lif çap dağılım grafiği ve istatistiksel verileri. a-b: 200P2VP/40P2VP.OH15-3DCM1DMF10 liflerinin farklı büyütme SEM görüntüleri (200 kg/mol P2VP, 40 k/mol P2VP.OH, %10; a: 10000X, b:50000X büyütme), c: lif çap dağılım grafiği.

3.1.1.4. Nanoliflerin ES Yöntemi ile Hizalanması

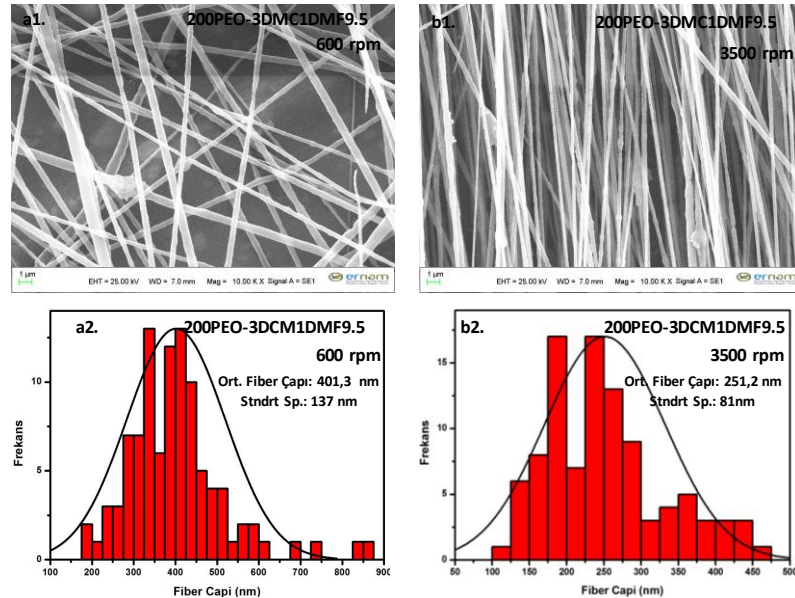
Bu çalışmada bir önceki bölümde elde ettiğimiz başarılı parametre değerlerine sahip olan çözelti sistemleri seçilmiştir. Alınan sonuçlar göz önüne alınarak morfolojisi en uygun, lif çapı ve çap dağılımları en düşük ve ısıtma işlemi ile fırça formunda desenlerin üretimini sağlayan 200P2VP-3DCM1DMF, 200PEG-DW ve 200P2VP/40P2VP-OH15-3DCM1DMF çözelti sistemleri seçilmiştir. Daha önceki numuneler ES cihazının en düşük tambur döndürme hızı olan 600 rpm hızında ES işlemi görmüşken, bu çözeltiler bu çalışmada 3500 rpm gibi yüksek bir tambur dönme hızında işlem görmüştür. Düşük hızlı ve yüksek hızlı işlemler sonucunda elde edilen görüntüler birbirleriyle karşılaştırılıp analiz edilerek toplayıcı hızının lif yönelimine ve morfolojisine etkisi ortaya çıkartılmıştır.

İlk olarak daha önceden düşük tambur döndürme hızında başarılı olarak lif üretilen 200PEG-3DCM1DMF sistemi üç farklı polimer konsantrasyonunda, 3500 rpm altında

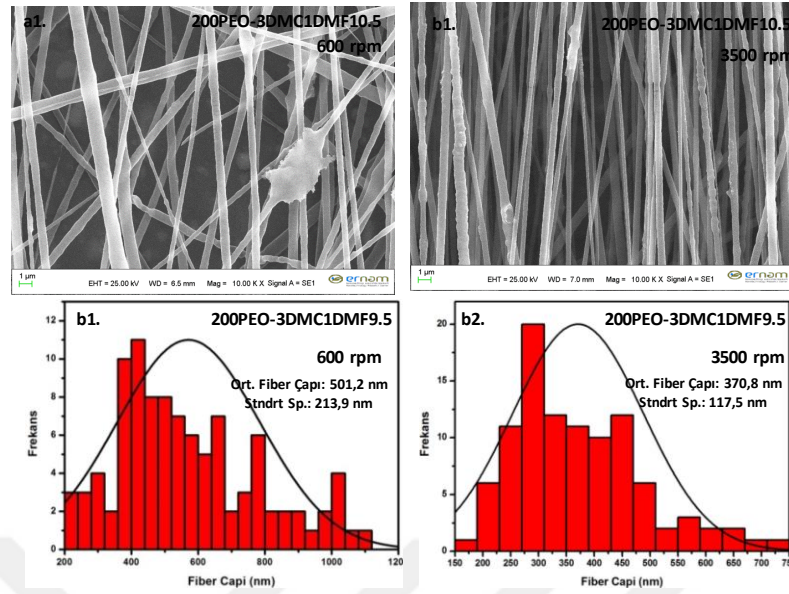
tekrar ES işlemi görmüştür. Sonuçlar daha önceki sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Şekil 3.17-18, Tablo 3.4).



Şekil 3.17. Farklı toplayıcı hızlarında üretilen yüksek molekül ağırlıklı PEO'nun saf su ile elektrosprinlenmesi ile elde edilen lif numunelerinin SEM görüntüleri ve lif çap dağılım analiz grafikleri. a1-a2: 200PEO-3DCM1DMF8.5 numunesinin 600 rpmde, b1-b2: 200PEO-3DCM1DMF8.5 numunesinin 3500 rpmde SEM görüntüsü ve lif çap dağılım grafiği (200 kg/mol,%8.5, a1.b1: 10000X büyütme).



Şekil 3.18. Farklı toplayıcı hızlarında üretilen yüksek molekül ağırlıklı PEO'nun saf su ile elektrosprinlenmesi ile elde edilen lif numunelerinin SEM görüntüleri ve lif çap dağılım analiz grafikleri. a1-a2: 200PEO-3DCM1DMF9.5 numunesinin 600 rpmde, b1-b2: 200PEO-3DCM1DMF9.5 numunesinin 3500 rpmde SEM görüntüsü ve lif çap dağılım grafiği (200 kg/mol,%9.5, a1.b1: 10000X büyütme).



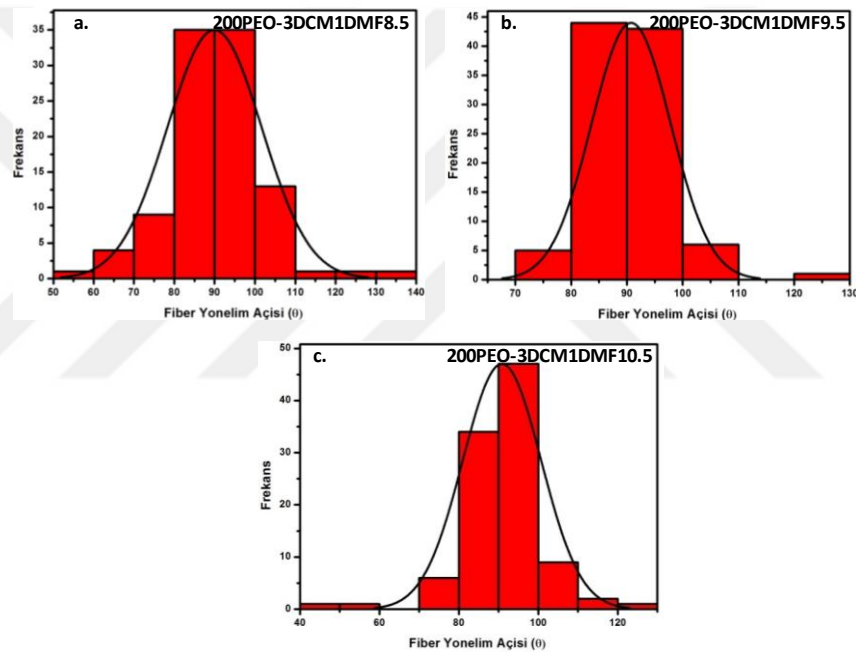
Şekil 3.19. Farklı toplayıcı hızlarında üretilen yüksek molekül ağırlıklı PEO'nun saf su ile elektrospınlenmesi ile elde edilen lif numunelerinin SEM görüntüleri ve lif çap dağılım analiz grafikleri. a1-a2: 200PEO-3DCM1DMF10.5 numunesinin 600 rpmde, b1-b2: 200PEO-3DCM1DMF10.5 numunesinin 3500 rpmde SEM görüntüsü ve lif çap dağılım grafiği (200 kg/mol,%10.5, a1.b1: 10000X büyütme).

Tablo 3.4. Farklı tambur hızlarında ES işlemi görmüş PEO/DCMDMF numunelerinin lif çap dağılım verileri.

200PEO-3DCM1DMF			
% Polimer Konsantrasyon	Tambur Hızı (rpm)	Ort. Lif Çapı (nm)	Standart Sapma (nm)
8,5	600	336,4	140,4
	3500	203,9	77,2
9,5	600	401,3	137,0
	3500	251,2	81,0
10,5	600	501,2	213,9
	3500	370,8	117,5

Sonuçlar incelendiğinde yüksek tambur dönme hızında elde edilen NFlerin ortalama çapları, düşük tambur dönme hızında elde edilen NFlerin ortalama çaplarına göre daha küçük olduğu görülmüştür. 600 rpm'e göre 3500 rpm'de ortalama NF çapının yaklaşık olarak %8,5 polimer konsantrasyonunda %40, %9,5 polimer konsantrasyonunda %38, %10,5 polimer konsantrasyonunda ise %26 oranında daha düşük olduğu hesaplanmıştır.

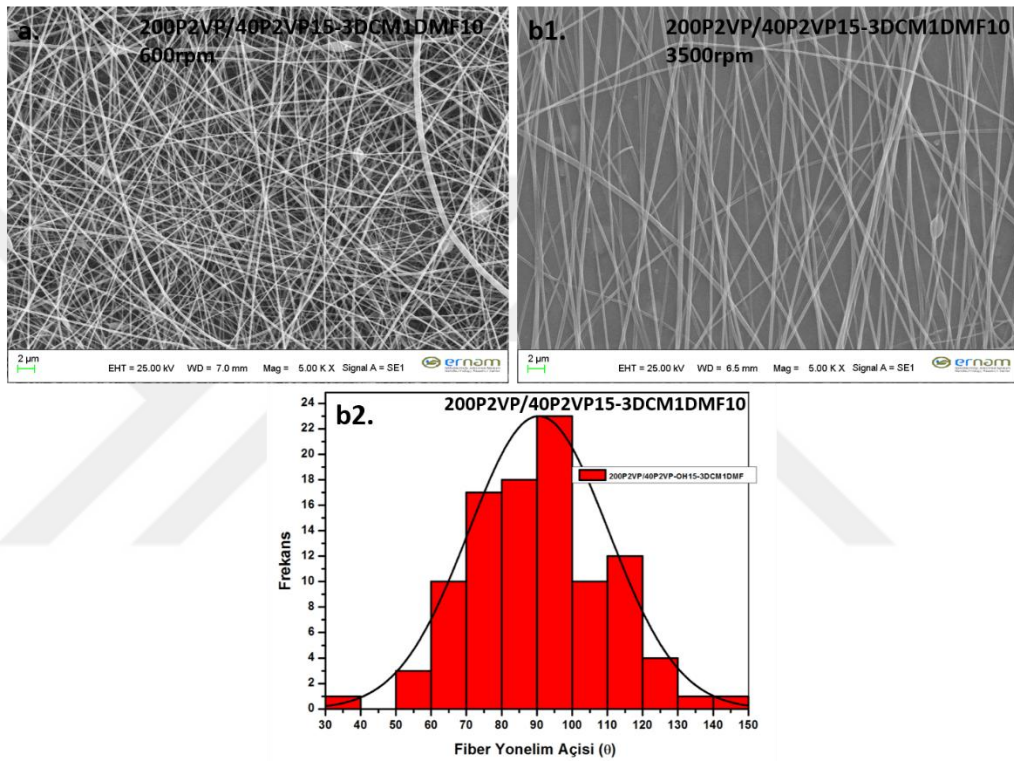
NF ϕ ap dağılımlarına bakıldığında da standart sapma değerlerinin yüksek tambur hızında elde edilen liflerde çok daha düşük olduğu yani NF ϕ ap dağılımlarının daha dar bir alanda gerçekteşmiş olduğu tespit edilmiştir. Toplayıcı yüzeyinin birim zamanda yer değiştirme miktarı arttıkça toplayıcıya yaklaşan lifler hem dönme doğrultusunda hizalanma, hem de dönme doğrultusunda gerilerek daha ince yapılar oluşturma davranışı sergilemektedirler. Konsantrasyon oranı arttıkça polimer jetin viskozitesi arttığı için bükölme kararsızlığı daha geç oluşmakta, sonuç olarak toplayıcıya daha az bir alana dağılarak ulaştığı için NF yönelimi dönme doğrultusunda artmaktadır (Şekil 29).



Şekil 3.20. Farklı polimer konsantrasyonlarında elde edilen PEO liflerinin yüksek toplayıcı hızında hizalanma açıları grafikleri. a: 200PEO-3DCM1DMF8.5 numunesinin, b: 200PEO-3DCM1DMF9.5 numunesini, c: 200PEO-3DCM1DMF10.5 numunesinin 3500 rpmdeki lif hizalanma açısı grafiği (200 kg/mol, a: %8.5, b: %9.5, c: %10.5).

Şekil 3.20'deki grafiklerden görüldüğü üzere polimer konsantrasyonun artışına bağlı olarak NF hizalanma açısı daha dar bir alanda dağılmıştır. %8,5 polimer konsantrasyonu için NFlerin yaklaşık %68'i 80-90° arasında hizalanmışken bu değer %9,5 için %85; %10,5 için %82'dir. 200PEO-3DCM1DMF sistemi için 3500 rpm dönme hızının yüksek NF hizalanmasını sağladığı ve ayrıca NF morfolojisi açısından daha homojen ve daha ince lif üretimini mümkün kıldığı görülmüştür.

Fırça formunda kimyasal desenler elde edebildiğimiz 200P2VP/40P2VP-OH15-3DCM1DMF sisteminde tambur hareketi ile NF'leri ile hizalama çalışması yapılmıştır. PEO çözeltilerine nazaran P2VP çözeltilerinin yüksek konsantrasyonda dahi hizalanma derecesinin az olduğu tecrübe edilmiştir. Bu kısımda %10 polimer konsantrasyonunda P2VP çözeltilerinin 600 rpm ve 3500 rpm'deki SEM görüntüleri karşılaştırılmış ve 3500 rpm'de hizalanma miktarı analiz edilmiştir.

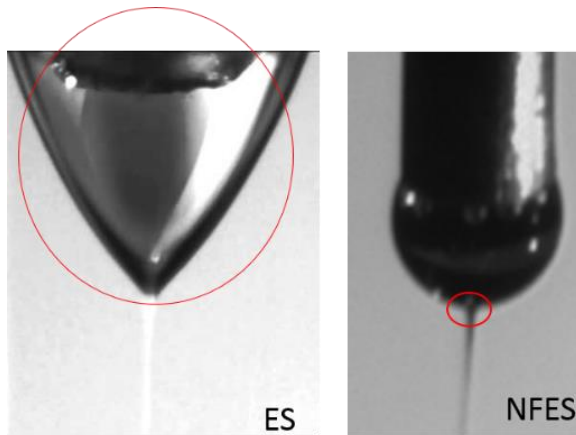


Şekil 3.21. Farklı toplayıcı hızlarında üretilen P2VP/P2VP.OH NF'lerinin SEM görüntüleri ve NF yönelim açısı grafiği. a: 200P2VP/40P2VP.OH15-3DCM1DMF10 NF'lerinin, a1: 600 rpm'de); b1: 3500 rpm'de elektrospinlenmiş NF SEM görüntüleri (5000X büyütme), b2: 3500 rpm'de elektrospinlenmiş NFlerinin hizalanma açısı grafiği.

Şekil 3.21'deki SEM görüntüleri ve hizalanma açısı grafiği incelendiğinde yüksek tambur dönme hızının P2VP NF çaplarında olumlu bir etki yaptığı görülmemektedir. 600 rpm'de NF'ler tamamen rastgele hizalanmış durumda iken 3500 rpm'de NF'lerin %42'si 80-100° arasında hizalanmıştır. Bu miktar PEO NF'lerinin hizalanma oranına göre çok daha düşüktür.

3.1.2. NFlerin NFES Yöntemi ile Üretilmesi ve İstenilen Pozisyonlarda Desenlenmesi

Yakın alan elektrospinleme (NFES) ile NF üretme çalışmamızda polimer-çözücü sistemi olarak PEG-DW sistemi seçilmiştir. NFES ile NF üretimi üzerine yaptığımız deneme çalışmamızda kontrollü jet oluşumunun sulu polimer çözeltileri kullanıldığında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Çözücü olarak DMF, DMSO gibi iletkenliği yüksek ve uçuculuğu az sıvılar kullandığımızda uç-toplayıcı arası mesafe 5 mm'den az olduğu için NF jeti oluşumu yerine iğne ucundaki damlanın tümüyle yüzeye boca olduğu veya küçük damlalar halinde boncuk atımı gerçekleştiği görülmüştür. DCM-DMF, tetrahidrofuran veya kloroform gibi nispeten yüksek uçuculuğa sahip çözeltiler kullanıldığında ise şırınga ucundaki damla çok hızlı bir şekilde kuruduğu için jet çok kısa sürede oluşmuştur. NFES yöntemi ile sürekli NF jeti oluşturmak ve bu NF jetinin stabilitesinin sağlanması için viskoelastikliği yüksek bir çözelti sistemi kullanmak gerekmektedir. Bu durumda çözücü olarak saf su kullandığımız denemelerde polimer konsantrasyonu uygun miktara ayarlandığı takdirde yüzey gerilimi yüksek ayrıca iletkenliği de yüksek viskoelastik bir çözelti elde edilerek, stabil bir jet, dolayısıyla kontrollü lifler üretilenmiştir. Nanolif üretim çalışmalarında polimer olarak 300000 g/mol molekül ağırlığında PEO kullanılmıştır. Şekil 3.22'de görüldüğü gibi ES prosesinde çok yüksek potansiyel farklardaa Taylor konisi tamamen damlanın şeklini değiştirmekteyken, NFES prosesinde Taylor konisi şırınga ucuna biriken damlacığın ucunda şekil almaktadır.



Şekil 3.22. ES ve NFES yönteminde Taylor konisi oluşumu (Taylor konisi kırmızı daire içerisinde belirtilmiştir).

Kütlece %4, %4,5 ve %5 polimer konsantrasyonlarında 300PEG-DW çözeltileri hazırlanmıştır. Kapiler uç olarak 30g uç açıklığında düz uçlu (blunt end) metal şırınga iğnesi monte edilmiş luer şırıngalar kullanılmıştır. Şırınga ucuna voltaj kaynağının pozitif veya negatif fark uygulayan elektrotu iliştilmiştir. Yüklü uç ile alttaş arasında elektrostatik kuvveti oluşturmak için toplayıcı alttaşın temas ettiği metal alttaş tablası ise topraklanmıştır. Lifler, UV-ozon temizleyicide 15 dakika süresince yüzeyleri modifiye edilmiş silisyum alttaşlar üzerinde biriktirilmiştir. Kapiler uca polimer çözeltisi beslemesi şırınganın arkasına tıpalanmış bir borudan manuel bir valf yardımıyla hava basıncı verilerek yapılmıştır. Kapiler uçtaki damla hacmi yaklaşık 0,1 μL 'ye ulaştığında besleme hızı uygulanan voltaj miktarına bağlı olarak 0,5 ila 1,5 μL /saat miktarına ayarlanmıştır. Voltaj uygulandığında su çözeltisinin yüksek yüzey geriliminden dolayı jet kendi kendine başlamamaktadır. Damlacıkta yüzey gerilimini lokal olarak azaltarak jetin başlamasına yardımcı olmak için şırınga ucunu hafif eğip bırakma hareketiyle sallamak veya damlaya mikropipet yardımıyla dış bir dürtme etkisi uygulamak gerekmektedir. Bu ilk etkiyi verdikten sonra jet başlamış ve sürekliliğini korumuştur. Bu kısımda NFES parametrelerinden gelen voltaj miktarının, uç-alttaş uzaklığının, alttaş hareket hızının ve polimer çözeltisi parametrelerinden gelen polimer konsantrasyonunun üretilen liflerin morfolojisi üzerine etkisi detaylı bir şekilde çalışılmıştır.

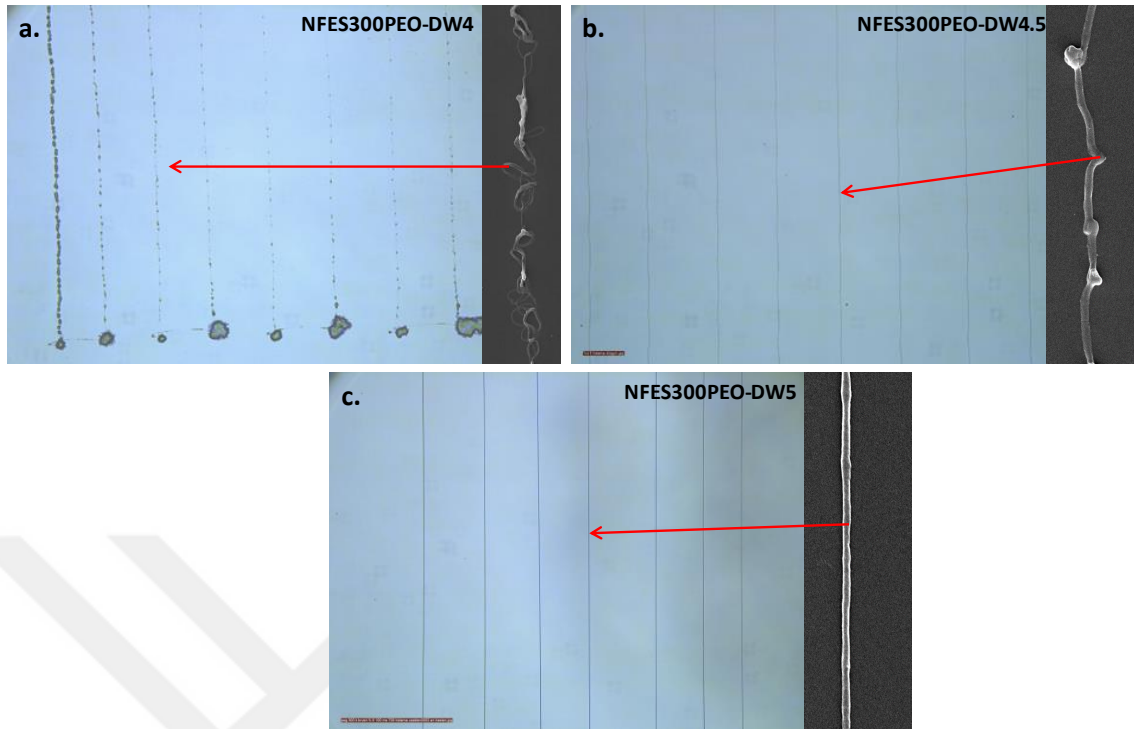
3.1.2.1. Polimer Konsantrasyonunun NF Morfolojisine Etkisi

Tablo 3.5'de verilen parametrelerde üç farklı polimer konsantrasyonunda polimer çözeltileri NFES edilmiştir.

Tablo 3.5. Farklı konsantrasyonlarda NFES işlemi ile üretilen PEO nanoliflerinin parametreleri.

Numune Kodu	Çözücü (% hacim)	PEG Molekül Ağ. (g/mol)	Konsantrasyon (% g/mL)	Uygulanan Voltaj (V)	Besleme Hızı (μL /saat) - nozül toplayıcı arası uzaklık (mm)	Alttaş Hareket Hızı (mm/s)
NFES300PEG-DW4	Saf Su	300000	4	700	1 – 1	100
NFES300PEG-DW4.5	Saf Su	300000	4,5	700	1-1	100
NFES300PEG-DW5	Saf Su	300000	5	700	1,5-1	100

NF formunda fırçaların yüzeye aşılmasında doğrusal ve homojen desen elde edilmesi oldukça önemlidir. Bu yüzden öncelikle diğer parametreler sabit tutularak polimer konsantrasyonunun NF doğrusallığı ve şekli üzerine etkisi araştırılmıştır. Şekil 3.23’de %4, %4,5 ve %5 polimer konsantrasyonundaki çözeltilerin NFES edilmesiyle elde edilmiş NF’lerin optik ve SEM görüntülerinde gösterildiği gibi düşük konsantrasyonda NF’ler kıvrılma ve boncuk oluşturma eğilimine sahiptir. Ayrıca lifimsi uzantıların yayvan bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Bunun sebebi düşük konsantrasyonda viskozitenin ve çözelti yüzey geriliminin yeterli yükseklikte olmadığından dolayı potansiyel fark altında kıvrılma dengesizliğinden çokça etkilenmiş olması olarak açıklanabilir. Ayrıca boncukların ve damlacıkların oluşma sebebinin, jetin toplayıcıya ulaştığında ıslak kalması olduğu düşünülmektedir. %4,5 konsantrasyona sahip NF’ler incelendiğinde ise lif kıvrılmalarının azaldığı fakat hala tamamıyla düz NF’ler yerine hafif kıvrımlara sahip ve kıvrımların ucunda budak benzeri polimerik boncuklara sahip NF’lerin oluştuğu görülmektedir. %5 konsantrasyonun ise doğrusal ve tamamıyla kuru, morfolojik açıdan oldukça uygun NF’ler elde etmemizi sağladığı gözükmemektedir. %5 konsantrasyonun üzeri konsantrasyonlarda yaptığımız denemelerde kapiler uçtaki damlanın hızlı bir şekilde kuruduğu bundan dolayı jetin kısa sürede kesintiye uğradığı ayrıca yüksek viskozite dolayısıyla yüksek yüzey gerilimi yüzünden jeti başlatmanın zor olduğu ve yüksek voltajlarda mikron çapındaki kalınlıklarda NF’lerin oluştuğu deneyimlenmiştir. Bu yüzden sonraki NFES çalışmalarında %5 polimer konsantrasyonundaki çözeltiler NFES edilmek için seçilmiştir.



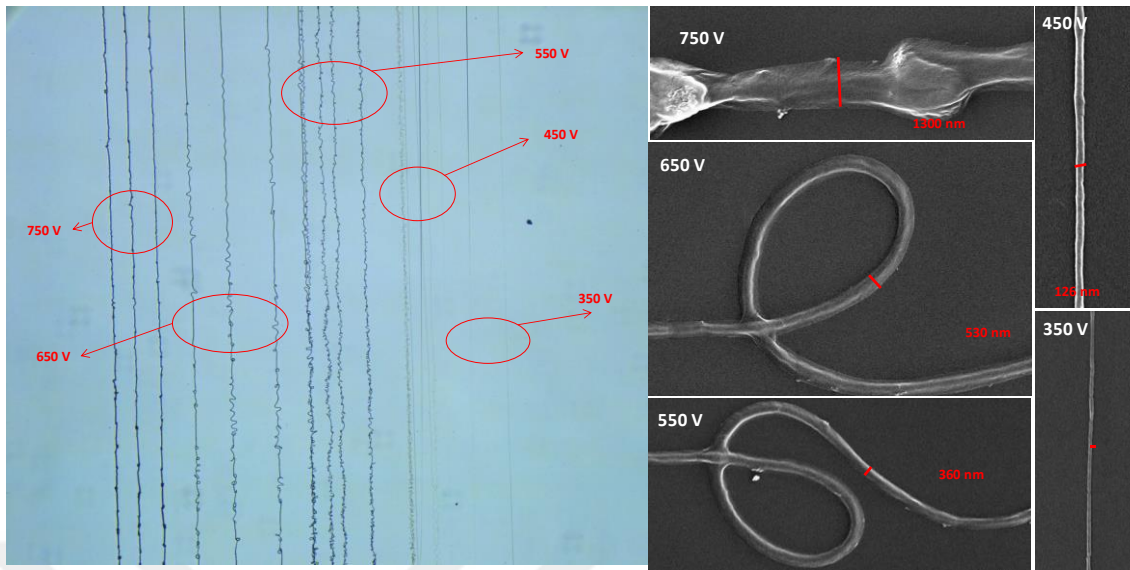
Şekil 3.23. Farklı polimer konsantrasyonlarında NFES yöntemi ile üretilen polimer fırça formunda PEO nanoliflerinin SEM görüntüleri. a: NFES300PEO-DW4 liflerinin optik görüntüsü (200X büyütme) ve optik görüntü üzerinde kırmızı ok ile belirtilen seçilmiş bir lifden alınan SEM görüntüsü (5000X büyütme), b: NFES300PEO-DW4.5 liflerinin optik görüntüsü (500X büyütme) ve optik görüntü üzerinde kırmızı ok ile belirtilen seçilmiş bir lifden alınan SEM görüntüsü (5000X büyütme), c: NFES300PEO-DW5 liflerinin optik görüntüsü (500X büyütme) ve optik görüntü üzerinde kırmızı ok ile belirtilen seçilmiş bir lifden alınan SEM görüntüsü (5000X büyütme).

3.1.2.2. Uygulanan Voltajın NF Morfolojisine Etkisi

NFES300PEO-DW5 çözeltileri Tablo 3.6’da gösterilen parametrelerde NFES edilmiştir. Elde edilen NFlerin morfolojisi ve kalınlıklarına voltajın etkisi çalışılmıştır.

Tablo 3.6. Farklı voltajlarda NFES işlemi ile üretilen PEO nanoliflerinin parametreleri.

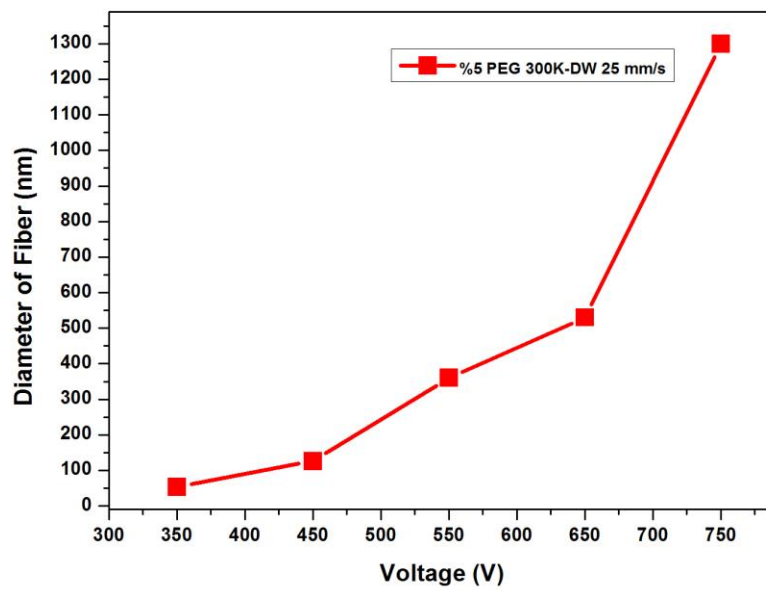
Numune Kodu	Çözücü (% hacim)	PEG Molekül Ağ. (g/mol)	Konsantrasyon (% g/mL)	Uygulanan Voltaj (V)	Besleme Hızı (µL/saat)	Alttaş Hareket Hızı (mm/s)
NFES300PEO-DW5	Saf Su	300000	5	750	1,5	25
NFES300PEO-DW5	Saf Su	300000	5	650	1,5	25
NFES300PEO-DW5	Saf Su	300000	5	550	1	25
NFES300PEO-DW5	Saf Su	300000	5	450	0,5	25
NFES300PEO-DW5	Saf Su	300000	5	350	0,5	25



Şekil 3.24. Voltajın lif çapına ve morfolojisine etkisi. Farklı voltajlarda NFES300PEO-DW5 liflerinin optik görüntüsü (50X büyütme) ve SEM görüntüleri (25000X büyütme). SEM resimlerinin üstündeki kırmızı çizgi ve sayılar sırasıyla lif çapının ölçüldüğü pozisyon ve lif çapını vermektedir.

Voltaj etkisini görmek için yapılan çalışmada bütün numuneler için polimer çözeltisi, alttaş hareket hızı ve nozül-toplayıcı arasındaki uzaklık sabit tutulmuştur. Besleme hızı ise uygulanan voltaja göre şırınga ucundaki damlacık hacminin sabit kalması dolayısıyla nozül-toplayıcı arasındaki uzaklığın değişmemesi için ayarlanmıştır. Şekil 3.24’de optik ve SEM görüntülerinden görüldüğü gibi yüksek voltajlarda daha çok daha fazla hacimde polimer jeti oluştuğundan dolayı kalın lifler oluşmuştur. 750 V’da jetlenen polimer miktarı fazla olduğu için toplayıcıya ulaştığında ıslak kalmıştır ve lifler alttaş üzerine 1 mikrondan fazla bir kalınlıkta yayılmıştır. 650 V’da ise yayılma ve kalınlık görece azalmış 500 nm civarında lifler toplanmıştır. Fakat voltajın bir miktar azalması daha az polimer hacmi çekmesine, bükülme kararsızlığının yüzey gerilimine daha baskın gelmesine dolayısıyla lifler üzerinde kıvrımlar oluşmasına sebep olmuştur. 550 V’da ise bükülme kararsızlığı daha da artmış dolayısıyla daha kıvrımlı lifler oluşmuştur. Bükülme kararsızlığının artması jetin izlediği yolu arttırdığı için daha incelmeye 300-350 nm arasında çapa sahip NF oluşumuna sebep olmuştur. 450 V ve 350 V’da ise voltaj, jeti daha az yüklediğinden dolayı polimer çözeltisinin yüzey gerilimine daha az baskın gelmiş sonuç olarak bükülme kararsızlıkları azalmıştır. Olası bükülmeler ise alttaşın çekme etkisinden dolayı mekanik olarak giderilmiştir. Bu derece düşük voltajlarda Taylor konisi ucunda oluşan jetin çok küçük olduğu görülmüştür.

Bundan dolayı NF'lerin çapları da oldukça düşmüştür. 450 V'da lif çapı 220-120 nm arasında iken 350 V'da ise 150-50 nm arasındadır. NFES yönteminde uygulanan voltajın kontrolü ile 100 nm altında lif çap dağılımları altında NF'lerin üretiminin mümkün olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçların grafik halinde toplanması ve voltajın NF çapı üzerindeki etkisinin trendinin daha iyi anlaşılması için Şekil 3.25'de gösterilen grafik çizilmiştir.



Şekil 3.25. NFES300PEO-DW5 NF çapı – uygulanan voltaj grafiği (Kiremitler et al., 2017).

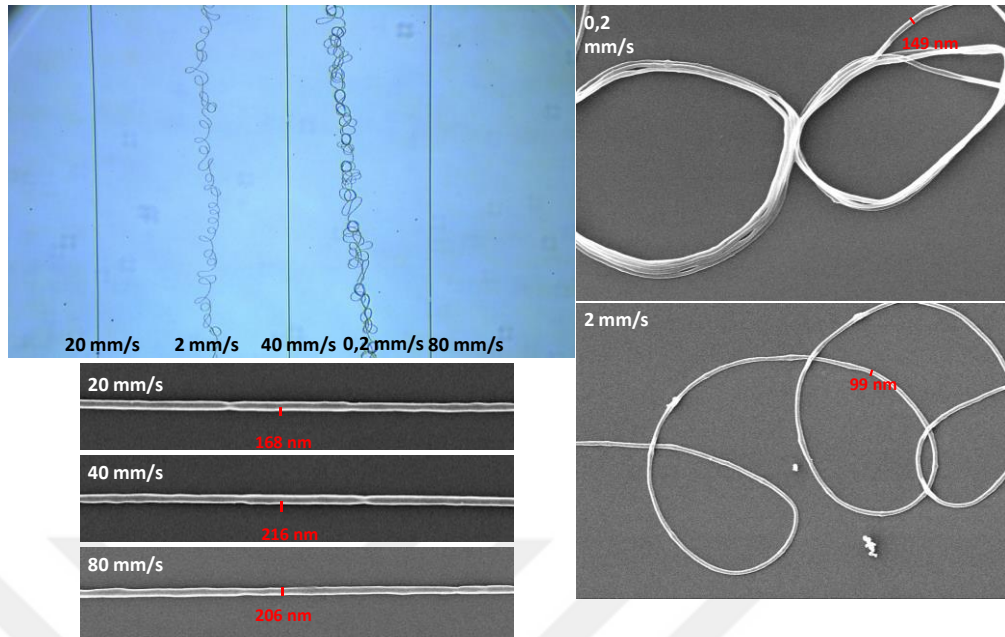
3.1.2.3. Alttaş Hızının NF Morfolojisine Etkisi

NFES ile NF oluşturma bir başka parametresi alttaş hareket hızıdır. Temel olarak jet oluştuktan sonra bükülme kararsızlığı gerçekleşmektedir. Alttaşın hareket hızı ise bükülme kararsızlığından kaynaklanacak kıvrımların alttaş üzerine yazılırken mekanik etki ile düzeltilmesine olanak sağlar. Bu yüzden çalışmanın bu kısmında düzgün ve doğrusal NF üretimi için alttaş hızının ne olması gerektiği üzerinde çalışılmıştır. Tablo 8'de uyguladığımız farklı alttaş hareket hızlarında NFES prosesinin parametreleri gösterilmiştir. Alttaşlar 0,2 mm/s, 2 mm/s, 20 mm/s, 40 mm/s ve 80 mm/s hızlarında hareket ettirilmiştir. Uygulanan voltaj, alttaş-uç arası mesafe ve besleme hızı sabit tutulmuştur.

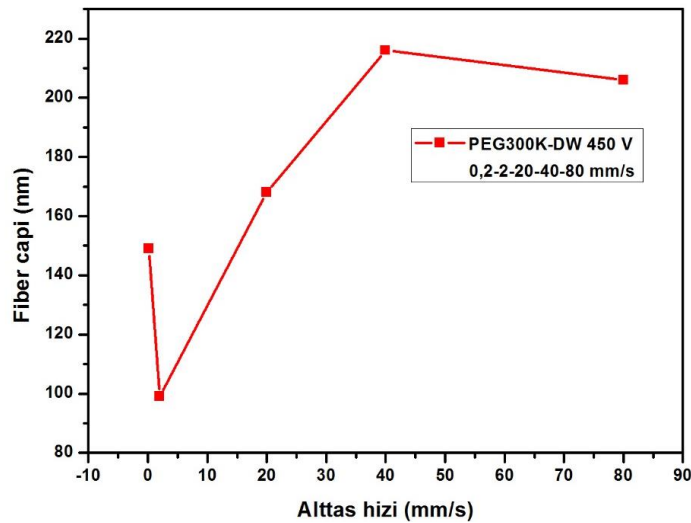
Tablo 3.7. Farklı alttaş hızlarında NFES işlemi ile üretilen PEO nanoliflerinin parametreleri.

Numune Kodu	Çözücü (% hacim)	PEO Molekül Ağ. (g/mol)	Konsantrasyon (% g/mL)	Uygulanan Voltaj (V)	Nozül toplayıcı arası uzaklık (mm)	Alttaş Hareket Hızı (mm/sn)
NFES300PEO-DW5	Saf Su	300000	5	450	0,5	0,2
NFES300PEO-DW5	Saf Su	300000	5	450	0,5	2
NFES300PEO-DW5	Saf Su	300000	5	450	0,5	20
NFES300PEO-DW5	Saf Su	300000	5	450	0,5	40
NFES300PEO-DW5	Saf Su	300000	5	450	0,5	80

Şekil 26’da SEM görüntüleri ve Şekil 27’de alttaş hızı-NF çapı grafiği verilen NFES300PEG-DW5 NF’leri incelendiğinde görüldüğü üzere 20 mm/sn altındaki hızlarda etkiyen mekanik kuvvet bükülme kararsızlığını ortadan kaldıramamıştır. 0,2 mm/sn hareket hızında NF’lerin daire çizerek birbirlerinin üzerine istiflendiği, hızın 2 mm/sn çıkarılması durumunda ise üst üste binmenin olmadığı, kıvrım derecesinin azaldığı görülmüştür. Fakat düşük hızlarda bükülme kararsızlığının dominant olması lifin alttaşa ulaşınca kadarki yolunu arttırdığı için jet daha fazla gerilip uzamaya vakit bulduğundan 90 nm ila 120 nm çapında NF’ler oluşabilmektedir. 20 mm/sn ve üzerindeki hızlarda ise NF’lerin doğrusal bir şekilde alttaş üzerine toplandıklarını fakat hız 40 mm/s’ye ulaşınca NF çapında artış olduğu görülmektedir. Bunun sebebi bükülme kararsızlığının azalması sonuç olarak NF’lerin daha kısa sürede alttaşa biriktirilmesi olarak açıklanabilir. Hız 80 mm/sn civarına ulaştığında ise NF’lerin hala doğrusal şekilde biriktirildiği NF çapının ise alttaşın yüksek hızından dolayı kaynaklanan mekanik çekme kuvveti etkisiyle hafifçe düştüğü anlaşılmaktadır. Doğrusal ve daha ince NF’lerin üretilmesi için bu çalışma ile 40 mm/sn hızının üzerindeki hızlarda çalışılması gerektiği anlaşılmış ve sonraki çalışmalar standart sağlamak amacıyla 100 mm/sn alttaş hareket hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.26. Altaş hızının NF çapı ve morfolojisine etkisi. NFES300PEO-DW5 NF'lerinin farklı altaş hızlarında optik (1000X büyütme) ve SEM görüntüleri (25000X büyütme) ve NF çapları (450 V, 0,5 mm altaş-nozül mesafesi, 0.5 ul/h besleme hızı). SEM resimlerinin üstündeki kırmızı çizgi ve sayılar sırasıyla NF çapının ölçüldüğü pozisyon ve lif çapını vermektedir.

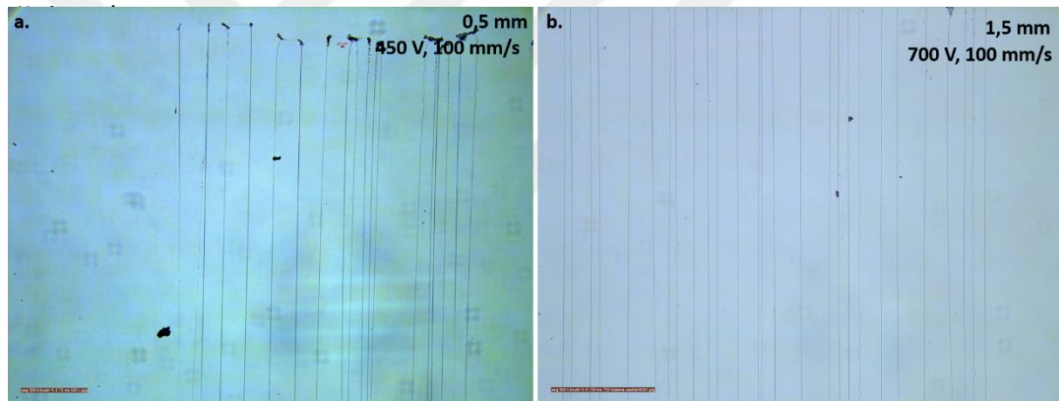


Şekil 3.27. NFES300PEO-DW5 NF çapları – altaş hareket hızı grafiği.

3.1.2.4. Altaş –Nozül Arasındaki Mesafenin NF Morfolojisine Etkisi

NFES ile NF üretiminde voltaj ve altaş hareket etkisi çalışılırken nozül-altaş mesafesi 0,5 mm olarak ayarlanmıştır. Her ne kadar ince NF'ler üretmek için bu mesafede 350-450 V arası düşük voltajlarda çalışma imkanı bulunsa da uygulanan voltajın sabit

olduğu çoklu lif biriktirme prosesinde lif çaplarının yeterince homojen olmadığı, liflerin uzanım doğrultusunda veya farklı lifler arasında lif çapı farkının değişken olduğu tecrübe edilmiştir (Şekil 3.28a, Şekil 3.29a). Bu yüzden nozül-alttaş mesafesinin NF çapına ve NF'ler arası homojenliğe etkisini görmek için 0,5 mm ile 3 mm arasındaki mesafelerde denemeler yapılmıştır. Bu denemelerin sonucunda 1,5 mm üzeri uzaklıklarda NF jetinin dengesiz olduğu jetin kesintili olarak oluştuğu gözlemlenmiştir. 1,5 mm mesafede ise 600-700 V potansiyel fark altında ise jetin çok stabil olduğu NF çaplarının 100-180 nm arasında oluştuğunu ve bu çapların birbirleriyle homojen olduğu deneyimlenmiştir (Şekil 3.28b, Şekil 3.29b). Daha kontrollü ve birbiriyle tutarlı lif desenlerin üretilmesi adına diğer denemeler 1,5 mm uzaklıkta olacak şekilde çalışılmıştır.

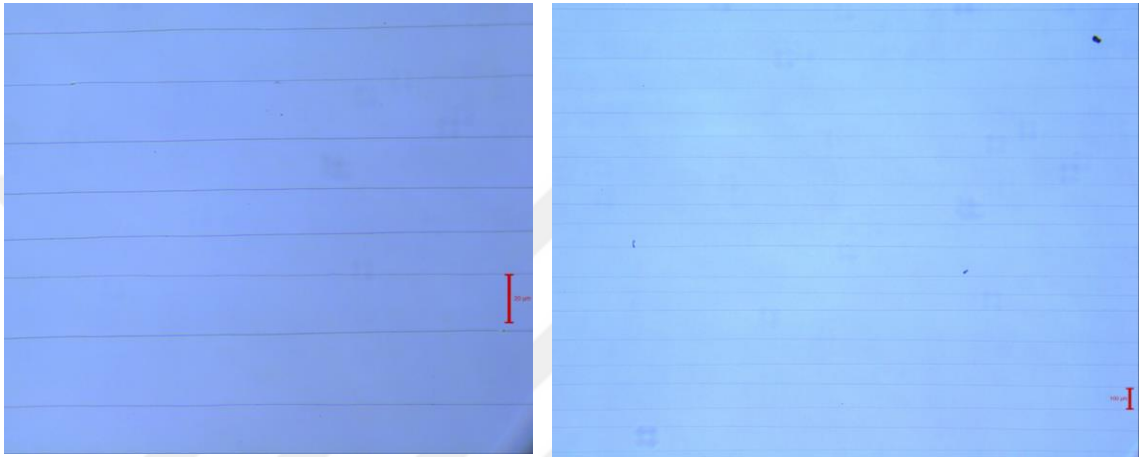


Şekil 3.28. İki farklı çalışma mesafesinde NFES300PEO-DW5 NF'lerinin optik görüntüleri (50X büyütme; a: 0,5 mm 450 V 100 mm/s; b: 700V 100 mm/s, 1,5 mm

3.1.2.5. NFES Parametrelerinin Optimizasyonu ile Homojen NFlerin Farklı Geometrilerde Yazılması

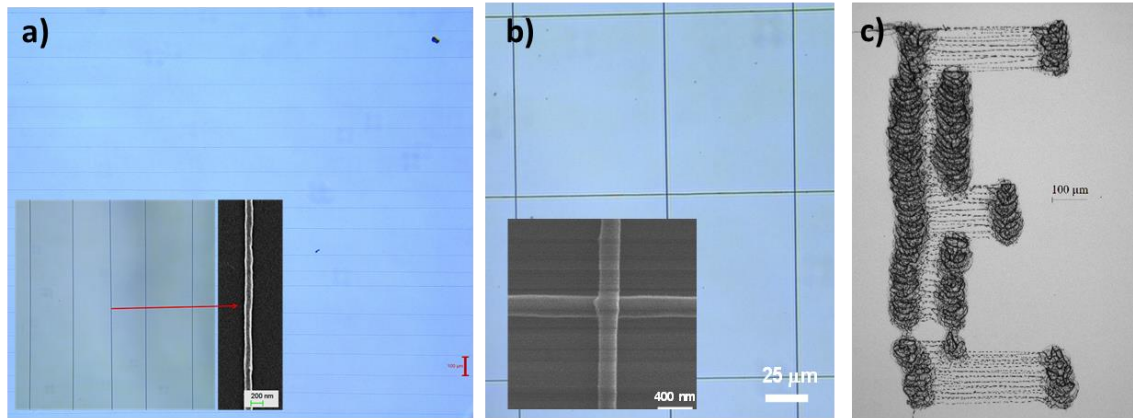
Çalışmanın bu kısmında önceki çalışmalarda etkisi incelenen NFES parametreleri optimize edilip homojen bir şekilde desenlenmiş ve farklı desen geometrilerinde yazılmış içinde uç fonksiyonlu polimer katkısı içeren NF'ler üretilmiştir. Öncelikle içerisinde PEG.OH katkılanan PEO NF'lerinin yüksek hizalanma hassasiyetlerinde ve farklı geometrilerde üretilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla lineer ve birbirini kesen desenlerin yanısıra düşük alttaş hızında karmaşık geometrilerin içini dolduracak şekilde desenleme de yapılmıştır. Çözelti olarak saf su içerisinde %5 oranında PEO (300 kg/mol) ve aşılacak zincir sayısını arttırmak için PEO'nun toplam kütesince %35

oranında 35 kg/mol molekül ağırlıklı hidroksil ile sonlandırılmış PEG.OH kullanılmıştır. Sabitlenen NFES parametreleri uygulanan potansiyel fark olarak 700 V, uç alttaş arası uzaklık olarak 1.5 mm ve alttaş hareket hızı olarak 100 mm/s'dir. NFES işlemi sonucunda PEG.OH katkısının, katkısız işlemde elde edilen NF morfolojisine herhangi olumsuz etki göstermediği görülmüştür. Şekil 3.29'da bu reçete ile yaklaşık 20 ve 50 μm mesafe ile yazılan NF'lerin oldukça homojen olduğu görülebilir.



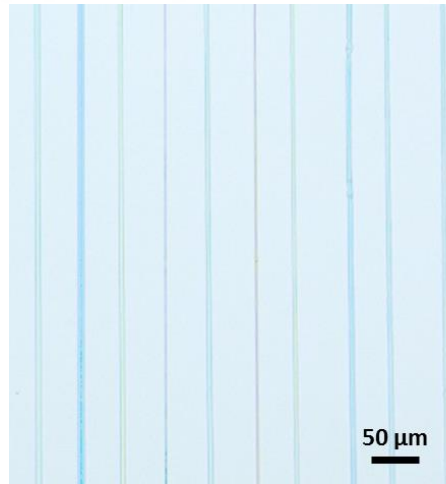
Şekil 3.29. NFES ile 20 (sol) ve 100 (sağ) μm aralıklarla yazılan PEG.OH katkısı içeren PEO NF dizilerinin optik görüntüsü (NFES parametreleri: 700 V, 1,5 mm, 100 mm/sn).

Şekil 3.30'da görüldüğü üzere 50 μm aralıklarda birbirine paralel (Şekil 3.30a), 100 μm aralıklarda birbirlerine dik kesen (Şekil 3.30b) ve karmaşık geometride E harfi olarak (Şekil 3.30c) desenlenmiş polimer fırça formunda PEO.OH NF'leri üretilerek yüksek hizalanma hassasiyeti ve karmaşık şekillerin çizimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.30. NFES ile farklı geometrilerde desenlenmiş PEG.OH katkı içeren PEO NF'leri.

NFES ile sadece uç fonksiyonlu polimer katkılı PEO değil aynı zamanda P2VP NF'lerinin de yüksek hizalanma hassasiyetinde yazımı gerçekleştirilmiştir. Kullanmış olduğumuz P2VP her ne kadar ES için uygun bir polimer ise de DCM/DMF sisteminde kullanılmasından ötürü NFES ile üretilmemektedir. P2VP NF'lerinin NFES'le yazılması için ise lif yapıcı olarak polimer çözeltisine çok az miktarda ultra yüksek ağırlıklı PEO eklemesi ile hizalanmış P2VP NF'lerinin üretilmesi için uygun çözelti reçetesi belirlenmiştir. NFES için içerisinde hidroksil ile sonlandırılmış P2VP.OH katkısı içeren P2VP NF'lerinin üretimi için polimer çözeltileri şu şekilde hazırlanmıştır: çözücü sistemi olarak hacimce 7/3 oranında DMF/DCM içerisine toplam kütlece lif yapıcı olarak %0,3 ultra yüksek molekül ağırlıklı (4000 kg/mol) PEO, polimer matris olarak %3 konsantrasyonda ES için işleminde kullanılan P2VP (200 kg/mol) ve yüzeye lokalize olarak aşılabilen OH ile sonlandırılmış grup içeren % 6,25 P2VP.OH (23 kg/mol) eklenerek manyetik karıştırıcı yardımı ile homojen bir şekilde çözündürülmüştür. Ardından çözeltiler NFES ile 500-700 V potansiyel farkta 1-1,5 uç-alttaş uzaklığında, 100 mm/s alttaş hareket hızında işlem görerek hizalanmış polimer fırça formunda P2VP.OH desenlenmiş NF'leri başarıyla elde edilmiştir (Şekil 3.31).



Şekil 3.31. NFES ile üretilmiş P2VP.OH katkısı içeren P2VP NFlerinin optik görüntüsü.

3.1.3. Polimer Fırçaların NF'lerden Yüzeye Lokalize Olarak Aşılabilmesiyle Kimyasal Desenlerin Üretilmesi

Çalışmanın bu aşamasında daha önceki aşamada üretilen NF'lerden polimer fırçaların yüzeye lokalize olarak aşılabilmesi çalışılmıştır. Uç fonksiyonlu polimer ihtiva eden Si alttaş üzerinde üretilmiş NF'ler belirli sıcaklık aralıklarında ısıtma-yıkama işlemine

tabi tutularak NF iz düşümünde polimer fırça desenleri üretilmiştir. Farklı sıcaklıkların polimer hareketliliğine ve dolayısıyla fırça oluşumuna etkisi ile ısıtma öncesi ve sonrası lif morfolojisindeki boyutsal farklılıklar optik mikroskop, SEM ve AFM ile incelenmiştir. Farklı parametrelerde elde edilen polimer fırça desenlere sahip alttaşlar üzerine altın nanopartikülleri sabitleştirilerek desenler incelenmiştir. Bütün bu süreçte; polimer fırçalardan elde edilen kimyasal desenlerin oluşup oluşmadığının kontrolü, parametrelerin fırça oluşumuna etkisi, fırça-metalik partikül etkileşimi potansiyeli ve 3 boyutlu liflerden 2 boyutlu desenleri üretme sürecinde ısıl muamelenin lif yapılarının üzerindeki kinetik ve boyutsal etkileri üzerine odaklanılmıştır.

3.1.3.1. ES ile Üretilmiş NF Formunda Polimer Fırçaların Yüzeye Lokalize Olarak Aşılınmasıyla Kimyasal Desenlerin Üretilmesi

3.1.3.1.1. PEO NF'lerinden PEG Polimer Fırçaların Yüzeye Lokalize Olarak Aşılınmasıyla Kimyasal Desenlerin Üretilmesi

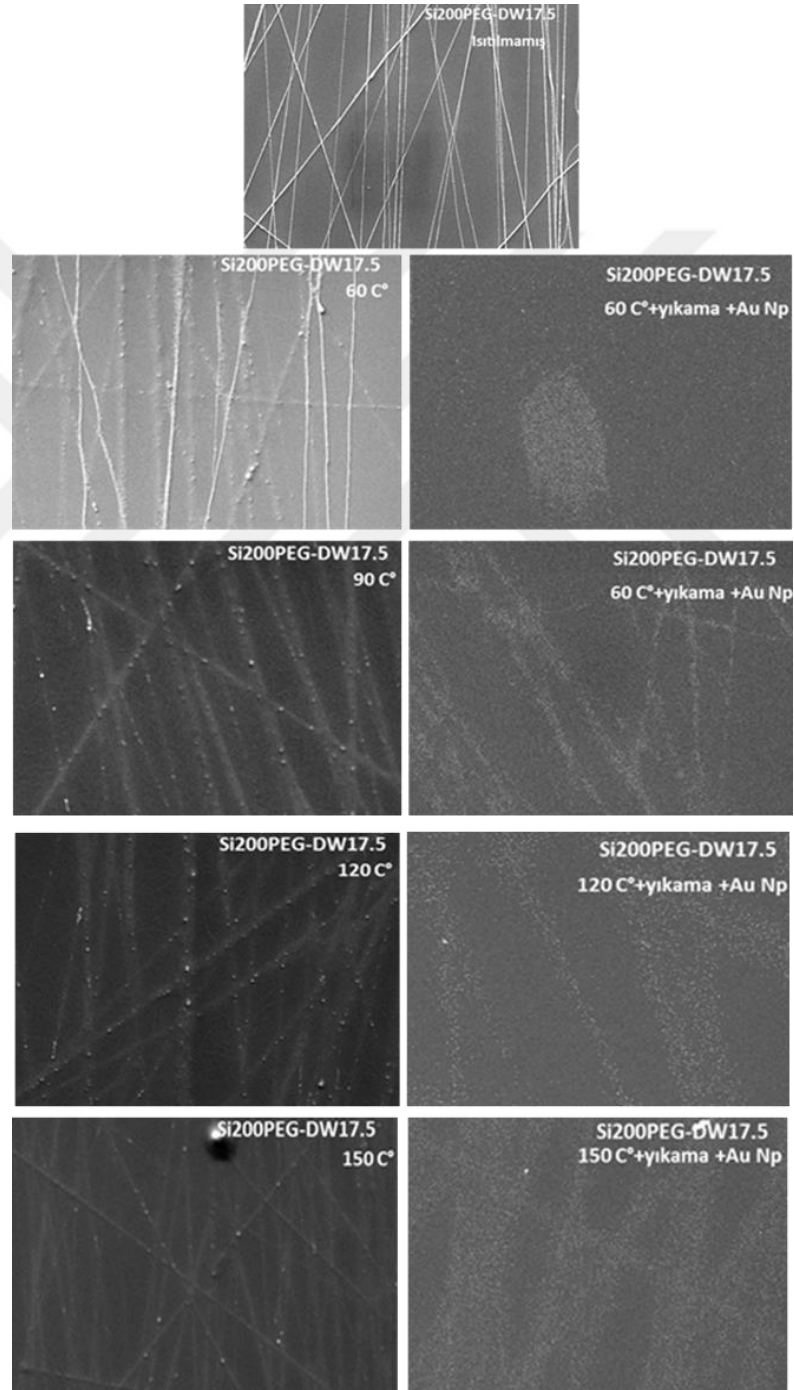
PEO lifleri UV-ozon temizleyici ile 15 dakika boyunca temizlenmiş yaklaşık 20x20 mm boyutlarındaki silisyum alttaşlar üzerine 5 saniye süresince ES edilmiştir. Çok kısa zaman sürecinde ES yapılmasının nedeni alan başına daha seyrek lif elde etmekle ilgilidir. Zira daha uzun sürede elde edilen lif miktarı yoğun olacağından, daha sonra ısıl muamele görmeleri durumunda liflerin yüzey üzerinde yayıldıklarında birbirlerine karışacaktır. Bu sebepten desenlerin rahat seçilebilmesi için ES süresi kısa tutulmuştur.

Oluşturulan PEO NF'leri 4 farklı sıcaklıkta (60 °C, 90 °C, 120 °C ve 150 °C) 3 dakika süreyle ısıtılarak, polimer fırçaların yüzeye aşılınması kinetiği ve lif izdüşümü alanıyla yüzey üzerinde oluşacak sonuç kimyasal deseni arasındaki boyutsal farklılıkların tespit edilmesi amaçlanmıştır. Isıtma sıcaklıklarında olası polimer bozulmalarını önlemek için alttaşların ısıtma işlemi inert gaz ortamını sağlayan bir eldivenli kabin içerisinde belirli sıcaklığa getirilmiş bir ısı tablasına yerleştirilerek ve işlem süresi sonunda hemen ısı plakası üzerinden alınacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Böylece, işlem sırasında ısıtma-soğutma işleminin ani bir şekilde yapılmasıyla prosesin kinetiğinin sağlıklı bir şekilde eldesi amaçlanmıştır. Farklı ısıtma parametrelerinde işlem görmüş yüzeyler SEM ve optik mikroskop ile incelenerek ısıtılmadan önce ve ısıtıldıktan sonraki lif boyutları analiz edilmiştir. Fırçaların aşılınıp aşılınmadığını görmek için ısıtılan yüzeyler saf su veya kloroformda sonikasyon yardımıyla 3'er kere 3'er dakikalık sürelerde yıkanarak

aşılmanmayan kısımların ortamdan uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra azot gazı ile alttaşlar kurutulmuş ve lif izdüşümünde desenlenmiş fırça kaplı alttaş yüzeyleri üzerine 100 μ L hacminde 40 nm ϕ ındaki sitrat ile stabilize edilmiş ticari altın nanopartikül solüsyonları yüzeyi tamamıyla kaplayacak şekilde damlatılmış ve 1 saat beklenmiştir. Daha sonra alttaşlar ultrasonik banyoda saf su ile 2 dakika boyunca yıkanarak fırçalara bağlanmayan, yüzeye mekanik olarak zayıf bir şekilde tutunan partiküllerin ortamdan uzaklaşması sağlanmıştır. Isıtılmadan önce, ısıtıldıktan sonra ve yıkanıp altın nanopartikülü bağlandıktan sonra elde edilen desenlerin boyutsal farklılıkları birbirlerinin görüntüleri kıyas edilerek araştırılmıştır. Belirli sıcaklıklarda ısıtılmış lifler yüzey üzerine difüze edip yayıldıklarından dolayı SEM ve optik mikroskopun çözünürlüğü bu yapıların net bir şekilde görüntülenmesinde yetersiz kalabilmektedir. Bu sebepten dolayı AFM ile de analiz yapılmıştır. AFM görüntülemesi aynı lifin ısıtılmadan önce, ısıtıldıktan sonra ve yıkandıktan sonraki halleri alınarak yapılmış ve bu haller birbirleriyle karşılaştırılarak ısıtma işleminin ve yıkama etkisinin desenler üzerindeki boyutsal farklılığı hakkında nitelikli bilgiler vermiştir.

Şekil 3.32'deki PEO-DW sistemiyle üretilmiş NF'lerin SEM görüntüleri incelendiğinde 60 °C'de ısıtma işlem görmüş NF'lerde kısmi de olsa yayılma davranışı göstermiştir. Isıtma öncesi NF'lerin orijinal ϕ apları, 100-150 nm arasında iken ısıtma sonrası yüzeye difüze olan liflerin enine boyutları yaklaşık 500 nm ile 1000 nm arasındaki değerlerde değişmektedir. Bu ölçümler desenlerin ϕ eperlerinin yeri yaklaşık tahayyül edilerek alınmıştır. Yayılan desenlerin yüksekliği çok ince olduğundan SEM çözünürlüğü boyutların sağlıklı bir şekilde ölçülmesinde yetersiz kalmıştır. Isıtma işlem ardından yıkama yapılan ve 40 nm altın solüsyonu damlatılarak altın-fırça etkileşimi beklenen görüntüde ise herhangi bir lif deseni şeklinde bağlanmış partikül deseni gözükmemektedir. Bu sonuç 60 °C'deki ısıtma işleminde sıcaklığının, lif formundaki polimer fırçaların yüzeye aşılmanması için yetersiz kaldığını göstermektedir. 90 °C'de ısıtma işlem görmüş NF'ler ısıtma işleminden etkilenmiş ve neticede yüzey üzerine yayılma davranışı göstermiştir. Isıtma öncesi NF'lerin orijinal ϕ apları, 100-150 nm arasında iken ısıtma sonrası yüzeye difüze olan liflerin enine boyutları yaklaşık 600 nm ile 1400 nm arasındaki değerlerde değişmektedir. Isıtma işlem ardından yıkama yapılan ve 40 nm altın solüsyonu damlatılarak altın NK-fırça etkileşimi beklenen görüntülerde ise lif izdüşümünde desenlenmiş partikül desenleri gözükmemektedir. Bu sonuç 90 °C'deki

ısıtma işleminin sıcaklığın lif formundaki polimer fırçaları yeterince hareketlendirebildiği, böylece yüzeye aşılayabilmeye yettiğini göstermiştir. Partiküllerin bağlanma yoğunlukları μm^2 başına ortalama 25 adettir. Bu ölçüm desenler üzerinden $1 \mu\text{m}^2$ 'lik alana sahip kare içerisindeki altın partikül miktarı sayılıp ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

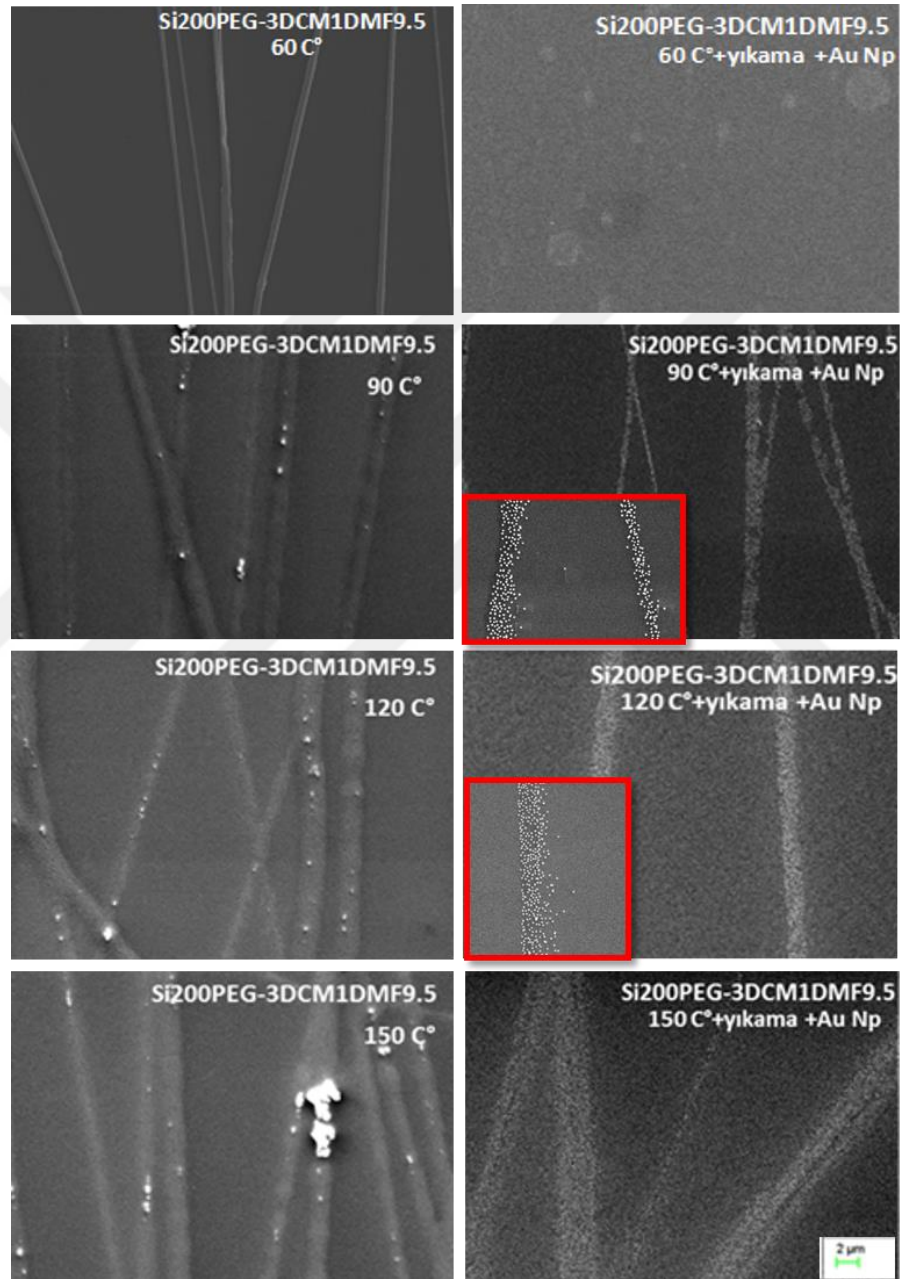


Şekil 3.32. Farklı sıcaklıklarda işlem gören PEO-DW NF'lerinin ısıtma öncesi, sonrası ve yıkanıp 40 nm Au NK'leri sabitlendikten sonraki durumlarının SEM görüntüleri.

120 °C’de ısıtma işlem görmüş NF’lerin hepsi ısıtma işleminden etkilenmiş ve neticede yüzey üzerine yayılma davranışı göstermiştir. Isıtma sonrası yüzeye difüze olan yapının enine boyutları yaklaşık 500 nm ile 1700 nm arasındaki değerlerde değişmektedir. Isıtma işlem ardından yıkama yapılan ve 40 nm altın solüsyonu damlatılarak altın NF’leri-fırça etkileşimi beklenen görüntülerde ise lif izdüşümünde desenlenmiş partikül desenleri gözükmemektedir. Partiküllerin bağlanma yoğunlukları μm^2 başına ortalama 15 adettir. 120 °C’nin, 90 °C ile kıyaslandığında Au bağlama konsantrasyonu açısından kayda değer bir fark SEM görüntülerinden çıkarılmamıştır. Fakat NF’lerin yayılma etkisiyle birbirlerine daha çok karıştığı fark edilmiştir. 150 °C’de ısıtma işlem görmüş NF’ler ısıtma işleminden etkilenmiş ve yüzey üzerine yayılma davranışı göstermiştir. Isıtma sonrası yüzeye difüze olan liflerin enine boyutları yaklaşık 900 nm ile 1700 nm arasındaki değerlerde değişmektedir. Boyutsal farklılık olarak incelendiğinde 150 °C’nin, 120 °C ve 90 °C’ye nazaran lifleri daha fazla yaydığı ve liflerin birbirleri içerisine daha fazla karıştırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca NF yönelimlerinin bu sıcaklıktan etkilendiği, yüzey üzerine oturan NF’lerin ısı etkisiyle hareket ettiği düşünülmektedir. Tutunan altın nanopartikül yoğunluğu karşılaştırıldığında 90 °C ve 120 °C’ye nazaran kayda değer bir fark yoktur.

PEO-DCM/DMF sistemi ile hazırlanmış NF’lerden polimer fırça desenlerinin oluşturulmasında da ısıtma işlemin etkisi incelenmiştir. Şekil 3.33’de özetlenen sonuçlar incelendiğinde 60 °C’de ısıtılan NF’ler, ısıtılmayan NF’lerle kıyaslandığında morfolojik ve boyutsal olarak ısıtılmadan önceki formunu korumaktadırlar. Lif morfolojisinde herhangi bir yüzeye yayılma davranışı tespit edilmemiştir. Fakat 40 nm Au partikülleri ekilmiş görüntülerde NF formunda desenler görülmemektedir. Sonuçlar bu sıcaklığın fırça oluşumu için yeterli olmadığını göstermektedir. 120 °C’de ısıtılan NF’ler incelendiğinde liflerin ısı etkisiyle difüze ederek genişlediği, yüzeye yayıldığı görülmüştür. Isıtma öncesi NF’lerin orijinal çapları, 300-400 nm arasında iken ısıtma sonrası yüzeye difüze olan liflerin enine boyutları yaklaşık 1200-2500 nm arasındaki değerlerde değişmektedir. Isıtma işlem ardından yıkama yapılan ve 40 nm çapındaki altın nanopartiküller ile muamele edilen alttaşlarda lif izdüşümünde desenlenmiş partikül desenleri görülmüştür. Bu sonuç 120 °C ısıtma işleminin sıcaklığın lif formundaki polimer fırçaları yeterince hareketlendirebildiği, böylece yüzeye aşılabilmeye yettiğini göstermiştir. Partiküllerin bağlanma yoğunlukları $0,16 \mu\text{m}^2$ başına ortalama 13

adettir. Her iki sıcaklıkta da lif morfolojisi ve yayılımı birbirlerine yakındır. Hem 90 °C’de hem de 120 °C’de seçici bir şekilde altın nanopartikül bağlanması sonucu düzgün desenler oluştuğu ve partikül bağlanma yoğunluğunun PEG-DW sistemine göre daha yüksek olduğu gözükmemektedir.



Şekil 3.33. Farklı sıcaklıklarda işlem gören PEO-DCM/DMF NF’lerinin ısıtma öncesi, sonrası ve yıkanıp 40 nm Au NK’leri sabitlendikten sonraki durumlarının SEM görüntüleri.

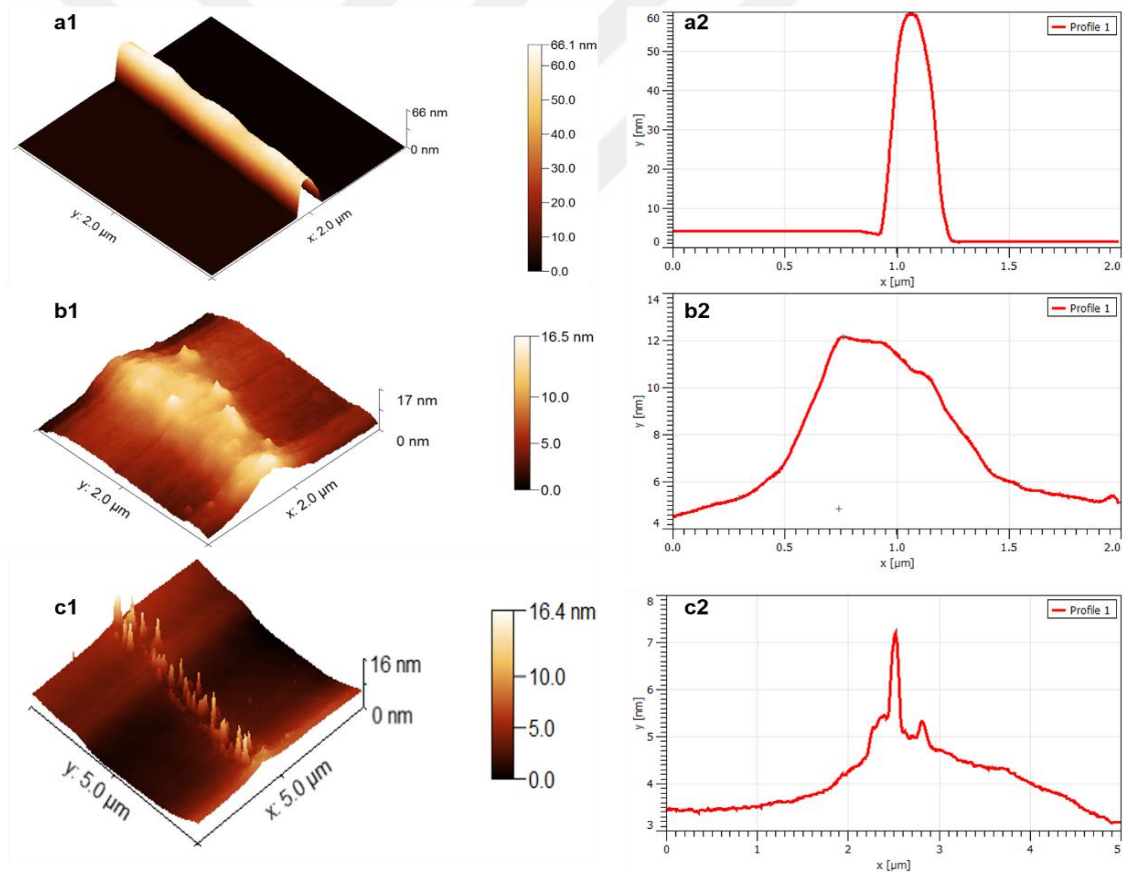
150 °C’de ısıtılan NF’ler incelendiğinde NF’lerin ısı etkisiyle difüze ederek genişlediği, yüzeye yayıldığı görülmektedir. Isıtma sonrası yüzeye difüze olan liflerin enine boyutları yaklaşık 900- 2800 nm arasındaki değerlerde değişmektedir. Isıl işlem ardından yıkama yapılan ve 40 nm çapındaki altın nanopartiküller ile muamele edilen, NF izdüşümünde desenlenmiş partikül desenleri görülmüştür. Diğer sıcaklıklara nazaran bu sıcaklıkta altın desenlerinin sınırları tam olarak belli değildir. Sıcaklık yüksek olduğu için fırçalar yüksek yayılma alanına aşılandığı için desen çeperlerin ötesinde de az konsantrasyonda altın nanopartiküllerinin bağlandığı görülmüştür. Bağlanan nanopartikül yoğunluğu karşılaştırıldığında 90 °C ve 120 °C’ye nazaran bir farklılık göze çarpmamaktadır.

3.1.3.1.2. ES ile Üretilmiş PEG Nanoşeritlerinin AFM Karakterizasyonu

Belirli sıcaklıklarda ısıtılmış NF’ler yüzey üzerine yayıldıklarından dolayı SEM ve optik mikroskopun çözünürlüğü bu yapıların net bir şekilde görüntülenmesinde yetersiz kaldığı görülmüştür. Bu sebepten dolayı AFM ile de analiz yapılmıştır. AFM görüntülemesi aynı lifin ısıtılmadan önce, ısıtıldıktan sonra ve yıkandıktan sonraki halleri alınarak yapılmış ve bu haller birbirleriyle karşılaştırılarak ısıl işlemin ve yıkama etkisinin desenler üzerindeki boyutsal farklılığı hakkında nitelikli bilgiler vermiştir. Bu karakterizasyonu aynı NF üzerinde gerçekleştirmek amacıyla, alttaş üzerine elmas uç ile yaklaşık 1 mm²’lik bölgeler çizilerek bölge içerisinde kalan ES edilmiş NF’lerin tam konumları optik mikroskopta belirlenmiştir. Böylece seçilmiş NF’lerin ısıtılmadan önceki, ısıtıldıktan ve yıkandıktan sonraki boyutlarının sağlıklı bir şekilde analizi mümkün olmuştur. Alttaş üzerine çizilen küçük bölgeler içerisindeki lif yoğunluğunun az olması için PEO çözeltileri 1 saniyeden az bir sürede ES edilmiştir. Bunun sebebi, çizilen alan içerisinde az miktarda NF oluşturmak, dolayısıyla optik mikroskopta analiz etmek için belirlediğimiz NF’leri her işlem sonucunda başka liflerle karıştırmadan tekrar tekrar bulabilmeyi sağlamaktır. AFM görüntülemeleri Veeco Multimode 8 cihazı ile yapılmıştır. Görüntülemeler hem PEO-DW hem de PEO-DCM/DMF NF’lerine yapılmış olup ısıtma her ikisi için de 120 °C’de uygulanmıştır. NF şeklindeki desenlerin AFM görüntüleri işlenerek desenlerin genişlik ve yükseklik değerleri hesaplanmıştır.

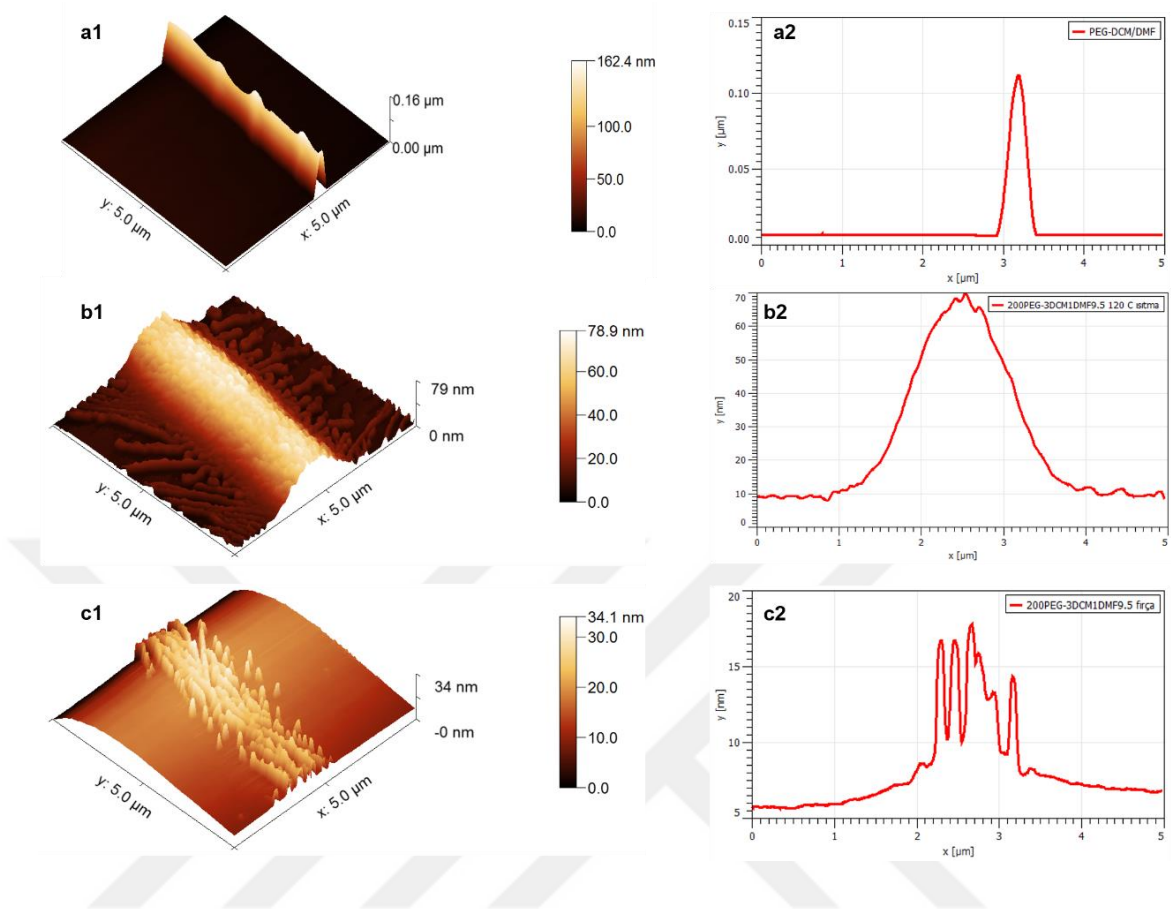
Şekil 3.34’deki PEO-DW NF’inin AFM görüntüleri incelendiğinde, ısıtma öncesinde bile PEO NF’in hidrofilik karakterinden dolayı yüzeye yayıldığı görülmektedir. 245 nm genişlikteki NF’in yüksekliğinin 60 nm civarında olması bu sonucu desteklemektedir. Diğer yandan 120 °C’de ısıtılmış NF incelediğinde ısıl muamelenin daha önceki SEM

analizlerinde görüldüğü gibi NF’i yüzeyde geniş bir alana yaydığı tespit edilmiştir. Isıtma öncesi genişliği 245 nm, yüksekliği ise 60 nm civarında olan NF, ısıtma sonrası genişliği 645 nm olacak şekilde neredeyse 2,5 katına yayılmış, ısı etkisiyle yayılma neticesinde ise yüksekliği ise 8-9 nm civarlarına düşmüştür (Şekil 3.34a2-b2). Bu sonuç ısıtma öncesi ve sonrası SEM analizi yapılan numunelerdeki yüksek orandaki yayılma davranışını desteklemektedir. Isıtma işlemi ardından yıkanan NF’in AFM görüntüsü incelendiğinde ise polimer fırçaların homojen olarak dağılmadığı lokal olarak oluştuğu görülmekte, bu desenlerin yüksekliğinin ise 7 nm civarında olması fırça oluştuğunu desteklemektedir. AFM yükseklik görüntülerinde gördüğümüz bu düzensiz ve seyrek fırça oluşumu durumu PEG-DCMDMF sistemine göre PEG-DW sisteminde daha az konsantrasyonda altın nanopartikülünün sabitlenebilmesini açıklayabilmektedir.



Şekil 3.34. PEO-DW NF’inin ısıtma öncesi, sonrası ve yıkama işlemini takiben AFM analizleri. a1: NF’in ısıtma öncesi 3B AFM görüntüsü, a2: NF’in yanal kesit boyut profil grafiği (görüntü alanı 2x2 μm^2), b1: NF’in 120 °C’de ısıtma sonrası 3B AFM görüntüsü, b2: NF’in yanal kesit boyut profil grafiği (görüntü alanı 2x2 μm^2), c1: yıkama sonrası aşıl原因 PEG nanoşeritinin 3B AFM görüntüsü, c2: nanoşeritin yanal kesit boyut profil grafiği (görüntü alanı 5x5 μm^2).

Şekil 3.35'deki PEG-DCM/DMF sisteminden oluşturulmuş NF'nin AFM görüntüleri incelendiğinde, ES edilen NF'in yüzeye oturduğu tespit edilmiştir. 410 nm civarındaki genişlikteki NF yüksekliğinin 150 nm civarında olması bu sonucu desteklemektedir (Şekil 3.35a1-a2). Diğer yandan 120 °C'de ısıtılmış NF incelendiğinde ısı muamelenin daha önceki bölümde alınan SEM görüntülerinde görüldüğü gibi lifin yüzeyde geniş bir alana yayıldığı tespit edilmiştir. Isıtma öncesi genişliği 410 nm, yüksekliği ise 150 nm civarında olan NF, ısıtma sonrası genişliği yaklaşık 1.900 nm olacak şekilde neredeyse 5 katına yayılmış, ısı etkisiyle yayılma neticesinde ise yüksekliği 54 nm civarlarına düşmüştür. Ayrıca ısıtma sonrası NF'in kenarlarından saçak yapısı benzeri polimerik yapıların yüzeye doğru yayıldığı görülmüştür (Şekil 45b1-b2). Bu sonuç ısıtma öncesi ve sonrası SEM analizi yaptığımız numunelerdeki yüksek orandaki yayılma davranışını desteklemektedir. Isıtma işlemi ardından yıkanan şeritin AFM görüntüsü incelendiğinde ise polimer fırçaların yüksekliğinin 10 nm civarında olması, PEG-DW sistemine nazaran fırçaların daha yoğun bir şekilde oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.35c1-c2). Fırça desenlerinin PEG-DW sistemine nazaran daha yoğun bir şekilde yüzeye aşılınmış olması, daha önceki çalışmalarımızda gösterildiği gibi PEG-DW sistemine göre PEG-DCMDMF sisteminde daha yüksek yoğunlukta altın nanopartiküllerinin sabitlenmesi sonucunu desteklemiştir.

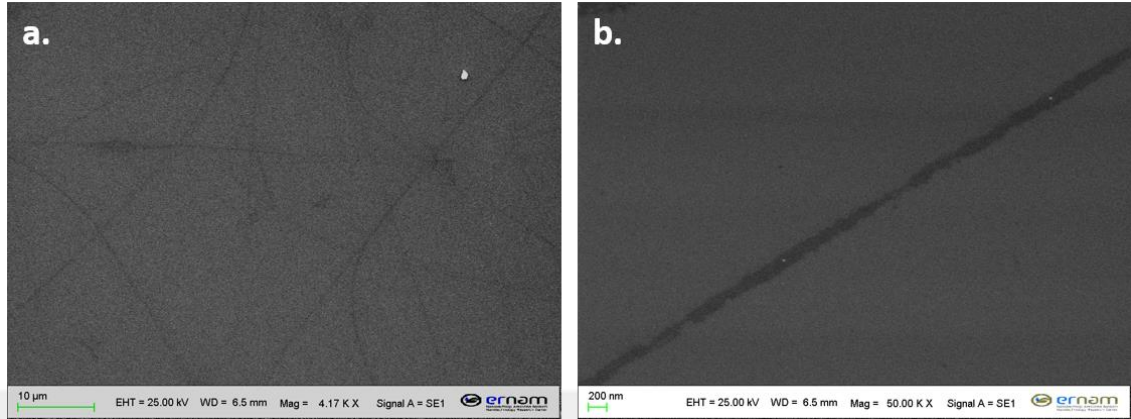


Şekil 3.35. PEO-DCM/DMF NF'inin ısıtma öncesi, sonrası ve yıkama işlemini takiben AFM analizleri. a1: NF'in ısıtma öncesi 3B AFM görüntüsü, a2: NF'in yanal kesit boyut profil grafiği (görüntü alanı 2x2 μm^2), b1: NF'in 120 °C'de ısıtma sonrası 3B AFM görüntüsü, b2: NF'in yanal kesit boyut profil grafiği (görüntü alanı 2x2 μm^2), c1: yıkama sonrası aşıl原因 PEG nanoşeritinin 3B AFM görüntüsü, c2: nanoşeritin yanal kesit boyut profil grafiği (görüntü alanı 5x5 μm^2).

3.1.3.1.3. P2VP NF'lerinden P2VP Polimer Fırçaların Yüzeye Lokalize Olarak Aşıl原因masıyla Kimyasal Desenlerin Üretilmesi

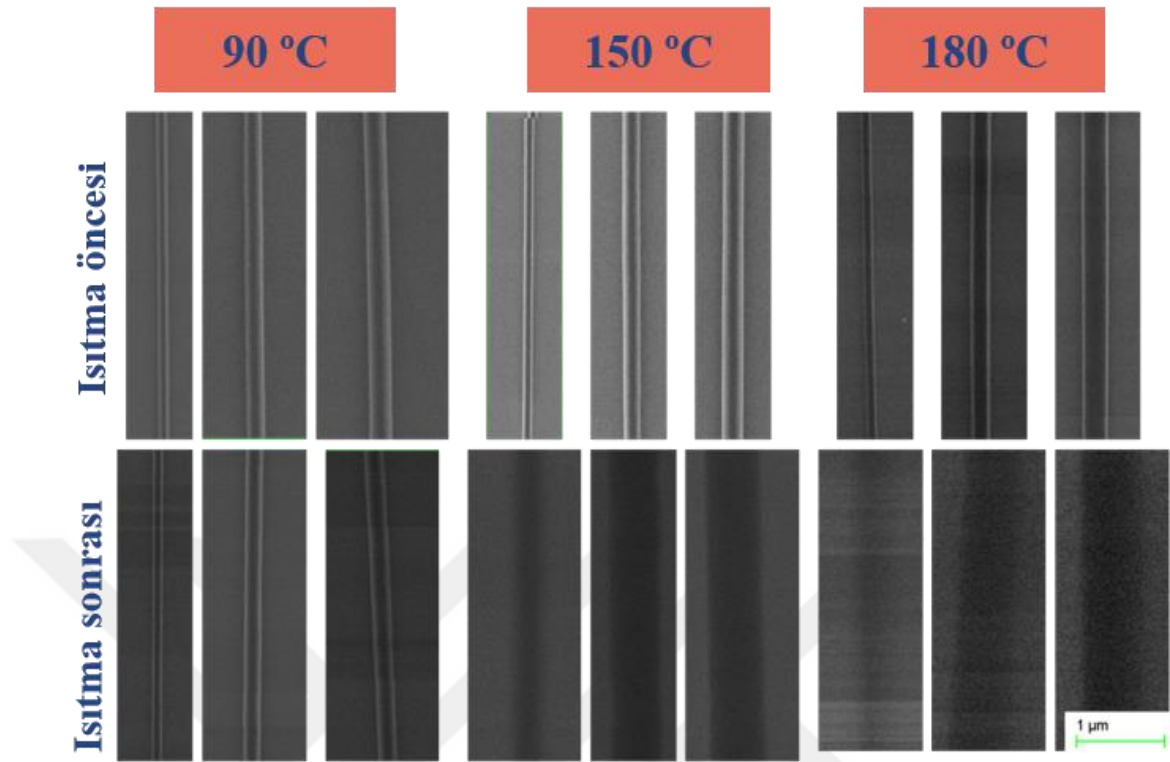
Çalışmanın bu kısmında içerisinde uç fonksiyonlu P2VP.OH polimeri katkılanmış ES ile üretilen P2VP NF'leri 4 farklı sıcaklıkta (90 °C, 150 °C, 180 °C ve 200 °C) 3,5 dakika süreyle ısıtılarak, NF formundaki polimer fırçaların yüzeye aşıl原因ması kinetiği ve NF izdüşümü alanıyla yüzey üzerinde oluşacak sonuç kimyasal deseni arasındaki boyutsal farklılıkların tespit edilmesi amaçlanmıştır. Isıtılan P2VP NF'leri ısıtıl原因 işlem sonrası DMF ile sonikasyon yardımıyla 3'er kere 3'er dakikalık sürelerde yıkanarak aşıl原因mayan kısımların ortamdaki uzaklaşması sağlanmıştır.

Lif izdüşümünde aşıl原因 olarak oluşturulmuş PEG fırçalarının aksine P2VP fırçaları Şekil 3.36’da gösterildiği gibi tek başına SEM yardımı ile görüntülenebilmektedir.

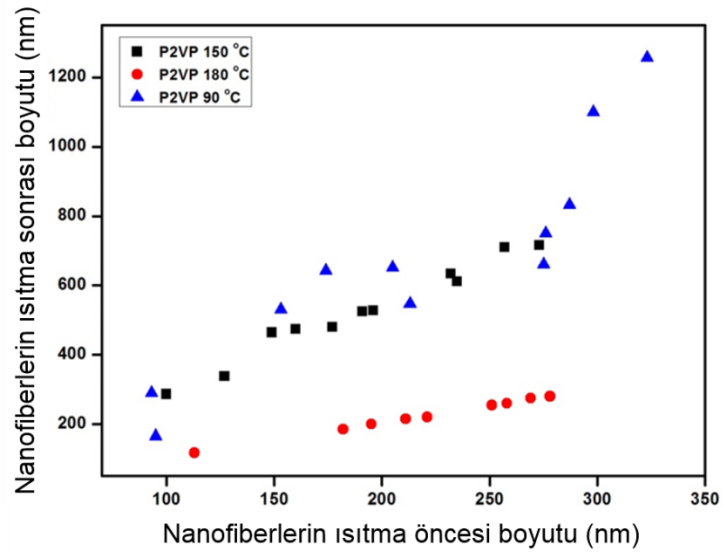


Şekil 3.36. 180 °C’de aşıl原因mış P2VP fırça desenlerinin SEM görüntüleri. (a: 4000X, b: 50000X büyütme)

Daha önceki çalışmalarımızda PEO-DW ve PEO-DCM/DMF sistemleri ile ES edilmiş PEG fırçalarının 90 °C ve üzeri ısıtma işlemleri sonucunda NF izdüşümünde aşıl原因ıldığı tespit edilmişti. PEG zincirlerinin hareketlendirilip lif izdüşümünde lokalize olarak aşıl原因ması için 90 °C yeterli iken, P2VP zincirlerinin aşıl原因ması için farklı sıcaklıklardaki ısıtma işlemleri sonucunda 90 °C, 120 °C ve 150 °C’de P2VP fırçalarının oluşmadığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, bu sıcaklıkların uç fonksiyonlu P2VP zincirlerinin hareketlenmesi için yeterli olmadığına işaret etmektedir. Bu sıcaklıklarda muamele edilmiş, yüzeye aşıl原因ması beklenen alttaşlar üzerine 20 nm ve 40 nm çapta Au NK’leri ekilmiştir. Bu numunelerde yüzey üzerinde nanopartikül bağlanması tespit edilmemiştir. Isıtma işleminin tekil NF’ler üzerindeki boyutsal etkisi farklı boyutlardaki NF’lerin ısıtma öncesi ve ısıtma sonrası görüntüleri alınarak ve boyutları analize edilerek incelenmiş (Şekil 3.37), ve farklı sıcaklıkların NF yayılma davranışına etkisi grafiksel olarak Şekil 3.38’de verilmiştir.



Şekil 3.37. Farklı sıcaklıklarda işlem gören farklı boyuttaki P2VP.OH içeren NF'lerin ısıtılmadan önceki ve sonraki karşılaştırmalı SEM görüntüleri.

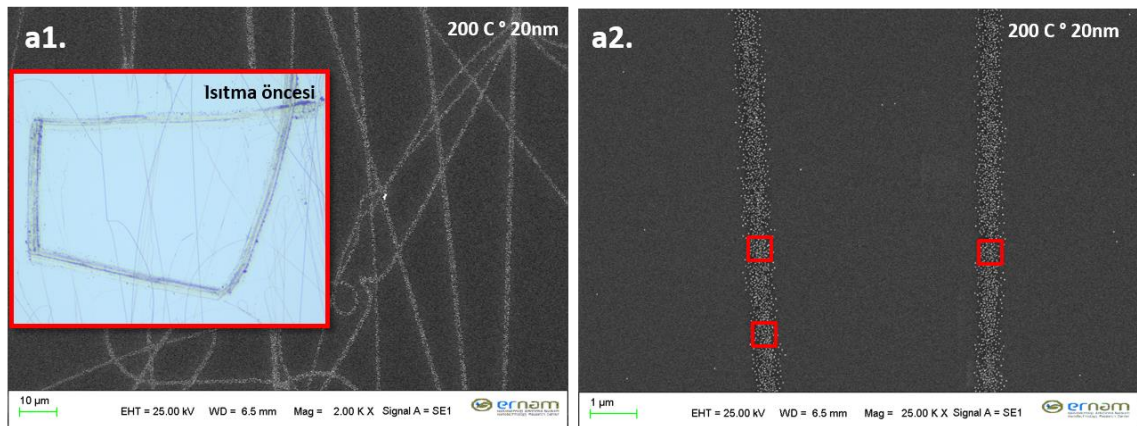


Şekil 3.38. Farklı sıcaklıklarda işlem gören farklı boyuttaki P2VP.OH içeren NF'lerin ısıtılmadan önceki ve sonraki karşılaştırmalı SEM görüntüleri.

Şekil 3.37 ve 3.38'de gösterildiği üzere 90 °C'de ısıtma işlemi görmüş P2VP liflerinin ısıtma öncesi ve sonrası boyutsal ve morfolojik yapıları aynı olup, bu sıcaklıkta P2VP

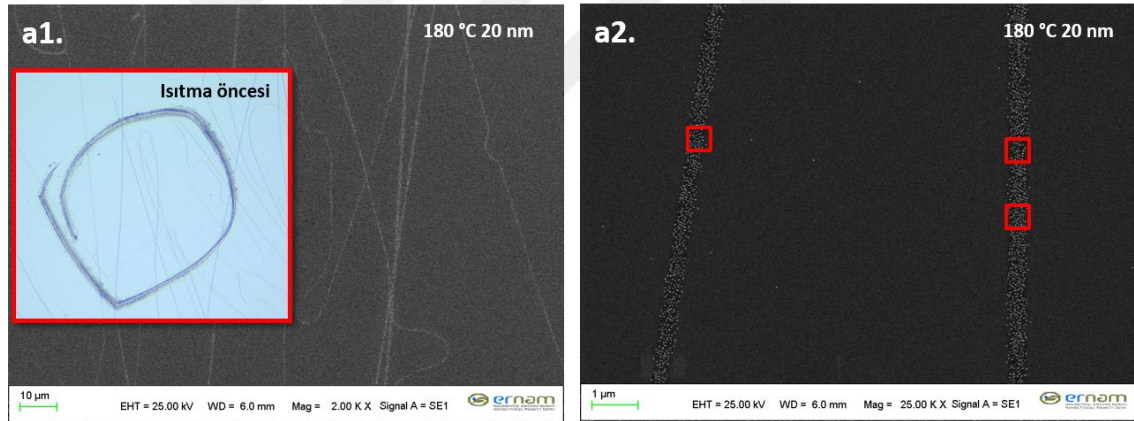
lifleri yayılma davranışı göstermemiştir. PEO'da bu sıcaklıkta dahi yüksek yayılma davranışı görülmesinin fakat P2VP liflerinde görülmemesinin sebebi camsı geçiş sıcaklıklarıyla bağlantılıdır. PEO'da camsı geçiş sıcaklığı $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi düşük bir sıcaklıkta iken P2VP bulk halinde $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve hatta ince film halinde iken $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar camsı geçiş sıcaklığına sahiptir (Jiang et al., 2018; Jiang et al., 2001).

Şekil 3.39'daki SEM görüntüleri incelendiğinde $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılma işlem görmüş NF formunda P2VP fırçalarının yüzeye aşılandığı ve 20 nm çapındaki altın nanopartiküllerinin fırçalar ile etkileşime geçtiği görülmektedir. Isıtma öncesi lif çapları 100 nm ile 400 nm arasında değişmekte iken $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılma muamele görerek fırça aşılama gerçekleşen desenlerin boyutlarının ise 150 nm ila 2 mikrometre arasında olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın P2VP NF boyutlarına etkisi incelendiğinde $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda dahi P2VP liflerinin PEG liflerine oranla çok daha az yayılma davranışı sergilediği ve ayrıca fırça desenlerinin çok belirgin sınırlara sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuç P2VP fırçalarının ısıtılma işlem etkisinde boyutsal olarak düzgün bir yayılma gerçekleştirdiğini göstermektedir. 20 nm altın nanopartiküllerinin bağlanma yoğunlukları $0,25\text{ }\mu\text{m}^2$ başına ortalama 85 adettir (bu ölçüm Şekil 3.39a2'de çizilmiş üç farklı kırmızı kare alanların içerisindeki partikül sayısının ortalaması alınarak bulunmuştur).



Şekil 3.39. ES edilmiş P2VP NF'lerinden $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yüzeye aşılanmış buna takiben 20 nm altın sabitleştirilmiş P2VP nanoşerit desenlerin farklı büyütme SEM görüntüleri. İç resim a1: ısıtma öncesi liflerin optik görüntüsü ($500\times$ büyütme), a1-a2: Au nanopartikül sabitleştirilmiş P2VP nanoşerit desenlerinin SEM görüntüleri (a1: $2000\times$, a2: $25000\times$ büyütme).

Şekil 3.40'daki SEM görüntüleri incelendiğinde 180 °C'de ısıtma işlem görmüş NF formunda P2VP fırçalarının yüzeye aşılandığı ve 20 nm çapındaki altın nanopartiküllerinin fırçalar ile etkileşime geçtiği görülmektedir. Isıtma öncesi lif çapları 100-400 nm arasında değişmekte iken 180 °C'de ısıtma muamele görerek fırça aşılması gerçekleşen desenlerin boyutlarının ise 200- 700 nm arasında olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın P2VP NF boyutlarına etkisi incelendiğinde ise 200 °C'de ısıtma işlem görmüş NF'lere kıyasla daha az bir yayılma gerçekleştiği tespit edilmiştir. Fırça desenlerinin düzgün bir şekilde yayılması burada da söz konusudur. 20 nm çapındaki altın nanopartiküllerinin bağlanma yoğunlukları 0,25 μm^2 başına ortalama 74 adettir (bu ölçüm Şekil 3.40a2'de çizilmiş üç farklı kırmızı kare alanların içerisindeki partikül sayısının ortalaması alınarak bulunmuştur). Altın nanopartikül yoğunluğu açısından 200 °C'de oluşturulmuş fırçalar ile karşılaştırıldığında önemli bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

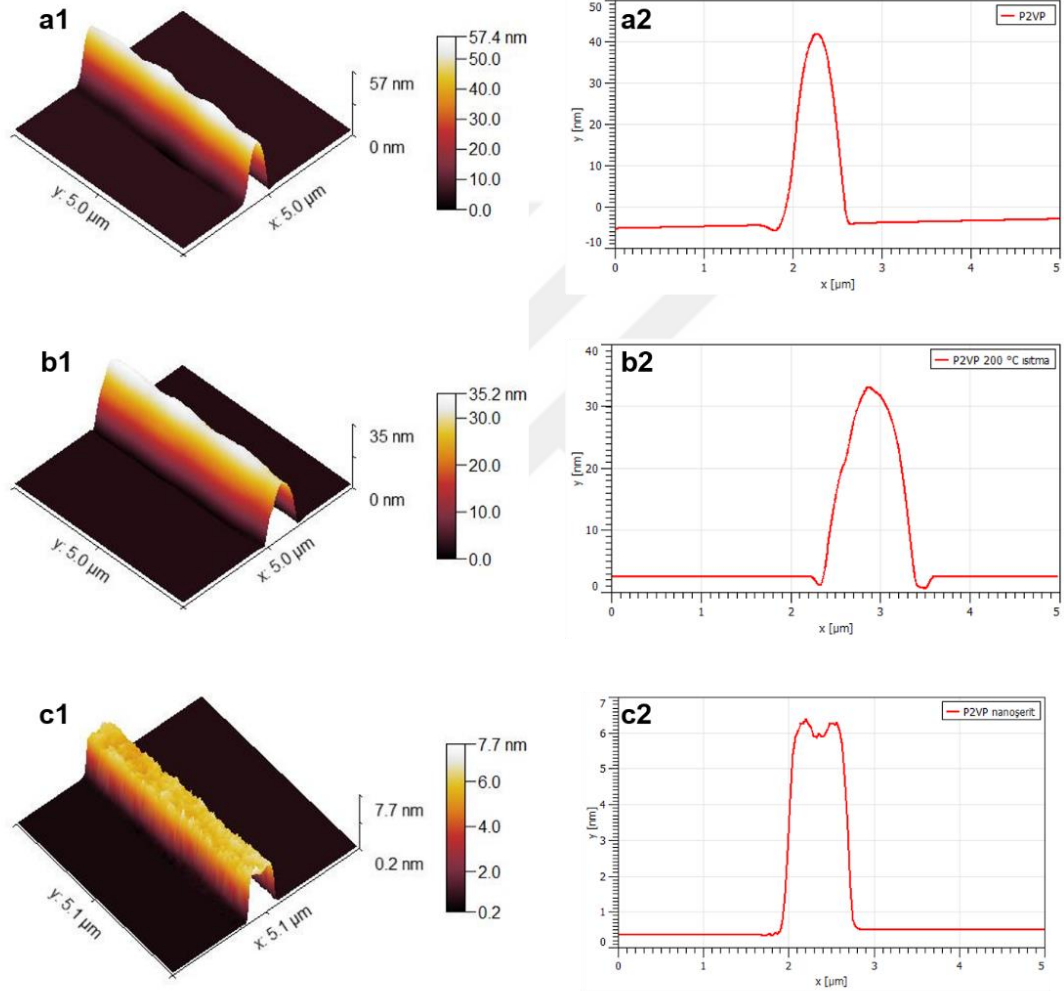


Şekil 3.40. ES edilmiş P2VP NF'lerinden 200 °C'de yüzeye aşılanmış buna takiben 20 nm altın sabitleştirilmiş P2VP nanoşerit desenlerin farklı büyütme SEM görüntüleri. İç resim a1: ısıtma öncesi liflerin optik görüntüsü (500X büyütme), a1-a2: Au nanopartikül sabitleştirilmiş P2VP nanoşerit desenlerinin SEM görüntüleri (a1: 2000X, a2: 25000 büyütme).

3.1.3.1.4. ES ile üretilmiş P2VP nanoşeritlerinin AFM karakterizasyonu

ES ile üretilen P2VP NF'lerinin ısıtma öncesi, 200 °C'de ısıtma sonrası ve yıkama sonrası boyutsal analizi AFM karakterizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.41'de görüldüğü üzere ısıtma öncesi yaklaşık 600 nm enindeki P2VP NF'i yaklaşık 60 nm'lik yüksekliğe sahiptir. Lif çapı arttıkça yüzeye olan temasın ve yayılmanın arttığı bu sonuçtan görülebilmektedir. Isıtma sonrası lif eni yaklaşık 1060 nm genişliğine kadar

ulaşmış olup yayılmadan dolayı yüksekliği yaklaşık 35 nm seviyelerindedir. Yıkama sonrası aşılarmış nanoşeritler incelendiğinde ise morfolojik olarak oldukça pürüzsüz ve keskin sınırları olan bir desen oluştuğu ve yüksekliğin 7 nm civarında olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar P2VP fırçaların nanoşerit şeklinde desenler oluşturduğunu desteklemek açısından önem taşımaktadır.



Şekil 3.41. P2VP NF'inin ısıtma öncesi, sonrası ve yıkama işlemini takiben AFM analizleri. a1: NF'in ısıtma öncesi 3B AFM görüntüsü, a2: NF'in yanıl kesit boyut profil grafiğı (görüntü alanı 2x2 μm^2), b1: NF'in 120 °C'de ısıtma sonrası 3B AFM görüntüsü, b2: NF'in yanıl kesit boyut profil grafiğı (görüntü alanı 2x2 μm^2), c1: yıkama sonrası aşılarmış PEG nanoşeritinin 3B AFM görüntüsü, c2: nanoşeritin yanıl kesit boyut profil grafiğı (görüntü alanı 5x5 μm^2).

3.1.4. NFES Yöntemi ile Yüzey Üzerinde Pozisyon Kontrollü Hizalanmış Kimyasal Desenlerin Üretimi

Çalışmanın önceki kısımlarında ES ile üretilen PEG ve P2VP fırçaların ısıtma işlemi ile yüzeye lokalize olarak aşılarak kimyasal desenler oluşturulmuş ve bu desenler üzerine metalik NK'lerin düzenlenmesi gösterilmişti. Daha sonra ise ES yönteminde NF'lerin istenilen pozisyonda ve hizalamada üretilmesi güçlüğüne üstesinden gelmek için NFES yöntemi ile çalışmalar yapılmış, istenilen pozisyonda ve doğrultuda desenlenmiş NF üretimi için gerekli olan parametreler belirlenmişti. Bu çalışmada ise NFES ile üretilen lif formunda PEG fırçalarının ısıtma işlemi ile yüzeye aşılama çalışmaları yer almaktadır. Polimer çözeltisi olarak iki farklı çözelti sistemi kullanılmıştır. Birincisi saf su içerisinde %5 konsantrasyonda hazırlanmış 300PEG-DW5 çözeltisi iken diğeri 300PEG-DW5 çözeltisine polimerin kütlesince %30 oranında 35.000 g/mol molekül ağırlığında PEG eklediğimiz toplam kütlece konsantrasyonu %5 olan 300PEG/35PEG30-DW5 olarak ifade edilen polimer çözeltisidir.

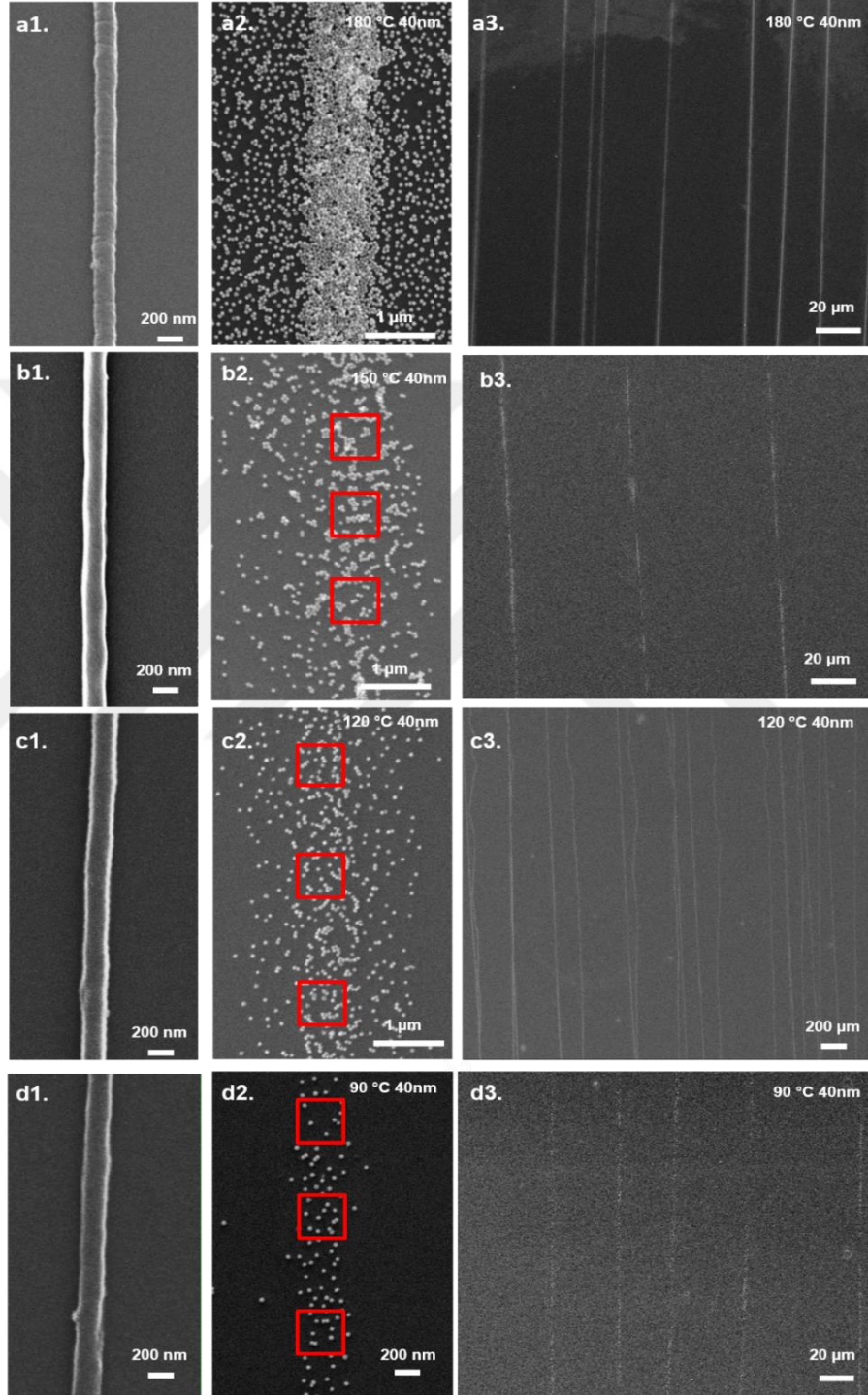
NFES300PEO-DW5 lifleri 700 V potansiyel farkta 1,5 mm nozül-toplayıcı uzaklığında ve 100 mm/s alttaş hareket hızlarında NFES edildikten sonra Tablo 14'de gösterilen parametrelerde fırça desenlerin eldesi için 3,5 dk ısıtılmış ve metalik NK'ler önceki kısımlarda tarif edildiği şekilde 1 saat süreyle sabitleştirilmiştir.

Tablo 3.8. NFES ile üretilmiş PEG nanoşeritlerinin aşılama sıcaklıkları ve sabitleştirilen altın nanokristallerinin çapları.

Numune Kodu	Isıtma Sıcaklığı (°C)	Altın nanokristal çapı (nm)
NFES300PEO-DW5	180	40
	150	40
	120	40
	90	40

Şekil 3.42'de SEM görüntüleri verilen ısıtma öncesi ve 180 °C ısıtma-yıkama sonrası oluşturulan ve 40 nm çapında Au NK'lerinin sabitleştirildiği fırça desenleri incelendiğinde 180 °C'de lokalize PEG fırça aşılama sürecinin gerçekleştiği görülmektedir. Aşılama ile birlikte yüzeyde kayda değer miktarda yayılma gözlemlenmiştir. Örnek olarak, 170 nm çapındaki lif (Şekil 3.42a1.), fırça aşılama sonunda yaklaşık 1 µm eninde desen oluşturmuştur (Şekil 3.42a2-a3). Yüksek miktarda altın bağlanmasına rağmen bu yüksek sıcaklıkta ana desenin dışına da difüze olan polimer fırçalar ana

desenin çok genişçe bir çevresinde de altın bağlanmasına dolayısıyla hatları belirsiz desenler elde edilmesine neden olmuştur.



Şekil 3.42. Farklı sıcaklıklarda oluşturulmuş ve Au NK sabitlenmiş NFES300PEG-DW5 nanoşeritlerin SEM görüntüleri. a1,b1,c1.: ısıtma öncesi lifin SEM görüntüsü, a2,a3.: 150 °C’de; b3,b4.: 120 °C’de; c2,c3.: 90 °C’de ısıtma-yıkama işlemi görmüş 40 nm çapında Au NK’lerinin sabitleştirildiği fırça desenlerinin SEM görüntüsü.

150 °C ısıtma-yıkama sonrası oluşturulan ve 40 nm çapında Au NK'lerinin sabitleştirildiği fırça desenleri incelendiğinde 150 °C'de lokalize PEG fırça aşılmasının gerçekleştiği görülmektedir. Aşılma ile birlikte yüzeyde kayda değer miktarda yayılma gözlemlenmiştir. Örnek olarak, 190 nm çapındaki NF (Şekil 3.42b1), fırça aşılması sonunda yaklaşık 800 nm eninde desen oluşturmuştur (Şekil 3.42b2-b3). Au NK'lerinin bağlanma yoğunlukları 0,25 μm^2 başına ortalama 45 adettir.

120 °C ısıtma-yıkama sonrası oluşturulan ve 40 nm çapında Au NK'lerinin sabitleştirildiği fırça desenler incelendiğinde 120 °C'de lokalize PEG fırça aşılmasının gerçekleştiği görülmektedir. Aşılma ile birlikte yüzeyde kayda değer miktarda yayılma gözlemlenmiştir. Örnek olarak, 210 nm çapındaki NF, fırça aşılması sonunda yaklaşık 550 nm eninde desen oluşturmuştur (Şekil 3.42c2-c3). Au NK'lerinin bağlanma yoğunlukları 0,25 μm^2 başına ortalama 34 adettir. 120 °C sıcaklıkta daha yüksek sıcaklıkta ısıtma işlem görmüş numunelere göre NF'lerin daha az yayıldığı ve kayda değer yoğunlukta partikülün desenler ile etkileşime girdiği görülmüştür.

90 °C ısıtma-yıkama sonrası oluşturulan ve 40 nm çapında Au NK'lerinin sabitleştirildiği fırça desenleri incelendiğinde ısıtma öncesi çapları 150-280 nm arasında olan NF'ler, fırça aşılması sonunda yaklaşık 250-400 nm eninde desen oluşturmuştur (Şekil 3.42d2-d3). Au NK'lerinin bağlanma yoğunlukları 0,25 μm^2 başına ortalama 17 adettir. 90 °C'deki ısıtma işlemde lif yayılmasının daha yüksek sıcaklıklara göre çok daha düşük seviyede olduğu fakat aşılmanın fırça miktarının partikül bağlanma yoğunluğu dikkate alındığında daha yüksek sıcaklıklara nazaran daha az seviyede olduğu tespit edilmiştir.

3.1.5. Yüksek Kimyasal Aykırılık ve Çözünürlükte Kimyasal Desenlerin Üretimi

Bu kısımda önceki çalışma kısımlarında üretilmiş desenlerin kalitesinin artırılması yönünde çalışmalar yapılmıştır. Desenlerin kalitesi anlamında iki özellik üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunlardan ilki desenlerin kimyasal aykırılıklarının (kontrast) artırılması ve böylece metalik NK'lerin desenler üzerinde daha yoğun bir şekilde bağlanırken desenlerin bulunmadığı arka planda ise minimum oranda bağlanmasının sağlanmasıdır. Bu amaçla ilk olarak yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin düşük molekül ağırlıklı uç fonksiyonlu polimerler ile harmanlanması yaklaşımı üzerinde

durulmuştur. Kimyasal aykırılığın arttırılması için geliştirilen diğer bir etkin yaklaşım ise altık yüzeyinin modifikasyonu ile yüzey enerjisinin düşürülmesi ve böylece aşılama sırasında yayılmanın minimize edilmesi olmuştur.

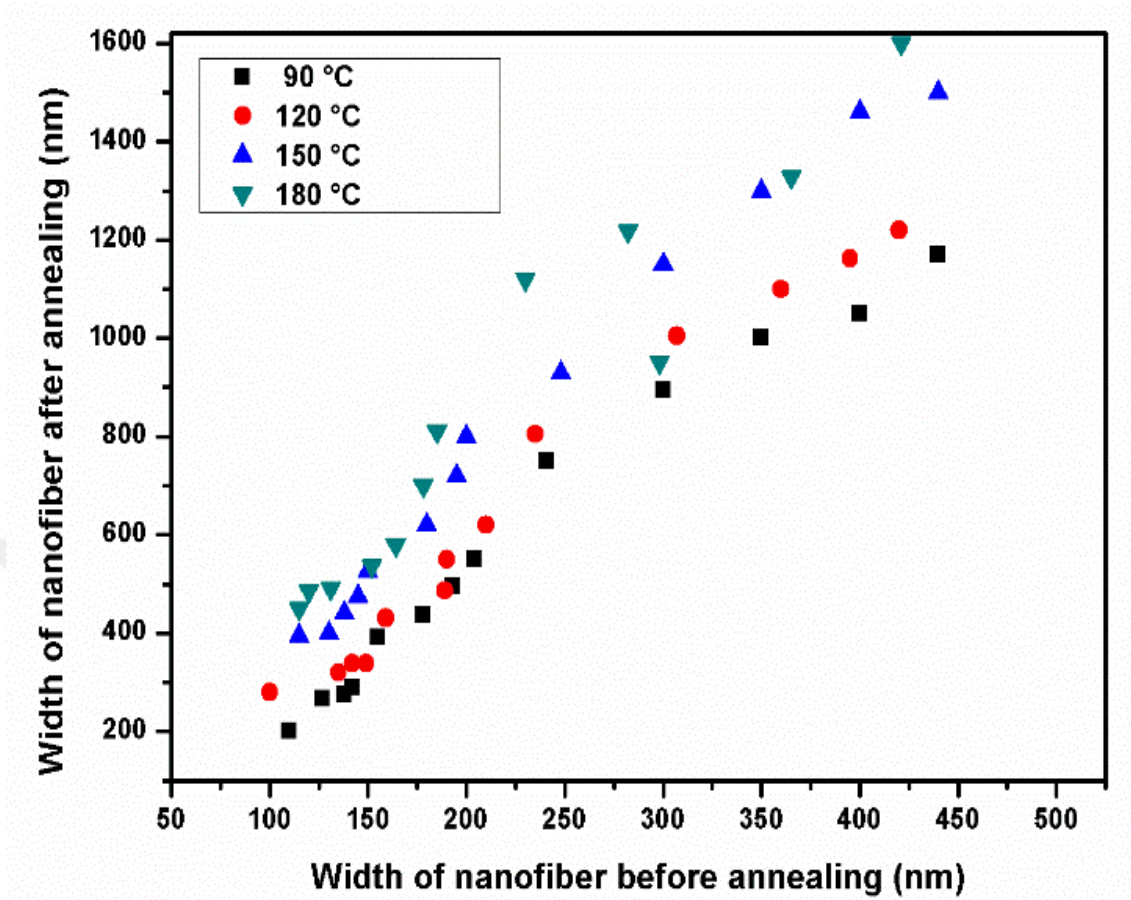
3.1.5.1. Yüksek ve Düşük Molekül Ağırlıklı PEO Harmanlarıyla Polimer Fırça Desenlerin Üretimi

PEO, PEG ile aynı kimyadadır ve yüksek molekül ağırlıklı PEG polimerleri PEO olarak adlandırılır. PEO veya PEG katkılı PEO ile polimer fırçaların oluşturulabilmesinin sebebi ise temin edilen bu polimerlerin sonlandırılmış uçlarında hidroksil grubu bulunmasıdır. OH ile sonlandırılmış PEO veya PEG polimerlerinden daha önceki gösterilen çalışmalarda polimer fırça oluşturulmasının sebebi bu bu polimerlerin hidroksil gruplarının kondenzasyon reaksiyonu ile silisyum altta yüzeyindeki silanol gruplarına kovalent bir şekilde bağlanmasıdır. Bu durum literatürde oldukça iyi bilinmektedir (Alcantar, Aydil, & Israelachvili, 2000). PEO (300 kg/mol) polimerinin yüksek molekül ağırlığına, dolayısıyla uzun polimer zincirlerine sahip olması ısıtma sırasında zincirlerin hareketlilik kazanmasını negatif yönde etkileyebilmektedir. Bu kısımda yüzey üzerinde daha etkin bir şekilde aşılama sağlamak ve metalik nanopartiküllerin bağlanmasına etkisini irdelemek için PEO çözeltisinin içerisine PEO'ya göre ağırlıkça uç fonksiyonlu %30 PEG (35 kg/mol) eklenmiştir. Çözeltideki toplam polimer miktarı ise ağırlıkça %5 olarak sabitlenmiştir. Bu çözeltiden ES edilen NF'lerin yüzey üzerinde lokalize olarak aşılama ve metalik NK'lerin sabitleştirilmesi ise Tablo 3.9'da listelenen parametreler ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.9. PEG harmanlarıyla üretilmiş nanoliflerden lokalize aşılama parametreleri

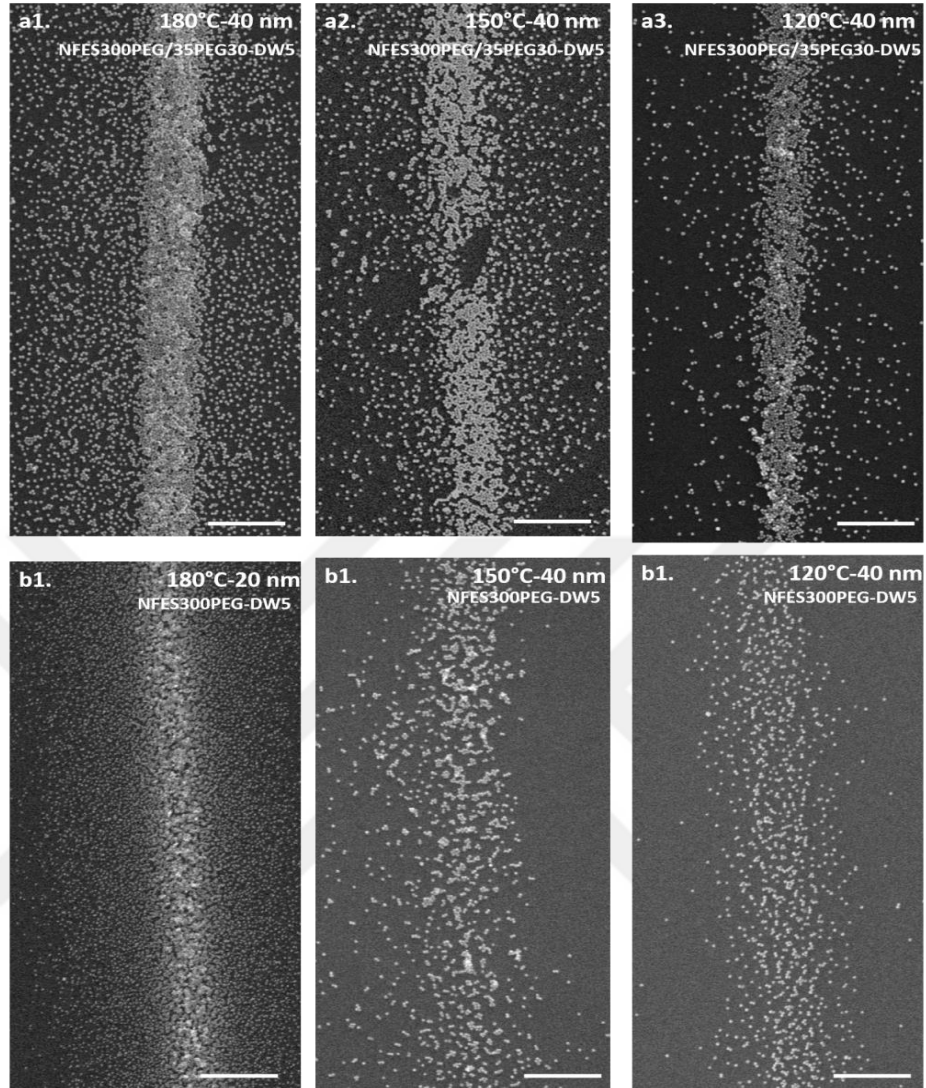
Numune Kodu	Isıtma Sıcaklığı (°C)	Isıtma Süresi (dk)	Sabitleştirilen altın nanopartikül çapı (nm)	Sabitleştirme süresi saat)
NFES300PEG/35PEG30-DW5	180	3,5	40	1
	150		40	
	120		40	

Üretilen NF'lerinin yüzey üzerinde yayılması SEM görüntülemesi ile analiz edilmiştir. Şekil 3.43'de farklı çaplardaki NF'lerin farklı sıcaklıklarda ısıtma sonrası genişliklerinin değişimi grafiksel olarak verilmektedir. Genel olarak aşılama sıcaklığı ile lif genişliğinde artış gözlenmektedir.



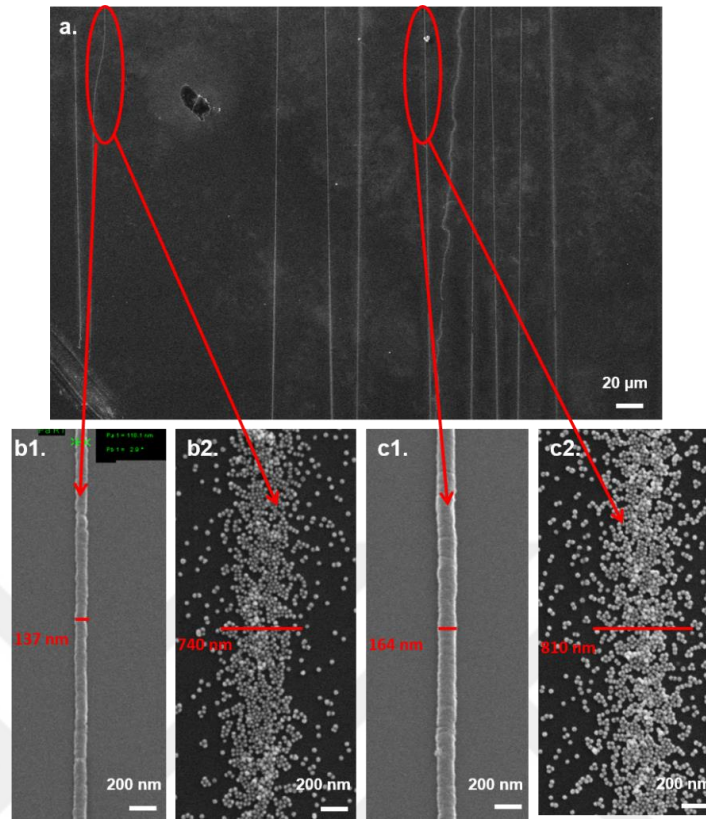
Şekil 3.43. NFES300PEG/35PEG30-DW5 NF'lerinin farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi gördükten önceki ve sonraki boyutları ile ilgili grafik

Şekil 3.43'de görüldüğü üzere 300PEG/35PEG30 polimer harmanı ile yapılan aşılama çalışmalarında harmansız PEO'ya göre partikül bağlanma yoğunluğunun her sıcaklıkta çok büyük oranda arttığı açıktır. 35.000 g/mol molekül ağırlığında PEG ilavesi NF formundaki fırçaların ısıtılma sırasında hareketliliğini büyük ölçüde arttırmış, sonuç olarak fırça aşılama ve dolayısıyla NK sabitleştirme etkinliği önemli ölçüde artmıştır. Molekül ağırlığının etkisiyle Au NK'lerinin yüzeye sıkıca paketlenmiş bir şekilde yüksek yoğunlukta bağlanmışlardır.



Şekil 3.44. Farklı sıcaklıklarda PEO NF'lerinden oluşturulmuş ve üzerine 40 nm Au NK'leri sabitlenmiş PEG polimer fırça desenleri ile PEO/PEG harmanından elde edilmiş PEG polimer fırça desenlerinin karşılaştırılması (ölçü çubuğu 1 μm).

Şekil 3.45'de NFES edilmiş ve ısıtma-yıkama işlemi sonrası nanopartikül sabitlenmiş desenlerin boyutlarının lif boyutlarıyla karşılaştırılması yapılmıştır. NF çapları 137-175 nm iken işlem sonrası desen genişlikleri 740-840 nm arasında değişmiştir. Şekil 3.44b1-b2 ve Şekil 3.44c1-c2'de örnek olarak gösterilen NF'lere bakılacak olursa çapları sırasıyla 137 nm ve 169 nm olan NF'ler 120 °C'de ısıtma işlemi sonrası sırasıyla yaklaşık 740 nm ve 810 nm genişliğinde fırça desenleri oluşturmuştur. Genişlikteki bu 5-6 kat artış harmansız PEO numuneleri ile neredeyse aynıdır. Polimer harmanının fırça oluşum ve partikül tutunum konsantrasyonu üzerinde büyük bir pozitif etkisinden söz edilebilirken, liflerin sıcaklık etkisiyle yayılmasında önemli bir fark görülmemiştir.

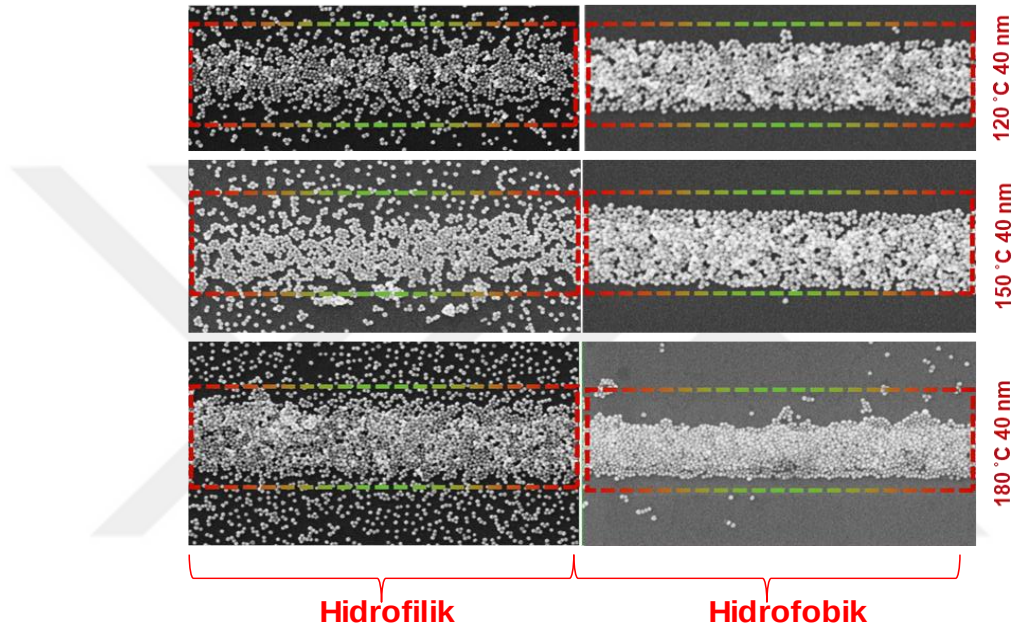


Şekil 3.45. NFES300PEG/35PEG30-DW5 desenlerinin aşılama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri. a.: 120 °C’de aşılansmış ve 40 nm Au NK’leri sabitleştirilmiş fırça desenlerinin SEM görüntüsü, b1,c1: NF ve b2,c2: bu NF’in 120 °C’de aşılama ve 40 nm Au NK sabitleştirilmiş fırça deseninin SEM görüntüsü.

3.1.5.2. Altaş Yüzeyinin Düşük Enerjili Moleküller ile Modifikasyonu

Uç fonksiyonlu polimerlerin NF’lerden lokalize olarak aşılamaıyla yüzey üzerinde desen oluşturulması yaklaşımındaki en önemli sınırlayıcı etken, uç fonksiyonlu polimerin ısıtma işlemi sırasında yayılması ve bunun sonucunda hem kimyasal aykırılık hem de çözünürlükte yaşanan kayıplardır. Bu bölümde bu sorunu çözmek amacıyla lif toplayıcısı olarak kullanılan silisyum altaşların yüzeyleri fluoroalkil silan (FAS) ile modifiye edilerek (Torun et al., 2019) düşük yüzey enerjili bir altaş yüzeyi elde edilmesi ve polimerin yayılmasının termodinamik açıdan engellenmesi amaçlanmıştır. UV-ozon ile yüzeyleri 15 dakika süresince temizlenen silisyum altaşlar buhar fazında FAS (Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-trichlorosilane) ile 10 saniye kaplanarak su ile temas açısı yaklaşık 110°’ye getirilmiştir. NFES voltaj parametreleri değiştirilerek farklı boyutlarda (400-100 nm çap) PEG liflerin yazımı yüzeyi hidrofobikleştirilmiş

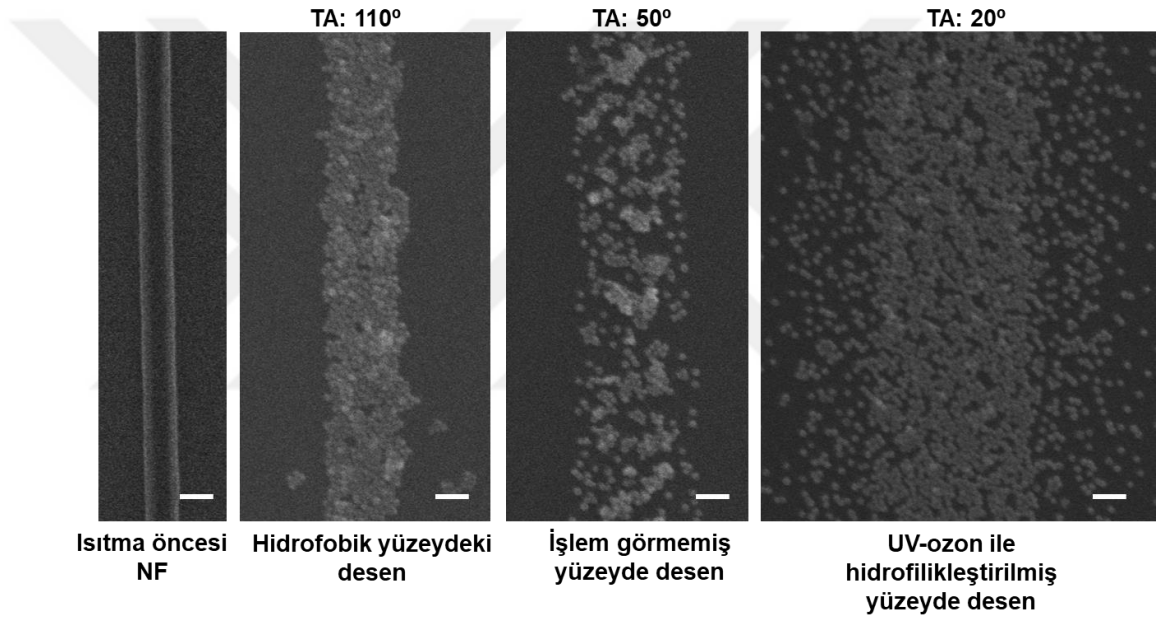
alttaşlar üzerine yapılmıştır. Uç fonksiyonlu polimerlerin lokalize olarak aşılınması için 120 °C, 150 °C ve 180 °C sıcaklıklarda ısıtma işlemi yapılmış ve sonra su ile fazla ve reaksiyona girmemiş polimerin yüzeyden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Oluşan fırça desenlerin üzerine 40 nm çapında Au nanopartikülleri sabitleştirilmiştir. UV-ozon muamelesi ile hidrofilikleştirilmiş, modifiye edilmemiş ve hidrofobik alttaşlar üzerinde NK sabitlenmesi sonrası fırça desenleri karşılaştırılmıştır (Şekil 3.46).



Şekil 3.46. Hidrofilik (UV-ozon ile modifiye edilmiş) ve hidrofobik (FAS ile modifiye edilmiş) alttaşlar üzerinde farklı sıcaklıklarda aşılınma ile elde edilen ve üzerine 40 nm Au NK'leri sabitleştirilen SEM görüntüleri.

Şekil 3.46'da gösterildiği üzere hidrofobik yüzeylerde üretilen desenlerde bütün ısıtma işlem sıcaklıklarında (180 °C, 150 °C ve 120 °C) desen sınırları dışında NK bağlanmasının çok sınırlı miktarda meydana geldiği ve desen sınırları içerisinde birim alana bağlanan partikül yoğunluğunun UV-ozon ile hidrofilikleştirilmiş silisyuma göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. FAS ile modifiye edilmiş yüzeylerin düşük enerjiye sahip olması, polimerin aşılınma sırasında yayılmasını termodinamik olarak tercih edilir olmaktan çıkartmış böylece, aşılınma kinetiğinden bağımsız olarak yayılma sınırlandırılmıştır. Yine hidrofobik bir arka plan içerisindeki PEG fırça desenleri üzerine sudan sabitleştirilen Au NK'lerinin, hidrofilik desenler üzerinde yoğunlaşma eğilimlerinin yüksek partikül bağlanma yoğunluğunun nedeni olduğu düşünülmektedir.

Yüzey modifikasyonunun etkisiyle ilgili yapılan başka bir çalışmada polimer fırça desenler UV-ozon ile işlem görmüş, işlem görmemiş ve florosilan ile modifiye edilmiş yüzeyler üzerinde aynı çapta lif ile desenler oluşturulmuştur. Şekil 3.47’de görüldüğü üzere 20° su temas açısına sahip UV-ozon ile muamele edilmiş yüzey üzerinde oluşturulan desenlerin işlem görmemiş ve hidrofobik işlem görmüş yüzeye göre çok daha fazla yayıldığı ve desen sınırların belirginliğinin olmadığı tespit edilmiştir. Desen boyutu ve sınır keskinliği olarak 110° temas açısına sahip hidrofobik yüzeyde en olumlu sonuçlar alınmasıyla birlikte görece birim alandaki sabitlenen partikül sayısının diğerlerine nazaran daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

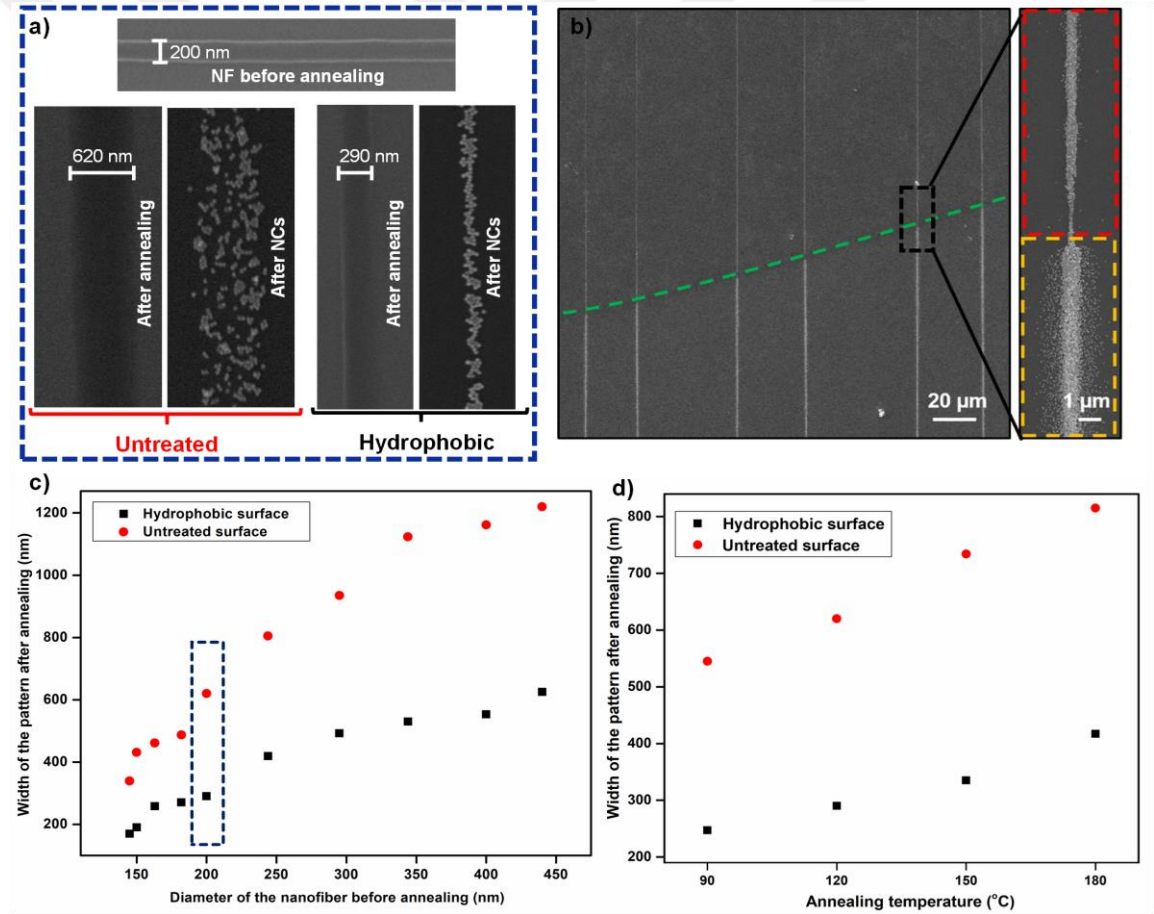


Şekil 3.47. NF’in ısıtma öncesi SEM görüntüsü, aynı NF’in ısıtma sonrası farklı temas açısı değerlerine sahip UV-ozon, FAS ile modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş silisyum alttaş üzerinde oluşturduğu 40 nm Au NK sabitlenmiş desenlerin SEM görüntüleri.

Yüzey modifikasyonun ısıtma işlem sırasında desen boyutlarına etkisi detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Bu amaçla yarısı hidrofobikleştirilen yarısı işlem görmemiş silisyum alttaş üzerine NFES parametreleri değiştirilerek aynı yüzey üzerinde her iki bölgeyle de temas kuran farklı çaplarda PEG lifleri desenlenmiştir. Böylece lif boyutuna göre ve yüzey özelliklerine göre desen morfolojisinin değişimi analiz edilmiş ve grafiğe dökülmüştür (Şekil 3.48). Örnek olarak 200 nm çapa sahip NF, 120 °C ısıtma işlemi ardından işlem görmemiş yüzeyde 620 nm eninde bir desen oluşturmaktayken, hidrofobik yüzey üzerinde bu değer 290 nm’ye kadar düşebilmektedir (Şekil 59a-bc). Orijinal boyutu 400 nm olan görece kalın üretilen lif ise hidrofilik yüzeyde 1180 nm

eninde bir desen oluşturmaktayken hidrofobik yüzey üzerinde bu değer 550 nm'ye kadar düşebilmektedir.

Şekil 3.48b'de yüzey modifikasyonunun desen çaplarında çok önemli olduğu görülebilmektedir. Aynı lif tarafından aynı yüzeyin hidrofilik bölgesinde oluşturulan desenler, hidrofobik bölgedeki desen boyutuna göre çok daha yüksek desen boyutuna ve belirsiz desen sınırına sahiptir. İşlem görmemiş yüzeyde ise desen sınırları hidrofilik yüzeye göre daha belirgin ve boyutları daha düşüktür. Diğer yandan hidrofobik yüzeyde Au NK bağlanma miktarı diğer yüzeylerden çok daha yüksek olup, desen genişlikleri de diğer yüzeylerden çok daha küçüktür (Şekil 3.48a).



Şekil 3.48. Yüzey modifikasyonunun desen morfolojisine etkisi. a) NF ve NF'den işlem görmemiş ve hidrofobikleştirilmiş yüzey üzerinde 120 $^{\circ}\text{C}$ 'de oluşturulmuş ve 40 nm Au NK'leri sabitleştirilmiş nanoşerit desenlerin SEM görüntüleri, b) Hidrofobik (yeşil sınır çizgisinin üstü) ve hidrofilik (yeşil sınır çizgisinin altı) tek yüzeyde oluşturulan nanoşerit desenlerin ve sınır bölgesindeki desenin SEM görüntüsü, c) 120 $^{\circ}\text{C}$ 'de oluşturulmuş nanoşerit desenlerin NF çapı ve yüzey çeşitine bağlı genişlik değişim grafiği, d) işlem sıcaklığına bağlı olarak 200 nm çaptaki NF'lerden oluşturulmuş nanoşerit desen boyutunun grafiği (Kiremitler et al., 2019).

NF yayılma oranları incelendiğinde hidrofobik yüzeylerde yayılma işlem görmemiş yüzeydekine kıyasla 2-3 kat daha az miktardadır (Şekil 3.48c-d).

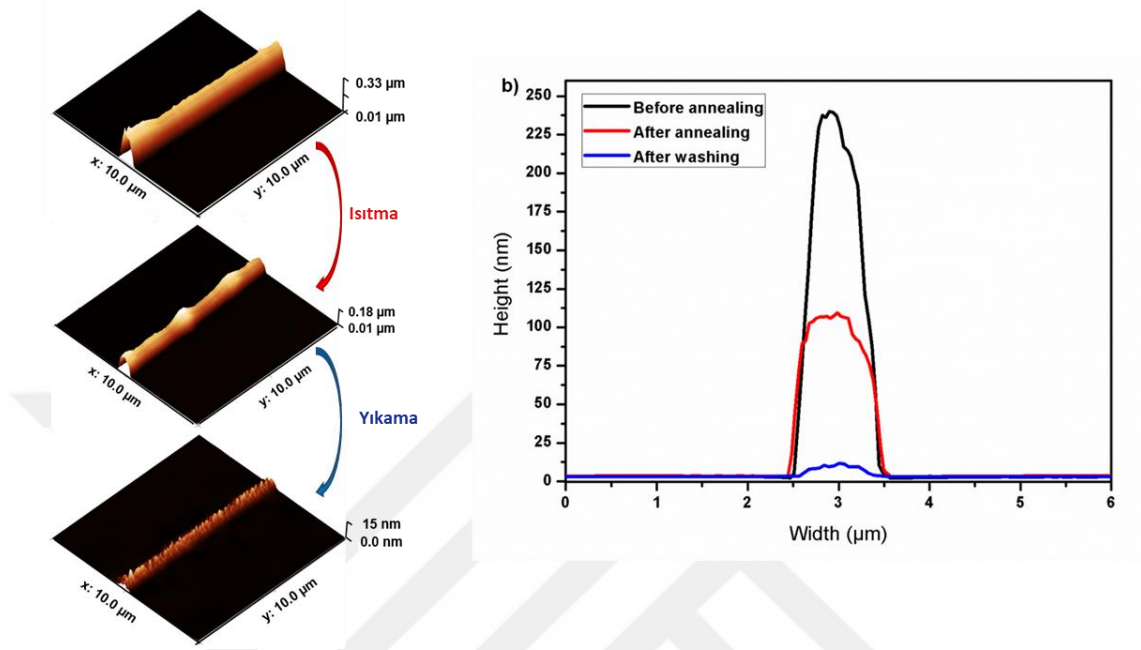
Hem desen çözünürlüğü hem desen sınırı keskinliği açısından hidrofilikleştirilmiş yüzeylerin kullanılmamasına karar verilmiştir. Ayrıca desendeki sınırlar keskin olmadığı için düzgün ölçülmesi karşılaştırma yapma açısından zor olduğu için yüzey enerjisinin farklı sıcaklıklarda etkisi modifiye edilmemiş ve hidrofobikleştirilmiş yüzeyler üzerinde çalışılmıştır. Tablo 3.10’da farklı sıcaklıklarda oluşturulan yüzeylerde elde edilen desen genişliklerinin istatistiksel analizi yapılmıştır.

Tablo 3.10. Farklı sıcaklıklarda işlem görmemiş ve hidrofobikleştirilmiş yüzeyler üzerinde oluşturulan kimyasal desenlerin orijinal nanolif boyutuna göre baskılama ve yayılma oranlarının istatistikleri

Sıcaklık (° C)	Yayılma oranı ($d_{\text{desen Si}} / d_{\text{NF}}$)	Yayılma oranı ($d_{\text{desen hidrofobik Si}} / d_{\text{NF}}$)	Baskılama Oranı ($d_{\text{desen Si}} / d_{\text{desen hidrofobik Si}}$)
90	$2,668 \pm 0,301$	$1,293 \pm 0,160$	$2,077 \pm 0,219$
120	$2,922 \pm 0,296$	$1,468 \pm 0,169$	$2,00 \pm 0,155$
150	$3,675 \pm 0,178$	$2,011 \pm 0,143$	$1,848 \pm 0,113$
180	$3,764 \pm 0,688$	$2,373 \pm 0,535$	$1,653 \pm 0,462$

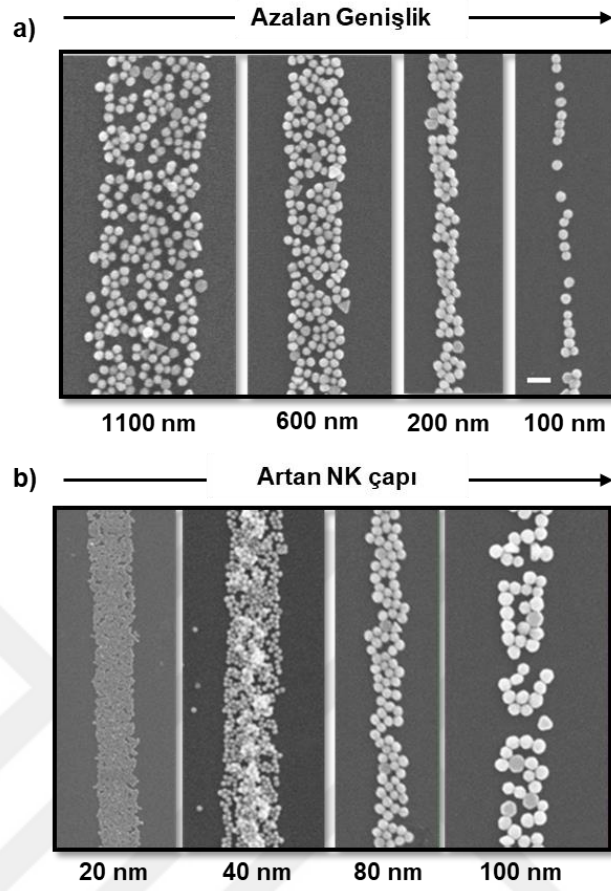
Tablo 3.10’da görüldüğü gibi hem hidrofobik hem de modifiye edilmemiş Si yüzeylerinde oluşturulan desen yayılımları incelendiğinde polimer fırça aşılama sıcaklığı arttıkça yayılma oranının arttığı görülmüştür. Fakat yayılma oranının hidrofobik yüzeylerde işlem görmemiş yüzeylerde göre sıcaklığa bağlı olarak 1,65 ila 2 kat arasında daha az yayıldığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık etkisi incelendiğinde baskılama oranı ile yayılma oranı arasındaki ilişkide 90 °C ila 120 °C arasında büyük bir fark gözlemlenemezken 120°C üzerindeki sıcaklıklarda her iki değer de arttığı gözlemlenmiştir. Önceki çalışmalarla tutarlı olarak bu çalışmada da hem yayılma oranı hem de partikül sabitlenme miktarı göze önüne alındığında 120°C’nin en uygun çalışma sıcaklığı olduğu bu analiz ile tekrar teyit edilmiştir. Bu konuda bir diğer önemli analiz sıcaklık arttıkça baskılama oranının azalması hakkındaki tespittir. Örnek olarak 180°C’de baskılama oranı 1,63 iken 90 °C’de bu değer 2 civarındadır. Bu bize sıcaklık arttıkça hidrofobikleştirmenin etkisinin azaldığı yayılma baskılanma mekaniğinin azaldığını göstermektedir. Şekil 3.49’da hidrofobikleştirilmiş yüzeyler üzerinde

oluşturulan kimyasal desenlerin ısıtma öncesi sonrası ve yıkama sonrası AFM analizi yapılmıştır.



Şekil 3.49. İşlem aşamalarına göre NF ve nanoşeritlerin AFM görüntüsü ve profil karşılaştırma grafiği.

Sonuç olarak alttaş yüzey enerjisinin modifikasyonu, düşük molekül ağırlığında polimer fırça katkılı çözeltilerden NF'ler elde edilmesi, üretilen NF'lerin boyutlarının ve ısıtma işlem sonucunda yayılımının kontrol edilebilmesi gibi yetenekler bu çalışmalar sonucunda elde edilmiştir. Bu durum direkt nanoliflitografisi yöntemi ile boyutları kontrol edilebilir desenlerin üretilmesinin yolunu açmıştır. Bu kısımdaki çalışmalarımızın sonucunda şekil 3.50'de görülebildiği gibi tek partikül genişliğinden mikron boyutuna kadar geniş bir genişlik aralığında kontrol edilebilir nano desenlerin üretimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.49a). Oluşturulan desen sınırları çok yüksek keskinliğe sahiptir ve ayrıca bu yöntemle sabitlenen Au NK'leri de oldukça yüksek miktarlarda desenler üzerine sabitlenebilmektedir. 100 nm gibi sabitleştirilmesinin çok zor olduğu çaptaki Au NK'ler dahi sunulan yöntem ile yüksek sabitleme miktarlarında nano desenler üzerinde sabitlenebilmiştir.



Şekil 3.50. Direkt nanoliflitografisi yöntemi ile üretilen yüksek desen çözünürlüğüne ve NK sabitlenme oranına sahip PEG fırça nanoşeritlerinin SEM görüntüleri. a) genişliği kontrol edilebilen 80 nm Au NK'leri sabitlenmiş nanoşerit formunda desenlerin, b) Yaklaşık ~400 nm genişlikte farklı boyutlarda Au NK'leri sabitlenmiş nanoşerit desenlerin SEM görüntüleri. Ölçü çubuğu 200 nm (Kiremitler et al., 2019).

3.2. İndirekt Nanoliflitografisi (ESPNL) ile Yüzeyler Üzerinde Yüksek Çözünürlükte Kimyasal Desenlerin Üretimi

Direkt nanolif litografisi yaklaşımımıza paralel olarak tez çalışması sırasında geliştirilen indirekt nanoliflitografisi veya literatürde elektrospin nanolitografi (ESPNL)(Kiremitler et al., 2017) ismini verdiğimiz bu nano desen üretim yönteminde homojen bir şekilde bir yüzey üzerine biriktirilmiş ince filmlerin desenlenmesi esas alınmaktadır. Bu çalışmada liflerden lokalize fırça oluşumu yerine, önceden homojen bir şekilde tüm yüzeye aşılınmış polimer ince film tabakasıyla prosese başlanmıştır. Bu ince film

tabakasının üzerine ise poli(metil metakrilat) (PMMA) ve PEO çözeltilerinden sırasıyla ES ve NFES ile nanolifler oluşturulmuştur.. Bu nanoliflerin uç fonksiyonlu polimerlerden oluşması gerekmeyip, sadece yüzeyde fiziksel bir maske işlevi bulunmaktadır. Takiben uygulanan oksijen plazma aşındırması sırasında nanoliflerin izdüşümünün dışındaki bölgelerde bulunan polimer fırçalar ortamdan uzaklaştırılmıştır. Polimerik lif maskeler, uygun çözücüde yıkanmış ve böylece lif izdüşümünde desenlenmiş polimer fırça desenleri elde edilmiştir.

3.2.1. Homojen Yüzeyler Üzerinde Polimer Fırçaların Oluşturulması

Tablo 3.11’de gösterilen farklı çözücü sistemleri ile hazırlanmış PEG ve P2VP çözeltilerinden, yüzeyleri UV-ozon ile temizlenmiş silisyum alttaşı üzerine polimer filmler döndürerek kaplama ile elde edilmiştir. Polimer ince film kaplanmış silisyum alttaşlar ısıtılıp yıkanmıştır. Fırçaların oluşup oluşmadıkları alttaş yüzeyi üzerindeki kalınlıkların elipsometre ile ölçülmesiyle ve yüzeyin su ile yaptıkları temas açıları belirlenerek kontrol edilmiştir. Son olarak alttaş üzerinde oluşan fırçaların işlevselliğinin belirlenmesi için yüzeye Au NK’ler ekilmiştir. Partiküllerin tutunma durumları ve tutunma miktarları ise yüzeylerin SEM ile incelenmesiyle kontrol edilmiştir. Polimer ince film kaplanmış silisyum alttaşlar, 180 °C sıcaklıktaki ısıtma tablasında 5 dakika süre ile ısıtılarak polimerlerin uç fonksiyonlu yapılarının alttaş üzerindeki silanol gruplarına bağlanması için hareketlendirilmesi sağlanmıştır. Isıtma işlemi eldivenli kabin içerisinde 0,1 ppm altındaki oksijen seviyesinde gerçekleşmiştir. Isıl işlem görmüş numuneler daha sonra PEG için kloroform, P2VP için DMF ile 3’er kez 3 dakika sonikasyon ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur. Böylece alttaş yüzeyine bağlanmamış kısımlar ortamdan uzaklaştırılarak sadece polimer fırça ihtiva eden ince filmler elde edilmiştir. Fırçaların yüzeyde oluşup oluşmadığı, elipsometre cihazı ile film kalınlıklarının yüzeyin 3 farklı noktasında ölçülmesiyle kontrol edilmiştir (Tablo 3.12).

Tablo 3.11. Döndürerek kaplanmış PEG ve P2VP çözeltileri ve kaplama parametreleri.

Numune Kodu	Çözücü (% hacim)	Polimer Molekül Ağ. (g/mol)	Konsantrasyon (% g/mL)	Kaplama çözelti hacmi (µl)	Kaplama hızı-süresi (rpm-s)
200PEG-DW3	Saf Su	200000	3	50	3000-30
200PEG-3DCM1DMF1	3DCM-1DMF	200000	1	50	3000-30
40P2VP-3DCM1DMF2	3DCM-1DMF	40000	2	50	3000-30
200P2VP-3DCM1DMF1	3DCM-1DMF	200000	1	50	3000-30

Tablo 3.12. PEG ve P2VP polimer fırçalarının elipsometre ile kalınlık ölçümleri.

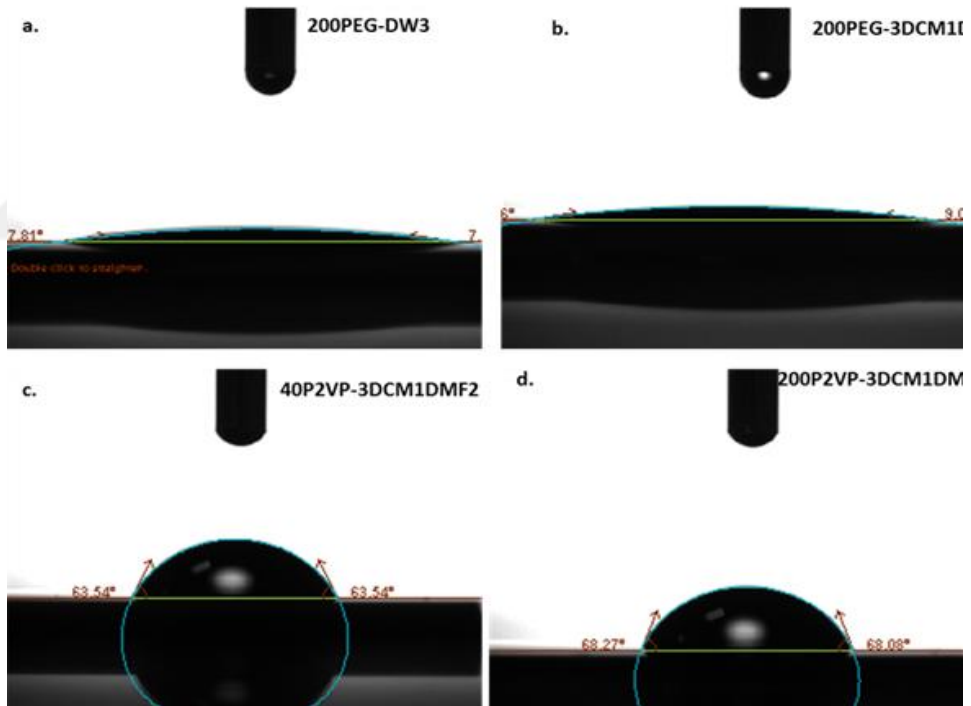
Numune Kodu	Farklı noktalardan alınan kalınlık ölçümleri (nm)			Ortalama Kalınlık (nm)
200PEG-DW3	13,2	12,5	12,3	12,6
200PEG-3DCM1DMF1	9,2	9,7	10,1	9,6
40P2VP-3DCM1DMF2	1,3	2,3	2,1	1,9
200P2VP-3DCM1DMF1	1,5	1,6	2,2	1,7

Tablo 3.12’de görüldüğü üzere farklı çözelti sistemlerinde hazırlanmış polimer fırçaların kalınlıklarına bakıldığında her iki çözelti sisteminde hazırlanan (200PEG-DW3, 200PEG-3DCM1DMF1) PEG fırçalarının olduğu görülmektedir. Her iki numunenin kalınlıkları incelendiğinde yaklaşık 13 ve 10 nm’lik değerlerin elde edilmesi yüzeyde fırça varlığına işaretir. Diğer yandan P2VP numuneleri incelendiğinde, elde edilen kalınlık sonuçları 1-2 nm arasında olup, yüzeyde sadece çok düşük bir aşılama yoğunluğunda fırça olabileceğine işaret etmektedir. Oluşturulan fırçaların su ile olan temas açıları goniometre cihazı ile analiz edilmiştir. Alttaş üzerinde 3 farklı noktaya damlatılan yaklaşık 3 µL hacminde saf su damlalarının alttaş ile yaptığı temas açıları

belirlenmiş ve su-alttaş ıslatma davranışının optik görüntüleri alınmıştır (Tablo 3.13, Şekil 3.51).

Tablo 3.13. PEG ve P2VP polimer fırçalarının elipsometre ile kalınlık ölçümleri.

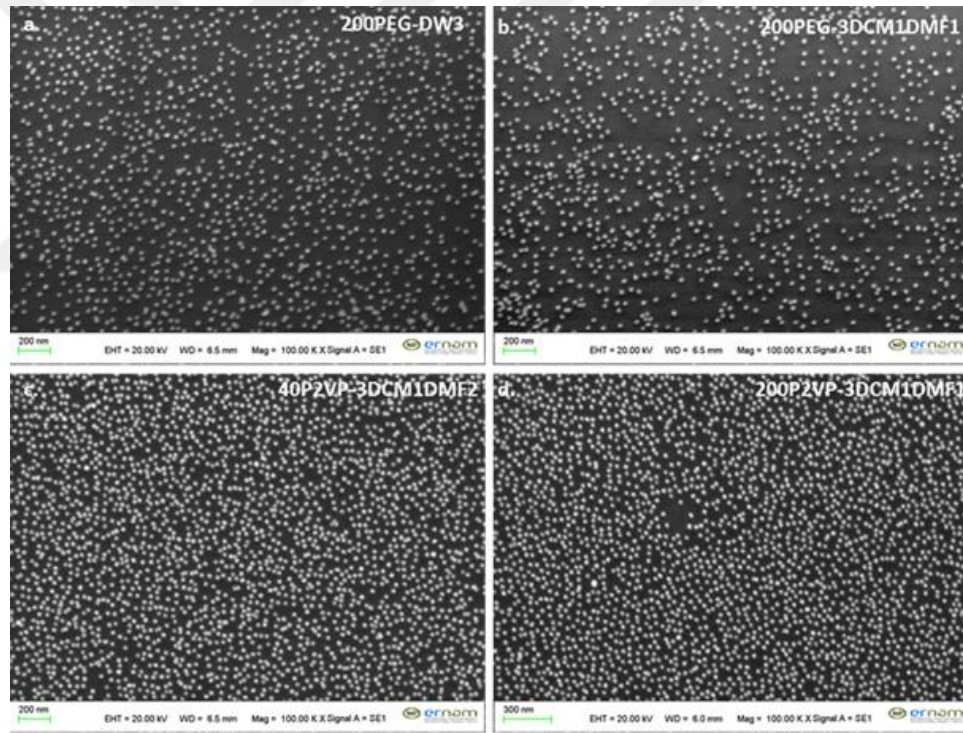
Numune Kodu	Min. Temas Açısı (°)	Max. Temas Açısı (°)	Ortalama. Temas Açısı (°)
200PEG-DW3	7,4	9,6	8,5
200PEG-3DCM1DMF1	9,1	10,0	9,5
40P2VP-3DCM1DMF2	63,2	64,0	63,7
200P2VP-3DCM1DMF1	67,8	68,6	68,2



Şekil 3.51. Farklı çözelti sistemlerinden döndürerek kaplama ile üretilmiş homojen PEG ve P2VP fırçaların temas açısı görüntüleri. a: 200PEG-DW3, b: 200PEG-3DCM1DMF1 c: 40P2VP-3DCM1DMF2, d: 200P2VP-3DCM1DMF1 numunelerinin su ile yaptığı temas açılarının optik görüntüleri.

Şekil 3.51 ve Tablo 3.13’de gösterildiği üzere temas açıları sonuçlarına bakıldığında yüzeye bağlanan PEG fırçaların hidrofilik bir karakter sergilediği görülmüştür. İki farklı çözelti sisteminde de temas açıları birbirine yakın olup, çözücü farklılığının temas açısı

üzerinde etkisi olmadığı düşünülmektedir. P2VP sistemlerine bakılacak olursa daha hidrofobik bir karakter sergilediğini görmekteyiz. Elde edilen açılar, literatürde (Burkert et al., 2009; Yılmaz et al., 2016) P2VP fırçalar ile elde edilen sonuçlar ile uyumlu olması, yüzeyde kalınlığı düşük olmakla birlikte P2VP moleküllerinin bulunduğunu göstermektedir. Fırça kaplı alttaş yüzeyleri üzerine 100 μ L hacminde 20 nm ϕ ındaki sitrat ile stabilize edilmiş ticari altın nanopartikül solüsyonları yüzeyi tamamıyla kaplayacak şekilde damlatılmıştır. Daha sonra 1 saat beklendikten sonra, alttaşlar ultrasonik banyoda saf su ile 2 dakika boyunca yıkanarak fırçalara bağlanmayan, yüzeye mekanik olarak zayıf bir şekilde tutunan partiküllerin ortamdan uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra yüzeyler azot gazı ile kurutulmuş ve Şekil 3.52’de görüldüğü gibi yüzeylerin SEM görüntüleri alınmıştır.



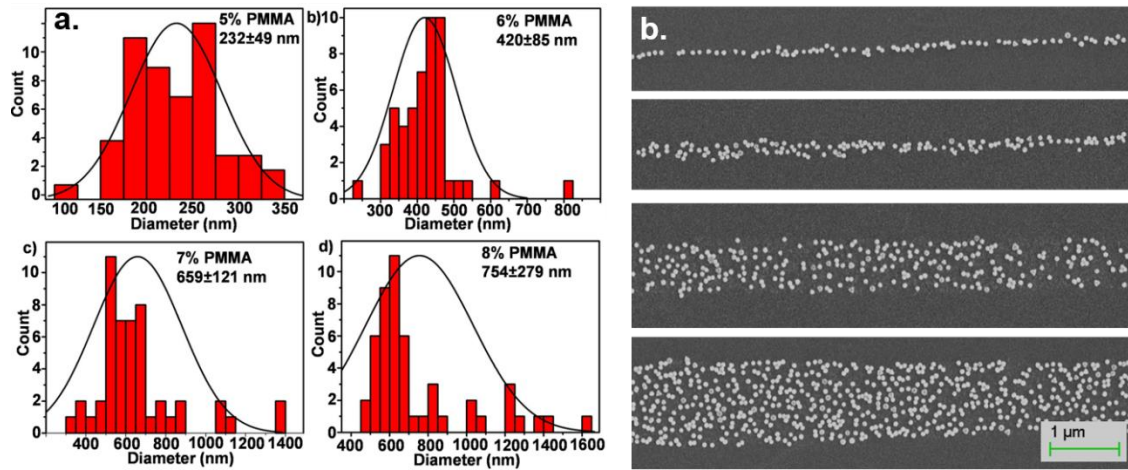
Şekil 3.52. Farklı çözelti sistemlerinde döndürerek kaplanmış homojen PEG ve P2VP fırçaların temas açısı görüntüleri. a: 200PEG-DW3, b: 200PEG-3DCM1DMF1 c: 40P2VP-3DCM1DMF2, d: 200P2VP-3DCM1DMF1 numunelerinin su ile yaptığı temas açılarının optik görüntüleri.

Şekil 3.52’deki SEM görüntülerinden anlaşılabileceği gibi farklı çözücü sisteminde (DW, 3DCM1DMF) üretilmiş PEG 200K ile farklı molekül ağırlıklarında üretilmiş (40K, 200K) P2VP fırçaları üzerine sabitleştirilen 20 nm ϕ ındaki altın

nanopartiküllerin yüksek bir yoğunlukta fırçalar üzerine bağlandığı görülmüştür. Burada ilginç olan husus düşük bir kalınlığa sahip olmasına karşın P2VP kaplamalarında da yüksek miktarda nanopartikül bağlandığının görülmesidir. Hidroksil uca sahip olmayan P2VP'nin silisyum yüzeyine bağlanmasını elektrostatik bir etkileşim ile olduğu düşünülmektedir.

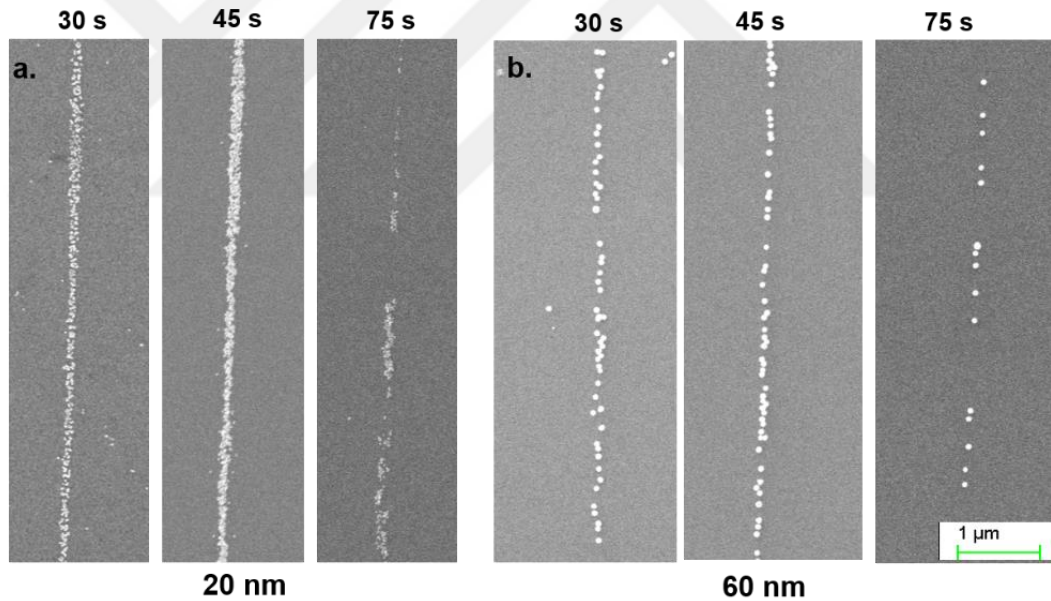
3.2.2. Nanoşerit Formunda Kimyasal Desenlerin Üretilmesi ve Kontrolü

ESPNL ile farklı boyutlarda ve yüksek kalitede nano boyutta desenlerin üretimi mümkündür. Desen genişliğinin kontrolü farklı boyutlarda NF'ler üretilerek sağlanabilmektedir. Şekil 3.53'de gösterildiği gibi farklı boyutlardaki NF'lerin eldesi PMMA konsantrasyonunun %5 - %8 arasında ayarlanmasıyla sağlanmıştır. Buna göre polimer konsantrasyona göre ortalama 230 nm ile 745 nm arasındaki çaplarda NF'ler üretilmiştir. Bu farklı boyuttaki NF'lerin izdüşümlerinde farklı boyutlardaki polimer fırçaların desenlenmesi ise Şekil 3.53b'de gösterildiği gibi desenler üzerine sabitlenmiş Au NK'leri ile gösterilmiştir. 50 nm ile 500 nm arasındaki genişlikte elde edilebilen PEG fırça desenler üzerine birim genişlik başına farklı sayılarda Au NK'leri sabitlenebilmiştir.



Şekil 3.53. Polimer konsantrasyonu-desen ilişkisi. a: farklı PMMA konsantrasyonlarındaki NF'lerin çap dağılım analiz grafikleri. a: sırasıyla %5, %6, %7 ve %8 polimer konsantrasyonlarında üretilen liflerin çap dağılım grafiği, b: farklı boyutlarda üretilmiş PEG fırça desenleri üzerine sabitlenmiş 60 nm çapa sahip altın nanopartiküllerin SEM görüntüleri (yukarıdan aşağı %5, %6, %7 ve %8 konsantrasyonlarda ES edilmiş (Kiremitler et al., 2017)).

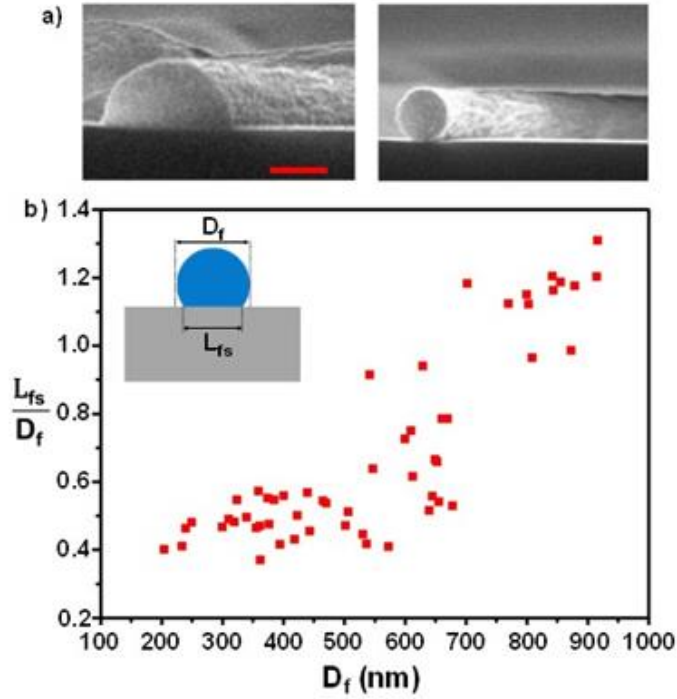
Proses üzerinde bir diğer önemli parametre ise aşındırma süresi olduğundan dolayı uygulanan farklı aşındırma sürelerinde fırça desenlerin nasıl etkilendiği hakkında başka bir çalışma daha yapılmıştır. Buna göre 15 s, 30 s, 45 s, ve 75 s sürelerinde oksijen plazması ile aşındırılmış desenler üretilmiş ve desenlerin kontrolü farklı boyutlardaki Au NK'lerin sabitleştirilmesi ile oluşturulan kontrastın görüntülenmesi ile sağlanmıştır. Şekil 3.54'de gösterildiği gibi 15-30 s gibi düşük aşındırma sürelerinde aşındırma miktarı, lifler tarafından korunmamış PEG fırçalarını tamamen yüzeyden uzaklaştırmada yetersiz kalmış, sonuç olarak desenlerin dışındaki bölgelerde de altın partiküllerinin sabitlendiği görülmüştür. 75 s gibi uzun aşındırma süresinde ise lif izdüşümündeki partiküllerin süreksizliği görülmüştür. Bunun nedeni uzun aşındırma sürelerinde PMMA NF maskelerinin de aşındığı ve sonuç olarak NF altındaki kısımlarda da aşınma meydana gelmesidir.



Şekil 3.54. Aşındırma süresine bağlı olarak oluşturulmuş PEG fırçalar üzerinde sabitleştirilmiş 20 nm (a) ve 60 nm (b) çapında altın nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.

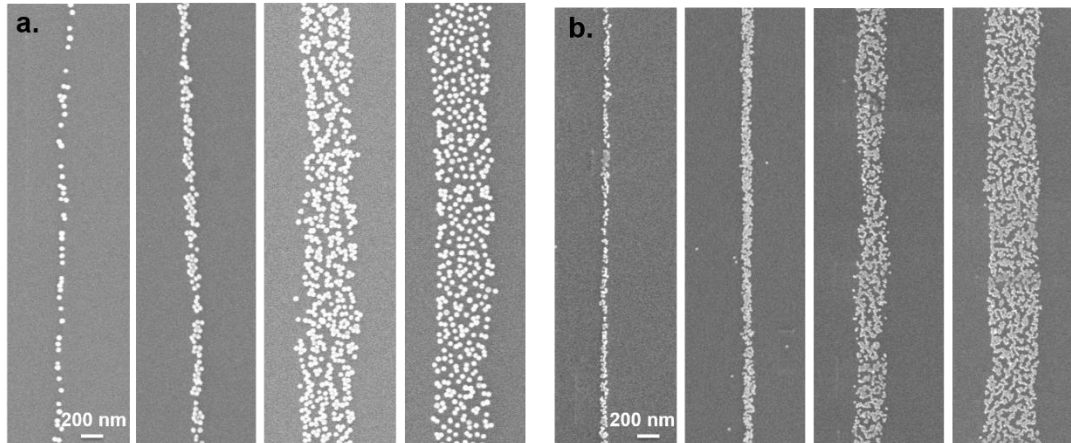
ESPNL hakkında bir diğer önemli çalışma ise NF-alttaş etkileşiminin desen boyutunu nasıl etkilediği üzerine olmuştur. NF boyutu arttıkça NF'nin alttaş üzerine oturduğu uzunluk (L_f) ile NF'nin kendi çapı (D_f) arasındaki oran değişmektedir. NF çapı ve dolayısıyla hacmi arttıkça NF'nin yüzey üzerinde temas ettiği alan genişlemektedir. Düşük NF boyutlarında ise NF kendi çapından daha düşük bir alana yerleşmekte ve sonuç olarak NF çapından daha küçük genişlikteki desenlerin üretilmesini mümkün

kılmaktadır. Bu ilişki farklı boyuttaki NF'lerin kesit görüntüleri işlenerek Şekil 3.55'de grafiksel olarak elde edilmiştir.

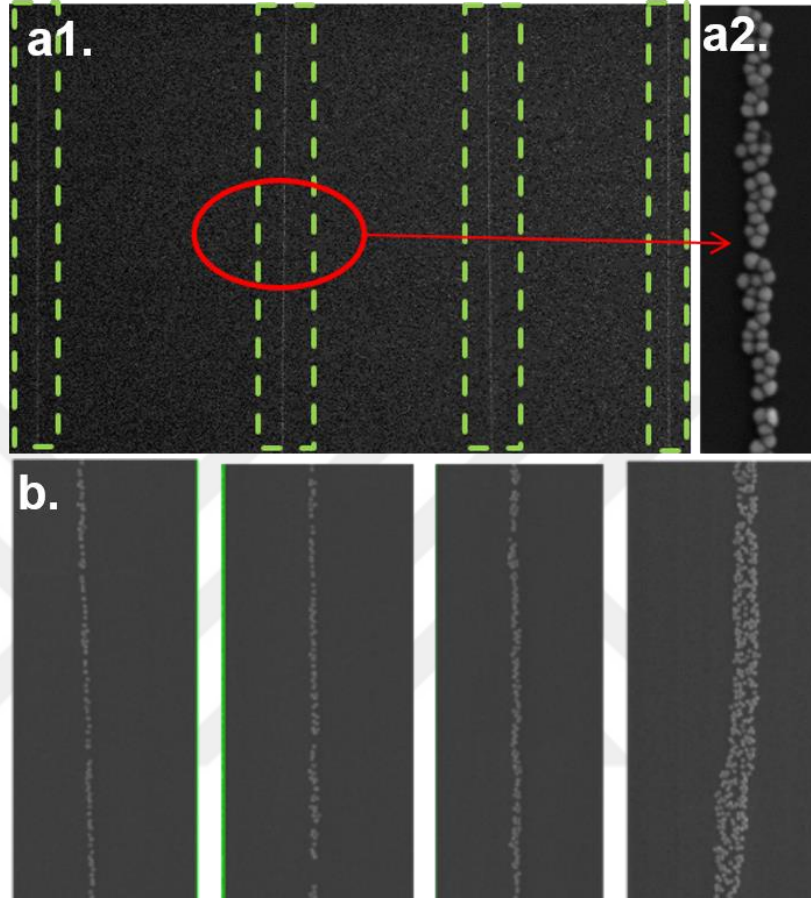


Şekil 3.55. Nanolif alttaş etkileşimini gösteren grafik. a: farklı boyutlardaki PMMA NF kesitlerinin SEM görüntüleri (ölçek çubuğu 500 nm), b: NF çapının NF-yüzey etkileşimine olan etkisi (Kiremitler et al., 2017).

Geliştirilen yöntem ile farklı genişliklerde PEG fırça desenleri elde edilebilmekte ve farklı boyutlardaki metalik nanokristaller yüzey üzerinde diziler halinde düzenlenebilmektedir (Şekil 3.56). Şekil 3.57'de görüldüğü üzere NFES yöntemi ile yüksek hassasiyetle hizalanmış, genişlikleri 100 nm'den küçük fırça desenleri de bu yaklaşım ile üretilebilmiştir.

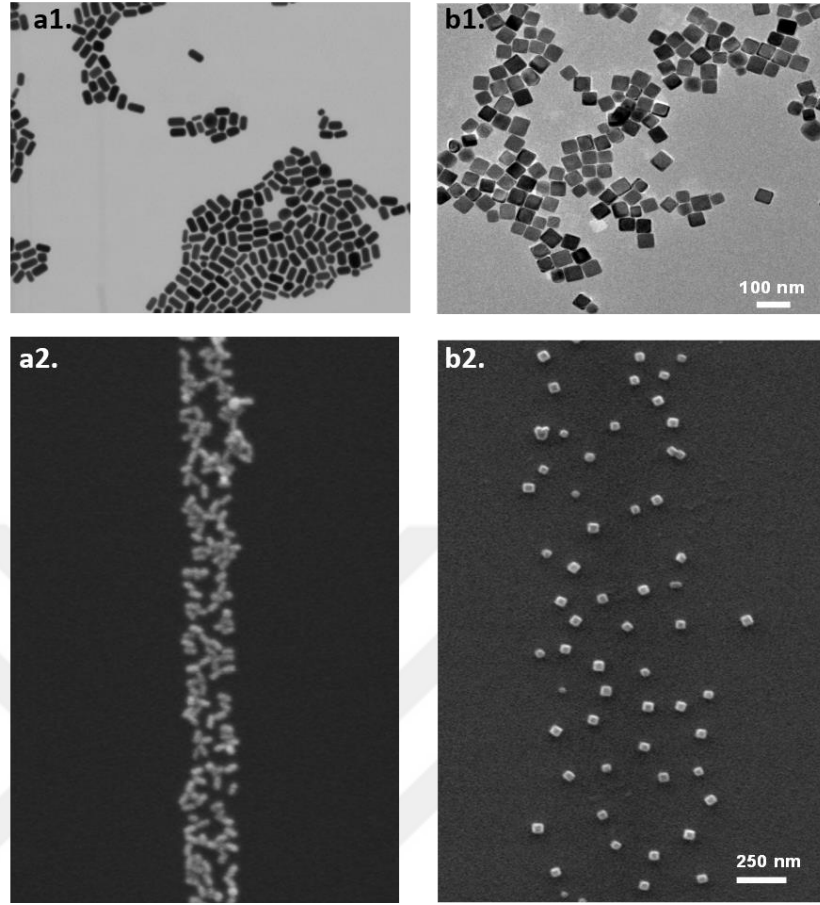


Şekil 3.56. Farklı boyutlarda Au NK'lerinin farklı boyutlarda PEG fırça desenleri üzerinde düzenlenmesi a: 40 nm, b) 20 nm çapında Au NK'leri sabitlenmiş desenlerin SEM görüntüleri



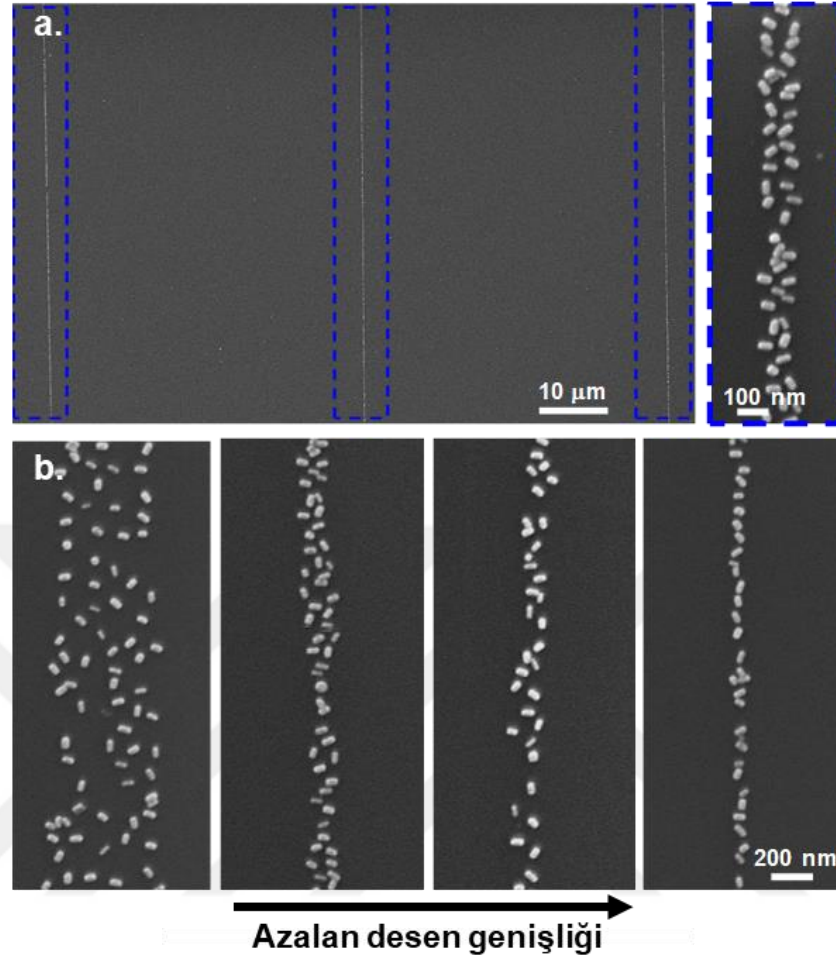
Şekil 3.57. ESPNL yönteminde NFES ile üretilmiş PEG fırça desenlerinin altın nanopartikülleri sabitleştirildikten sonraki SEM görüntüleri. a1: 100 μm aralıklarda desenlenmiş çizgisel desenler, a2: tek bir desenin yakınlaştırılmış hali; b: farklı genişliklerdeki desenlerin SEM görüntüleri.

ESPNL yönteminde farklı kimyadaki ince filmlerin desenlenmesi ve de farklı kimyada ve şekildeki nanokristaller sabitlenmiş nano desenlerin üretimi de başarıyla gerçekleştirilmiştir. Örnek olarak Şekil 3.58'de gösterildiği gibi PEG nanoşeritleri üzerine altın nanoçubuklar ve P2VP nanoşerit desenleri üzerine sentezlenmiş gümüş küpler başarılı bir şekilde sabitlenmiştir. Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2)'den ortak çalışmalar yürüttüğümüz Prof. Victor F. Puntes ve grubu (Karabel Ocal et al., 2018; Kiremitler et al., 2017) çalışmada kullanılan kolloid Au nanoçubukları ve Ag nanoküreleri sentezlemiştir ve bu NK'ler onlar aracılığı ile temin edilmiştir.



Şekil 3.58. Farklı nanokristaller sabitlenmiş farklı kimyadaki ESPNL ile üretilmiş desenlerin TEM-SEM görüntüleri. a1: sentezlenmiş altın nanorodlarının TEM görüntüsü, a2: altın nanoçubuk sabitlenmiş PEG nanoşeritinin SEM görüntüsü; b1: sentezlenmiş gümüş nanoküplerin TEM görüntüsü, b2: gümüş nanoküp sabitlenmiş P2VP nanoşeritinin SEM görüntüsü (Kiremitler et al., 2017).

Üretilen desenler daha önceki çalışmalarda gösterildiği gibi ESPNL parametrelerinin kontrolü ile istenilen genişliklerde yüksek desen keskinliklerinde üretilebilmiştir (Şekil 3.59). Au nanoçubuk ve Ag nanoküp NK'lerinin NFES ile üretilen desenler üzerine sabitlenmesi ticari olarak temin edilen küresel Au NK'lerinden farklı olarak 3 saat süresince yüzeyde bekletilerek gerçekleştirilmiştir.

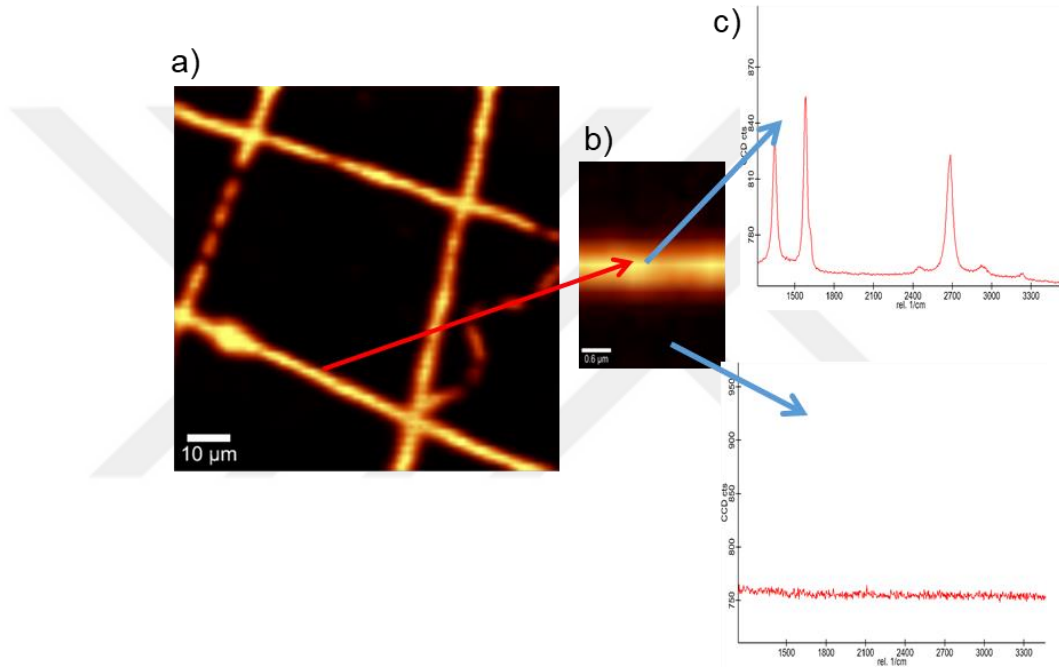


Şekil 3.59. NFES ile hizalanan ESPNL yöntemi ile oluşturulmuş Au nanoçubukları sabitlenmiş PEG nanoşeritlerinin SEM görüntüleri; a: 50 μm aralıklarla NFES ile üretilmiş Au nanoçubukları dizileri ve yüksek büyütmede görüntüsü, b: NFES parametrelerine göre kalından inceye üretilmiş Au nanoçubuk dizilerinin görüntüsü (Karabel Ocal et al., 2018).

3.2.3. İndirekt Nanoliflitografisi ile Farklı Kimyada Nano Desenlerin Oluşturulması

Daha önceki çalışmalarda indirekt nanoliflitografisi yöntemi ile homojen polimer fırça ince filmlerinin NF maskeler kullanılarak aşındırılmasıyla nanoşerit üretimi hakkındaki sonuçlara yer verilmiştir. Bu çalışmada ise indirekt nanolif litografi yöntemi ile polimer fırçalar dışında farklı homojen ince filmlerden oluşturulan nanoşerit formunde desenler ile ilgili çalışmalar yer almaktadır. Bu hususta öncelikle ES ile üretilmiş PMMA maskeleri kullanarak homojen grafen ince filmlerinden başarılı bir şekilde grafen nanoşeritlerinin üretilmesi gösterilmiştir. Silisyum alttaş üzerine yüksek sıcaklık CVD

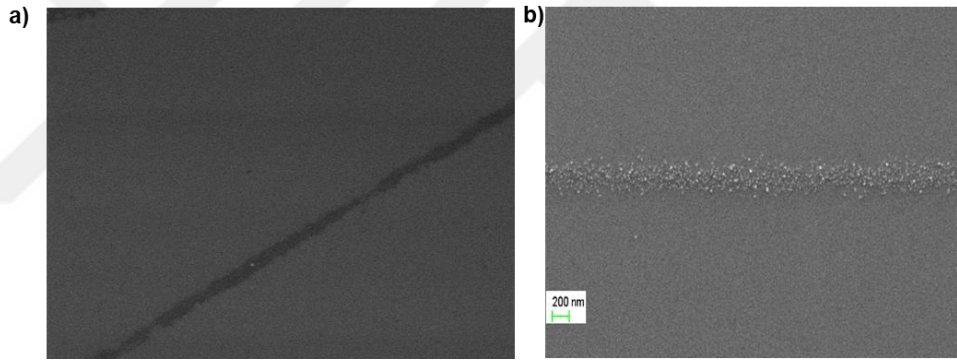
yöntemi ile üretilmiş tek tabaka grafen ince filmleri üzerine %7 kütlecek konsantrasyonda PMMA-DMF çözeltilerinin ES'si ile elde edilmiş PMMA NF'leri maske olarak biriktirilmiştir. Daha sonra NF'lerin koruduğu alan dışında kalan grafen yapısı oksijen plazmasına 5 dk süresince maruz bırakılarak yüzeyden kaldırılmıştır. Sonrasında PMMA maskeleri DMF ile ortamdan uzaklaştırılmış ve geride PMMA maskelerinin izdüşümünde elde edilmiş grafen nanoşeritleri elde edilmiştir. Elde edilen grafen nanoşeritlerinin Raman karakterizasyonu yapılmıştır (Şekil 3.69)



Şekil 3.60. İndirekt nanolif litografisi ile üretilen grafen nanoşeritlerinin Raman görüntüsü ve Raman analizi, a) grafen nanoşeritlerinden alınan Raman görüntüsü, b) grafen nanoşeritinin yakınlaştırılmış Raman görüntüsü, c) grafen nanoşeritinin üzerinden alınan ve dışından alınan bölgelerdeki Raman spektrumlarının karşılaştırılması.

Şekil 3.60'da görüldüğü gibi grafen nanoşeritleri indirekt nanolif litografisi yöntemi ile başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. Grafen nanoşeritlerinin üzerinden alınan spektrada grafene ait pikler oldukça açık olup, grafen nanoşeriti dışında alınan bölgeden herhangi bir sinyal alınmaması grafenin plazma aşındırma işlemi sırasında PMMA NF'leri tarafından tamamen korunduğu, PMMA NF maskelerinin koruduğu alan dışındaki bölgelerde ise grafen yapılarının oksijen plazması ile tamamıyla yüzeyden uzaklaştırıldığını göstermektedir. Böylece yüksek çözünürlükte grafen nanoşeritleri üretilenmiştir.

Yöntemin farklı malzemelerde kullanılması odağında potansiyelinin gösterilmesi amacı ile yapılan bir diğer çalışmada ise polidopamin nanoşeritleri başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen polidopamin nanoşeritleri üzerinde Ag NK'leri polidopaminin yerinde sentezleme özelliği ile polidopamin nanoşeritleri üzerinde herhangi bir indirgeyici kullanılmadan AgNO_3 tuzundan doğrudan sentezlenmiştir. Bu süreçte öncelikle dopamin silisyum yüzeyde 1 gün süre ile bekletilerek polimerize edilmiş ardından maske görevi görececek PMMA NF'leri yüzeydeki polidopamin homojen ince filmi üzerinde ES edilmiştir. Ardından 10 dakika boyunca yüzey oksijen plazmasına maruz bırakılarak maskelerin korumadığı alanlardaki polidopamin yapıları ortamdan uzaklaştırılmıştır. Elde edilen nihai yapı üzerine AgNO_3 tuzu çözeltisi damlatılmış ve 1 gün süre ile bekletilmiştir. Polidopaminin indirgeyici özelliği sayesinde Ag NK'leri seçici olarak polidopamin nanoşeritleri üzerinde yerinde sentezlenmiştir (Şekil 3.61).



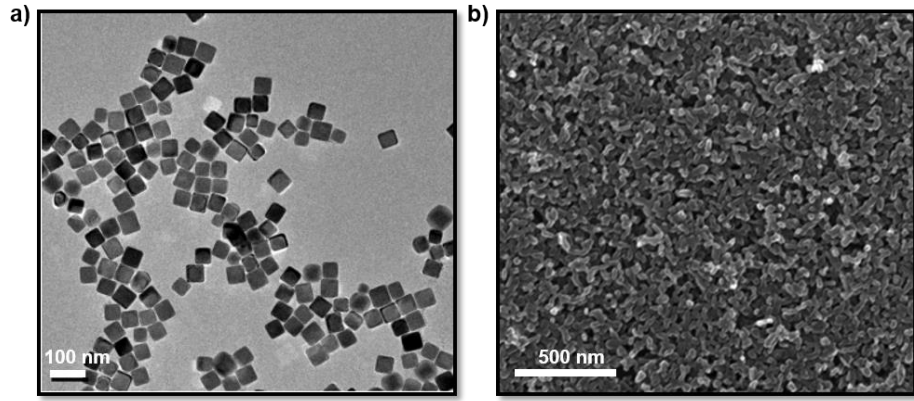
Şekil 3.61. İndirekt nanolif litografisi ile üretilen polidopamin desenlerinin üretimi a) polidopamin deseninin SEM görüntüsü, b) polidopamin deseni üzerinde seçici olarak gümüş indirgenmesi ile oluşmuş desenin SEM görüntüsü.

3.3. Direkt ve İndirekt Nanoliflitografisi Yöntemleriyle Üretilen Nano Desenlerin Potansiyel Uygulamaları

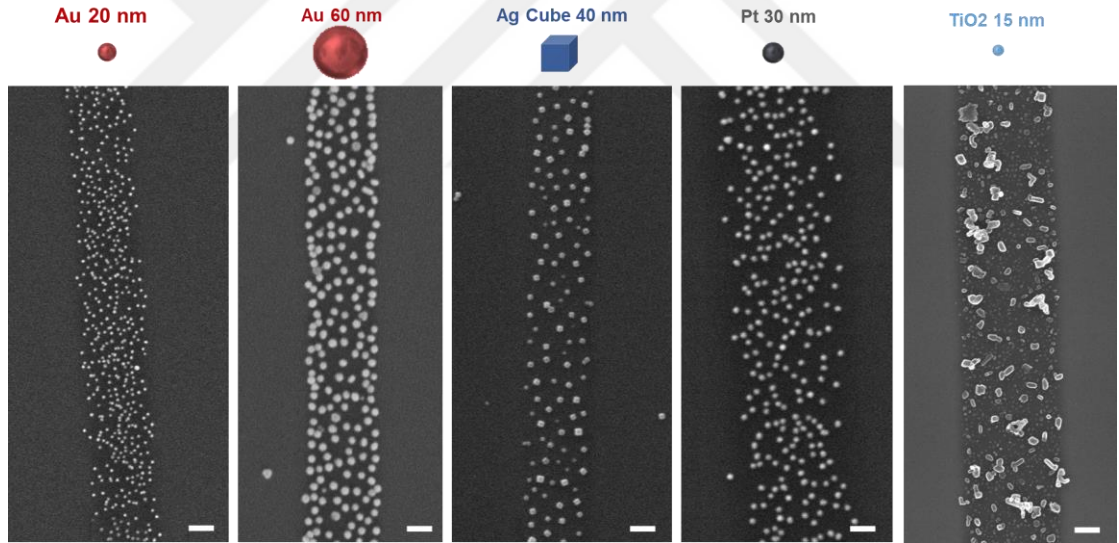
Tez çalışmalarında bu bölüme kadar geliştirilen ve başarıyla uygulanan direkt ve indirekt nanoliflitografisi ile üretilmiş desenlerin bu bölümde farklı kimyasal yapıda, yüzeyler üzerinde çoklu kimyasal desenlerin üretilmesi; plazmonik metal NK'lerden oluşan desenlerin SERS uygulamalarında kullanılması; üretilen desenlerin iletken hatlar olarak kullanılması gibi uygulamalarda potansiyel uygulama örnekleri gösterilmiştir.

3.3.1. Nano Desenlerin Farklı Kimyada Nanokristaller İçin Şablon Olarak Kullanımı

Tez çalışmalarının bundan önceki bölümlerinde oluşturulan kimyasal nano desenlerin gösterimi için bu desenler üzerine ticari Au NK'leri sabitlenilmiştir. Bu bölümde öne sürülen yöntemlerle üretilmiş kimyasal desenlerin plazmonik, katalitik, optoelektronik uygulamalarda kullanım potansiyellerinin gösterilmesi için oluşturulan nano desenler üzerinde farklı özellikteki NK'ler sabitlenmiştir. Daha önceden PEG fırçaları ile oluşturulmuş desenler her ne kadar yüksek sitrat ile stabilize edilmiş Au NK'leri için çok uygun etkileşim şablonları olarak kullanılmış olsa da sitrat ile stabilize edilmiş Au NK'leri dışında farklı özellikte ve kimyada NK'lerin de oluşturulan nano desenlerde seçici olarak yüksek verimlilikte sabitlenmesi pek çok farklı uygulama açısından önem taşımaktadır. Bu sebepten ötürü ve sunulan yöntemin kapasitesinin gösterilmesi adına bu çalışmada PEG fırçaları yerine farklı kompozisyondaki NK'ler ile kuvvetli etkileşime girdiği bilinen P2VP fırçalarından oluşan desenler kullanılmış, bu desenler üzerine metalik, metal-oksit, yarı iletken NK'ler başarıyla sabitlenmiştir. Hidroksil uçla sonlandırılmış P2VP polimeri PEO ve PEG'de olduğu gibi silisyum yüzeylerine kuvvetli bağlarla aşılabilen ve pridin grubundaki azottaki eşlenmemiş elektronların sayesinde kuvvetli elektrostatik kuvvetlerle NK'leri de bağlayabilmektedir (Malynych, Luzinov, & Chumanov, 2002; Tokareva et al., 2004; Torun et al., 2018; Yilmaz et al., 2016). Buradan hareketle çok geniş çeşitlilikte kimyaya ve şekli sahip NK'ler P2VP nano desenleri üzerine yüksek konsantrasyonlarda sabitlenerek öne sürülen yöntemin pek çok farklı uygulamada kullanılması adına büyük önem taşıdığı gösterilmiştir (Şekil 3.63). Ayrıca ticari NK'ler dışında P2VP nano desenleri üzerine istenilen özellikte sentezlenmiş NK'lerin de sabitlenebileceğinin (Şekil 3.62-63) gösterilmesi de üretilen nano desenlerin kullanımı adına oldukça kritik değerdedir.



Şekil 3.62. Üretilen desenlere sabitlenen farklı NK'ler. a) Ag nanoküplerinin TEM görüntüsü b) TiO_2 nanokristallerinin SEM/FIB görüntüsü (Kiremitler et al., 2019).



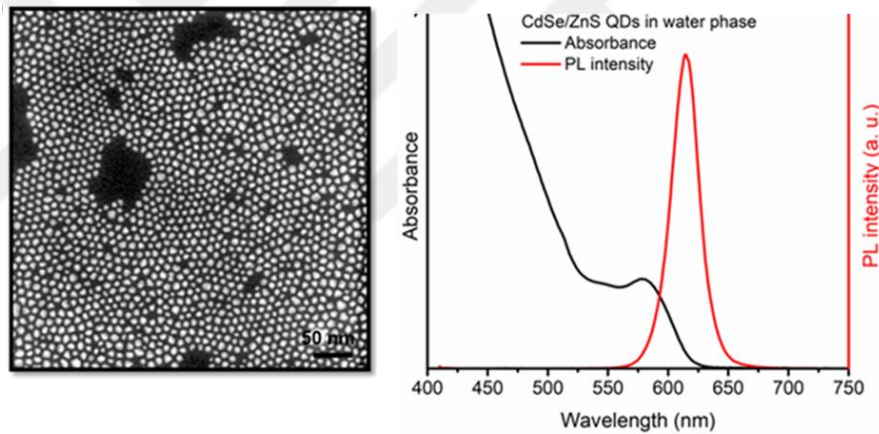
Şekil 3.63. Üretilen nano desenlerin farklı boyutta ve kimyada NK'ler etkileşim potansiyelini gösteren SEM grafikleri (Kiremitler et al., 2019).

Şekil 3.63'de sunulan üretim yöntemi ile farklı boyutlarda, şekillerde ve kimyada dolayısıyla farklı fonksiyonel özelliklerde Au, Ag, Pt ve TiO_2 NK'lerinden oluşan nano desenlerin üretimi gösterilmiştir.

Üretilen desenler ayıca yarıiletken NK'lerin sabitlenmesi için de kullanılabilir. CdSe/CdZnS kuantum nano plateler ile CdSe/ZnS kuantum noktalarının sentezi ve ligand değiştirme yöntemi ile su fazına geçirilmesi Abdullah Gül Üniversitesi Elektrik

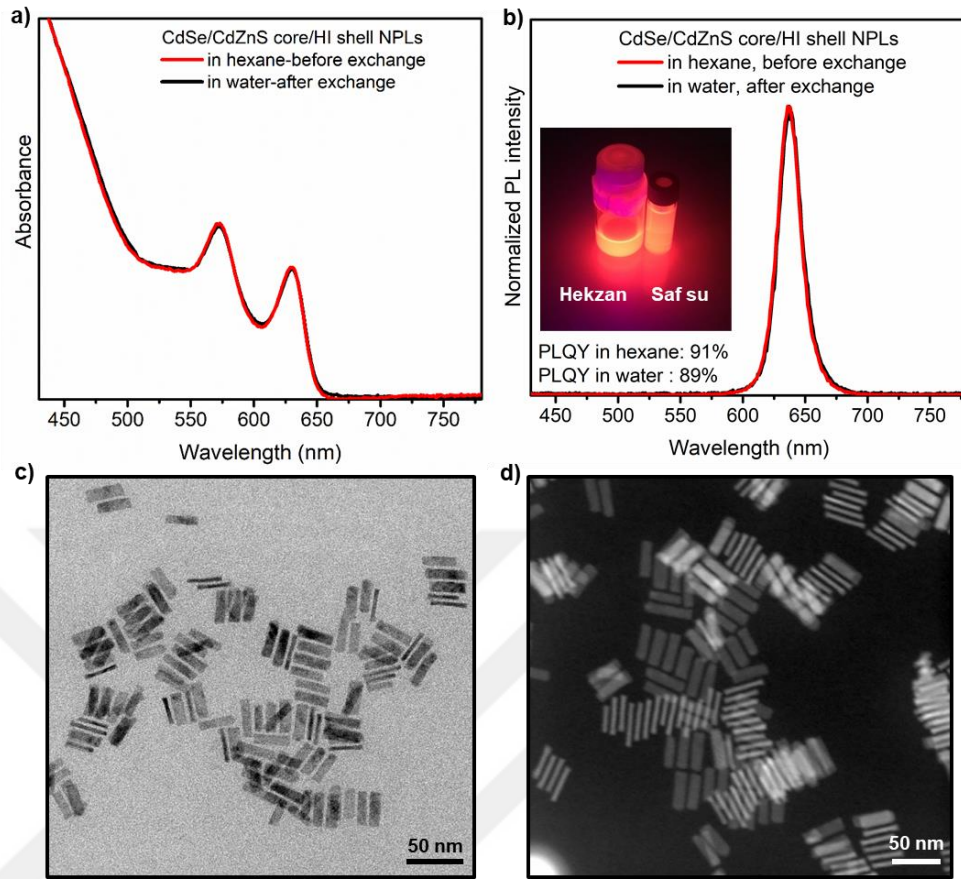
Elektronik Mühendisliği Bölümü ve Bilkent UNAM'da gerçekleştirilerek temin edilmiştir. Elde edilen kuantum noktacıkların morfolojik analizi geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FIB SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sentezlenen kuantum nano yapıların fotoluminesans ve absorptans özellikleri karakterize edilmiştir. Daha sonra sentezlenen küre şeklinde, rod şeklinde ve kare plaka şeklindeki kuantum noktacıklar daha önceki çalışmalarımızda oluşturduğumu P2VP nanoşeritleri üzerinde 2 saat süresince damlatılarak bekletilmiş ve daha sonra saf su ile yıkanarak nanoşeritler üzerinde sabitlenmesi sağlanmıştır.

Şekil 3.64'de su fazında sentezlenmiş CdSe/ZnS kuantum noktacıkların TEM görüntüsü ve fotoluminesans-absorptans grafiği gösterilmiştir. Oluşturulan kuantum noktacıkların çapı yaklaşık 6 nm olup 625 nm pik dalgaboyuna sahiptir.



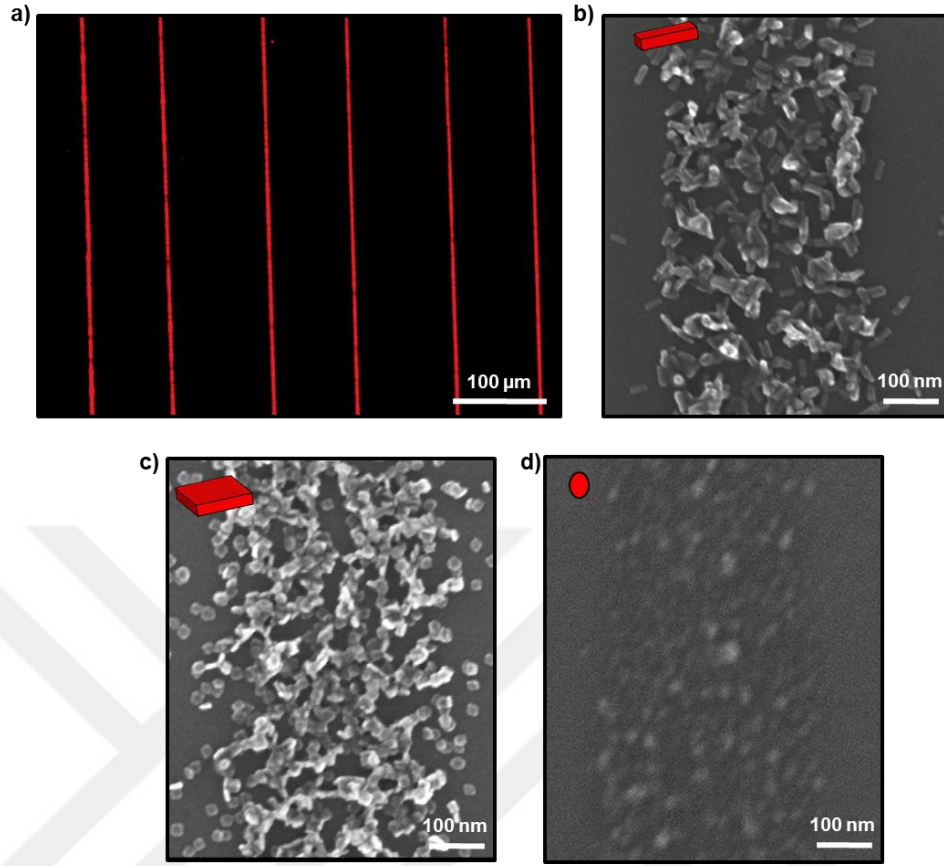
Şekil 3.64. Su fazında sentezlenmiş CdSe/ZnS kuantum noktacıkların TEM görüntüsü ve fotoluminesans-absorptans grafiği.

Şekil 3,65'de ise CdSe/CdZnS kuantum rod şeklindeki nanoplakaların TEM ve HAADF-STEM görüntüleri ile morfolojik analizi ve fotoluminesans-absorptans grafiği gösterilmiştir. Sentezlenmiş kauntum rod nanoplakalarının pik emisyon dalgaboyu, yarı maksimumda dalga genişliği (FWHM) ve fotoluminesans kunatum verimlilikleri analiz edilmiştir. Sırası ile bu değerler 637 nm, 22 nm ve 91 % dir.. Hekzandan su fazına geçirilmiş olan yapıların optik özellikleri tamamen korunmuş olup kırmızıya kayma davranışı, FWHM değerinin genişlemesi ve verimlilik değerleri ile ilgili bir davranış gözlemlenmemiştir. Oluşturulan yapıların boyu: L: 36 ± 3.25 nm, genişliği: W: 10.31 ± 0.9 nm ve kalınlığı: T: 3.93 nm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.65. Hekzan ortamında ve su ortamına geçirilmiş CdSe/CdZnS kuantum rod nanoplakaların fotoluminesans-absorbans grafiği (a,b), TEM ve HAADF-STEM görüntüsü (c,d) (Kiremitler et al., 2019).

Küre ve plaka şeklindeki kuantum noktacıkların sentezi ve karakterizasyonu sonrasında sentezlenen su ortamındaki Q-dotlar P2VP nanoşeritleri üzerine sabitlenmiştir. İlk defa bu çalışmada geliştirilen yöntem ile polimer fırça yapılarının üzerinde kuantum nano plaka yapılar sabitlenmiştir (Şekil 3.66). Sabitlenen kuantum noktacıklardan oluşan nanoşeritlerin floresans görüntüleri alınmıştır. Floresans görüntülerinde oldukça yüksek ışıma gözlemlenmiş olup kuantum noktacıklar oldukça yüksek miktarda sabitlenebilmiştir.



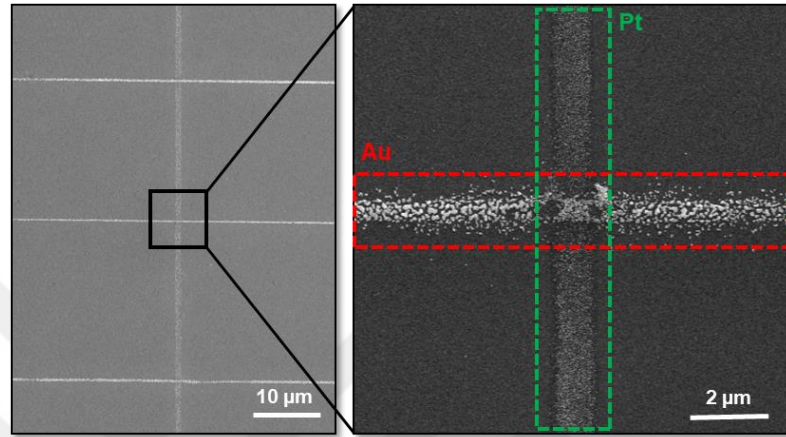
Şekil 3.66. Üretilen nano desenler üzerinde kuantum yapıların sabitlenmesi. a) CdSe/CdZnS kuantum rod nanoplakalardan oluşan nanoşerit desenlerinin floresans mikroskobu görüntüsü, b) CdSe/CdZnS kuantum rod nanoplakalardan oluşan nanoşerit deseninin FIB-SEM görüntüsü, c) b) CdSe/CdZnS kuantum kare nanoplakalardan oluşan nanoşerit deseninin FIB-SEM görüntüsü, d) CdSe/ZnS kuantum nano noktacıklar sabitlenmiş nanoşerit deseninin FIB-SEM görüntüsü.

Kuantum yapılarının sabitlenme konsantrasyonunun yüksek oluşu ve nanoşerit desenlerinin keskinliği bu tür yapıların QLED uygulamalarında, kontrol edilebilir polarize ışımaya yapan yüzeyler üretiminde, kuantum sinyal güçlendirme uygulamalarında kullanılması açısından oldukça gelecek vadetmekte olup bu konularda üretilen nano desenlerin entegrasyonu ile ilgili çalışmalara devam edilmektedir.

3.3.2. Yüzey Üzerinde Çoklu Kimyasal Desenlerin Üretimi

Yüzey üzerinde çoklu kimyasal desenlerin oluşturulması pek çok uygulama açısından önem taşımakta ve bir çok nanoüretim yöntemiyle elde edilmesi zor bir kabiliyettir. Tez çalışmasında kullandığımız direkt aşılama ile aynı yüzey üzerinde P2VP ve PEG

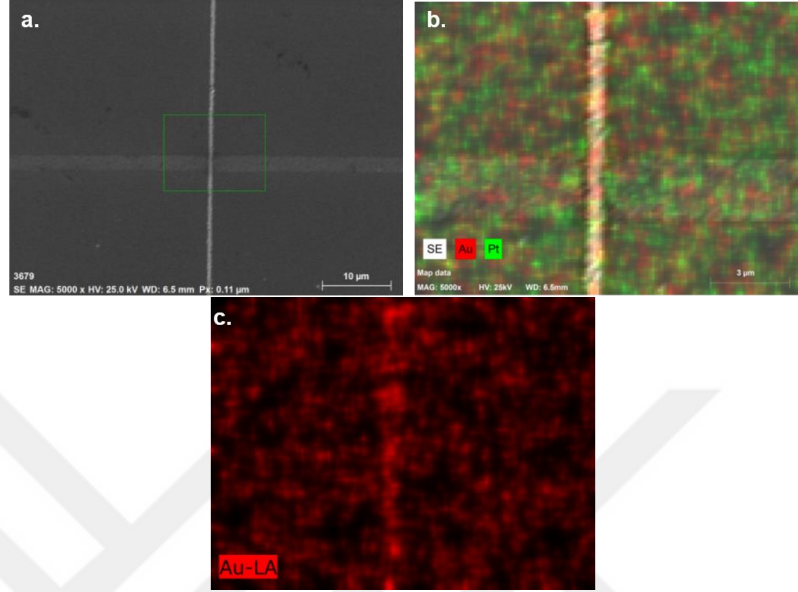
nanoşeritlerinden oluşan ve farklı metalik NPLerin sabitlendiği çoklu kimyasal dizilerin üretimi konusundaki potansiyeli gösterilmek adına çalışmalar yapılmıştır. Direkt aşılama yöntemi ile mekânsal olarak kontrol edilmiş nanoşeritlerle heterojen partikül dizilimleri veya çoklu-fonksiyona sahip sistemler oluşturulmuştur.



Şekil 3.67. Sıralı biriktirme yöntemi ile aynı yüzey üzerinde üretilmiş birbirlerini kesen 30 nm çapında platinyum NK'leri sabitlenmiş P2VP deseninin (dikey desen) ve 60 nm çapında altın NK'leri sabitleştirilmiş PEG desenlerinin (yatay desenler) SEM görüntüleri (Kiremitler et al., 2019).

İndirekt nanoliflitografisi yöntemi ile eklemeli olarak nano desenler üretilmektedir. Şekil 3.67'de görüldüğü gibi sıralı biriktirme yöntemi ile oldukça düzgün bir şekilde birbirlerini kesen ve kesişme noktalarında desen sınırlarını ve kimyasal karakterlerini koruyan çoklu P2VP-PEG desenleri üretilmiştir. P2VP nanoşeritinde sadece platinyum nanopartikülleri, PEG nanoşeritinde ise sadece 60 nm çapında altın nanopartiküller bağlanmış ve yüksek bir seçicilik elde edilmiştir. Şeritlerin kesişim alanında hem altın hem de platinyum nanopartiküllerinin bağlanmış olması desen sürekliliğinin korunması açısından önemlidir. Bu sonuç Şekil 3,68'deki EDX analizi ile desteklenmiştir. EDX analizinde görüldüğü gibi platinyum sabitlenen P2VP nanoşeriti üzerinde altına rastlanmamıştır çünkü altın elementinin haritalanması sonucunda sadece dikey olarak desenlenen PEG nanoşeriti üzerinde altına rastlanmaktadır (Şekil 4d). Bu çalışma ile çoklu kimyasal desenlerin aynı yüzey üzerinde üretilmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Aynı yüzey üzerinde örnek olarak Pt desenleri katalitik, Au desenleri ise plazmonik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılabilirler. Sunulan yöntemin aynı yüzey üzerinde farklı özelliklere sahip farklı desenleri üretilmesine

imkan vermesi yeni nesil multifonksiyonel yüzey uygulamalarında kullanılması adına büyük potansiyel yaratmaktadır.



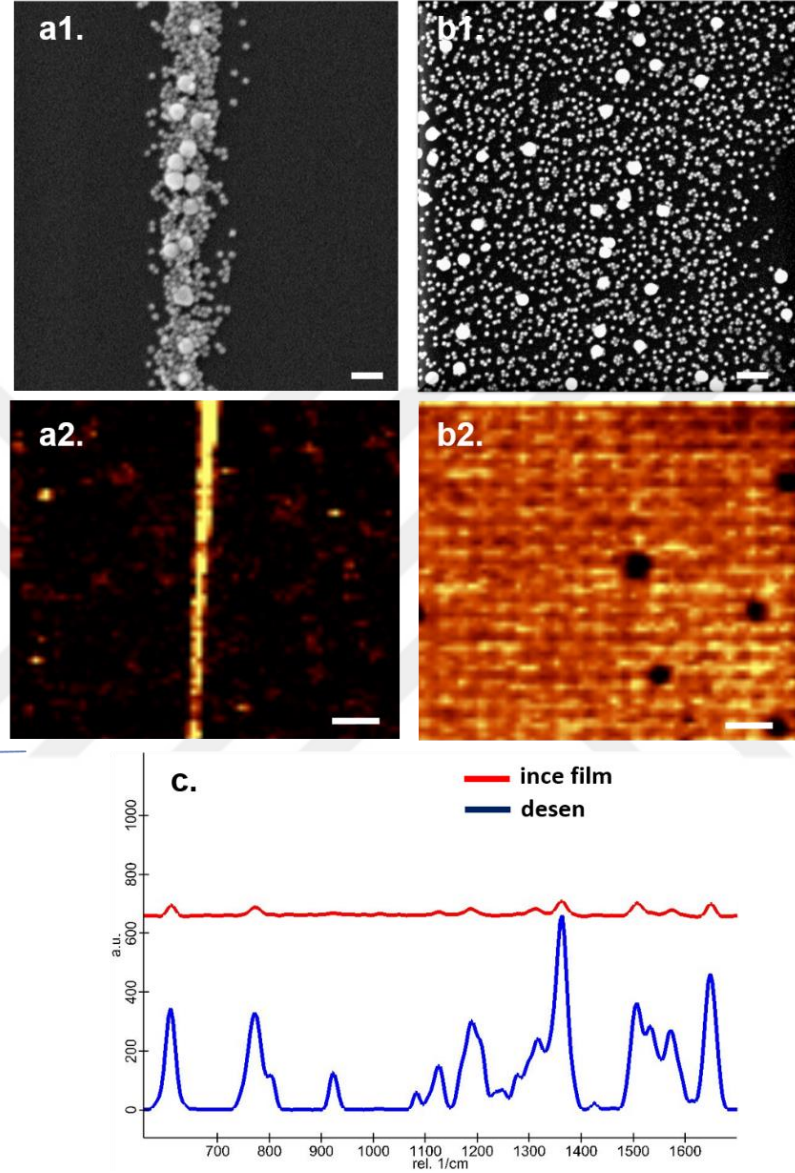
Şekil 3.68. Aynı yüzey üzerinde oluşturulan (60nm Au)(30 nm Pt) çoklu desenlerin elemental analizi (Au nanoşerit dikey, Pt nanoşerit yatay). a: EDX elemental analizinin yapıldığı alanı gösteren SEM görüntüsü (yeşil çerçeve), b: EDX haritası, c: Au haritası.

3.3.3. Nano Desenlerin SERS uygulamaları

Direkt ve indirekt nanolif litografisi ile üretilen nanoşeritler üzerinde metalik NK'lerin düzenlenmesiyle plazmonik özelliklere sahip dizilerin üretilmesi ve SERS etkisiyle Raman spektroskopisinde moleküllerin tespitinde uygulaması araştırılmıştır Burada NK'lerin, desenlenen fırçalara spesifik bağlanmasıyla kompleks nanoyapıların oluşturulması ve böylece birbirlerine çok yakın bir konumda olmaya zorlanan NK'lerin birbirleriyle etkileşime girmeleri ve sıcak noktaların oluşturulması hedeflenmiştir. Bu sıcak noktalardan ise Raman spektroskopisinde, yüzey zenginleştirilmiş Raman saçılması (SERS) etkisiyle moleküllerin tespitinde yararlanılmasına örnekler verilmiştir.

İlk uygulama örneği olarak farklı boyutlarda NPlerin düzenlenmesiyle oluşan heteroyapıların desenler üzerinde yüksek yoğunlukla oluşturulması üzerinde çalışılmıştır. Heteroyapılarda farklı iki boyutta partikülün yan yana gelmesiyle aradaki boşluklarda yüksek bir elektriksel alan yoğunlaşması olmaktadır. Raman saçılması

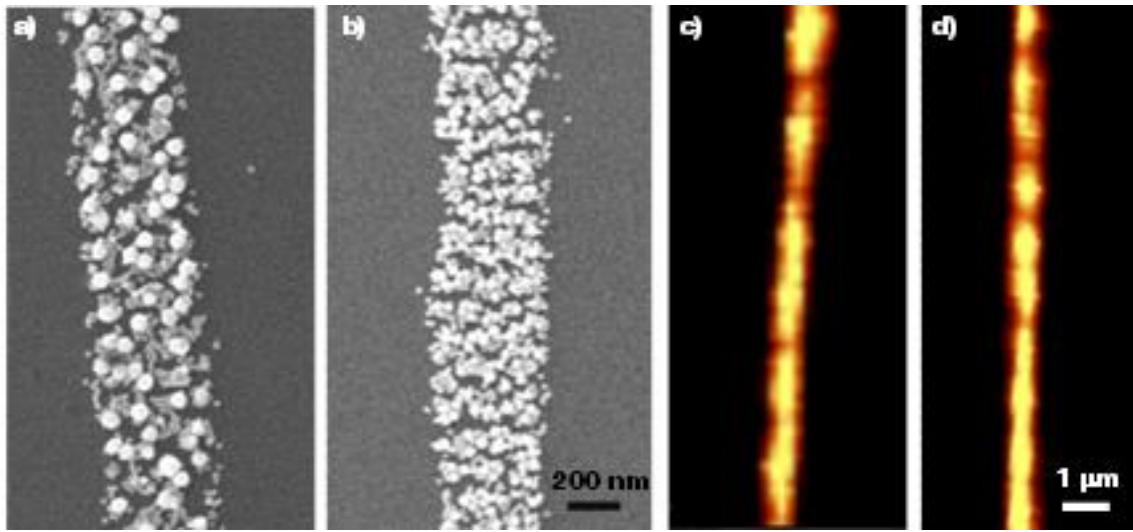
elektriksel alanın şiddetinin dördüncü dereceden kuvvetiyle orantılı olması nedeniyle yüksek bir zenginleştirme etkisi elde edilmektedir.



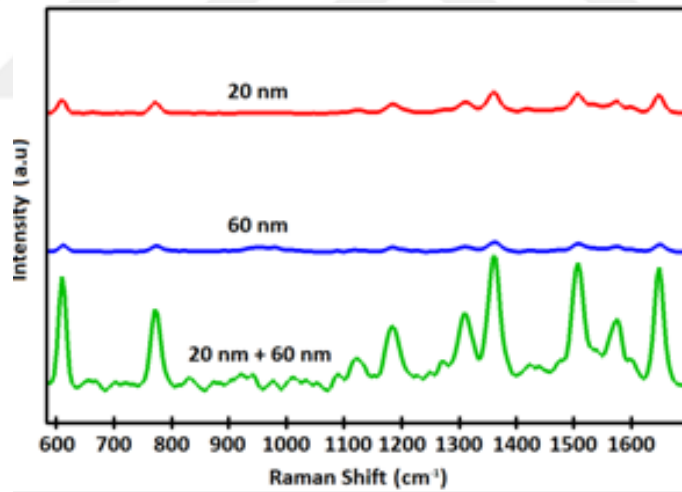
Şekil 3.69. Desenlenmiş Au dizilimlerinin SERS etkileri. a1-b1: 60 nm ve 20 nm Au NK'lerinin sabitlenmesi ile oluşan heteroyapıların SEM görüntüleri. a1: NF'lerden yüzeye lokalize aşılama yöntemiyle üretilmiş PEG fırça desenleri, b1: döndürmeli kaplama ile homojen alttaşlar üzerinde üretilmiş PEG fırçaları (ölçek çubukları: 100 nm). Rodamin 6G ile heteroyapılar üzerinde elde edilen Raman haritalama görüntüleri, a2: Liflerden yüzeye lokalize aşılama yöntemiyle üretilmiş PEG fırça desenleri, b2: döndürmeli kaplama ile homojen alttaşlar üzerinde üretilmiş PEG fırçaları (ölçek çubukları: 5 μ m); c: karşılaştırılan Raman spektrumları.

Şekil 3.69’da NFES ile üretilen NF’lerden oluşturulan PEG fırçalar üzerine büyük (60 nm) ve küçük (20 nm) Au NK’leri sabitlenmiş nano desenlerden SERS ölçümleri 532 nm lazer kaynağına sahip Raman mikroskopu sistemi (WITec Alpha M+) ile yapılmıştır. PEG fırça desenlerine sabitlenmiş Au nanopartikülleri üzerine model (raportör) molekül olarak 3 µL 100 µM konsantrasyonunda etanol içerisinde rodamin 6G çözeltisi damlatılmıştır. Diğer yandan döndürmeli kaplama ile homojen alttaş yüzeyi üzerinde 180 °C, 5 dk ısıtma ve takiben yıkama prosedürü ile üretilmiş homojen PEG fırça ince filmleri üzerine de aynı şekilde nanopartiküller sabitleştirilmiştir. Hem desen formunda fırçalardan hem de döndürmeli kaplama ile homojen alttaş üzerinde oluşturulan ince film PEG fırçalarından alınan sinyaller ile Raman haritaları çıkartılmıştır (Şekil 3.69a2-b2.). Her iki numunenin Raman haritasının üstünden 100 nm çapında dairesel alandan 10 farklı noktadan alınan spektrumların ortalaması alınmış ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır (Şekil 3.69c). Sonuçlar incelendiğinde partikül bağlanma yoğunluğunun NF formundaki fırça desende ince film kaplamaya göre çok daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 3.69a1-b1.). Bu sonuç PEG fırçaların nanoskobik alanlara sınırlandırılmasının, partikül bağlanma yoğunluğunun oldukça artmasına sebep olduğunu göstermektedir. Ayrıca fırça desenin Raman haritası incelendiğinde desen doğrultusunda alınan sinyalin homojen olduğu tespit edilmiştir. Ortalama Raman spektrumları incelendiğinde desenin ince filme göre 15 kat daha fazla SERS etkisi gösterdiği anlaşılmıştır (Şekil 3.69c).

Benzer heteroyapılar ESPNL yöntemi ile üretilen nano boyuttaki desenler üzerinde de elde edilebilmektedir. Çapları 60 nm, 40 nm ve 20 nm olan altın nanopartiküllerin’den oluşan heteroyapılar sıralı biriktirme ile çizgisel geometride desenlenen PEG fırçaların üzerinde düzenlenmiştir. NK’ler desenler üzerinde yüksek bir yoğunlukla bağlanmış ve rodamin 6G molekülünden Raman spektroskopisinde yüksek şiddette ve homojenlikte sinyal alındığı tespit edilmiştir (Şekil 3.70c-d, Şekil 3.71).



Şekil 3.70. ESPNL yöntemiyle desenlenmiş PEG fırçaların üzerinde heteroyapıların eldesi. a-b: SEM görüntüleri a: 60 nm ve 20 nm boyutunda, b: 40 nm ve 20 nm boyutunda altın nanopartiküllerin düzenlenmesiyle oluşan heteroyapılar. c-d: Rodamin 6G ile heteroyapılar üzerinde elde edilen Raman haritalama görüntüleri c: 60 nm ve 20 nm boyutunda, d: 40 nm ve 20 nm boyutunda altın nanopartiküllerin düzenlenmesiyle oluşan heteroyapılar.

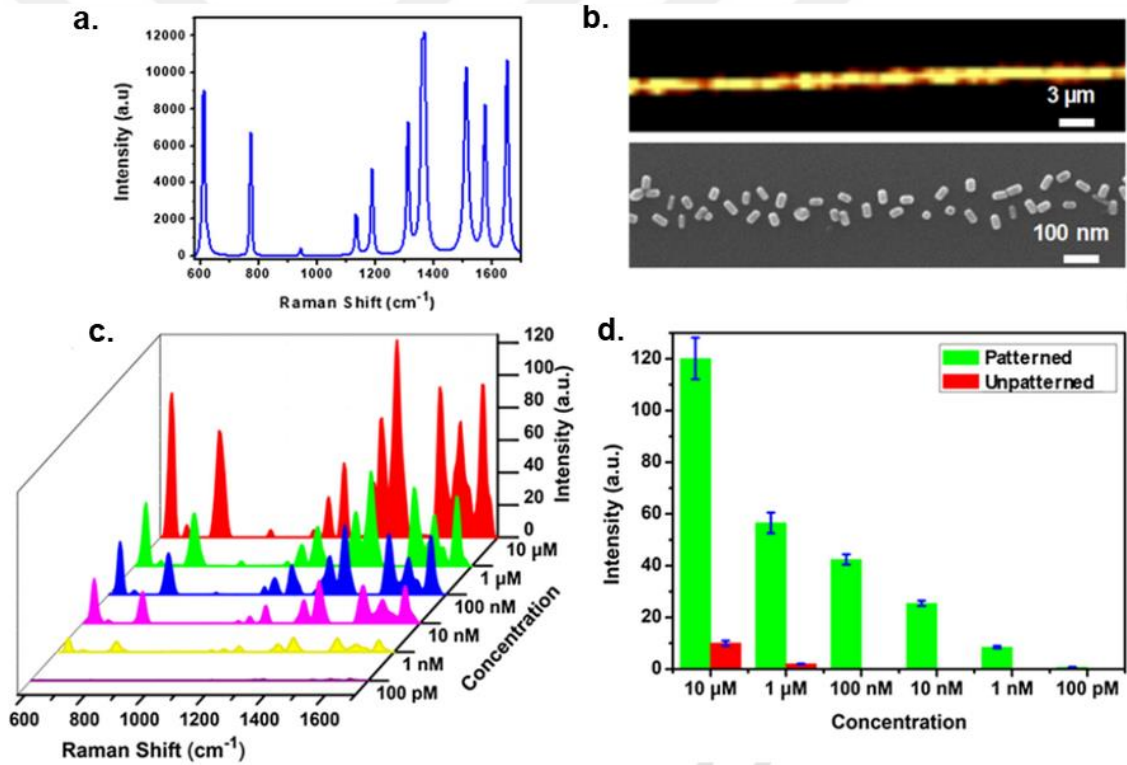


Şekil 3.71. Heteroyapılar ile sadece tek bir boyutta NK'ler içeren nano desenler üzerinden alınan rodamin 6G SERS spektralarının karşılaştırılması.

Nano desenler üzerinde güçlü SERS etkileri görülmesinde iki farklı etmen rol oynamıştır. Bunlardan biri desenlenme sonucu oluşturulan sınırlandırma etkilerinin neticesinde NK'lerin, yüzeye homojen alttaşlara nazaran daha yüksek yoğunlukta bağlanması ve böylece sıcak noktaların sayısının artmasıdır. Diğer bir etken de farklı boyuttaki nanopartiküllerin kullanılmasıdır. Şekil 3.71'da heteroyapılar ile sadece tek

bir boyutta NK'lerden oluşan nano desenlerin SERS özellikleri kıyaslanmıştır. 60 nm ve 20 nm boyutundaki nanopartiküllerin bir araya gelmesiyle oluşan heteoyapılarda elde edilen sinyal şiddetinin sadece 20 nm ve sadece 60 nm boyutundaki nanopartikül dizilerine oranla çok daha yüksek olduğu belirgin bir şekilde görülmektedir.

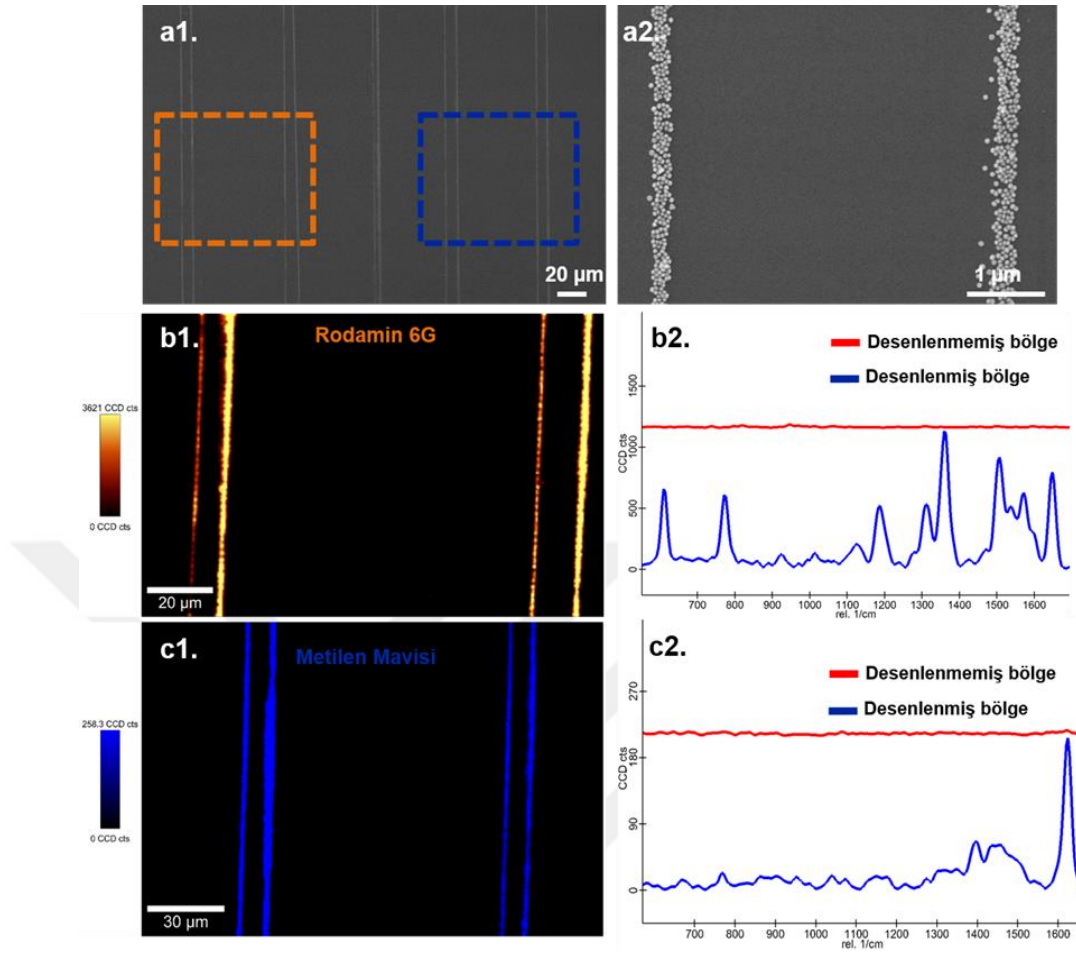
ESPNL yöntemi ile yapılan başka bir çalışmada ise Au nanoçubukları oluşturulan nano desenler üzerine sabitlenmiştir. Desenler üzerine Rodamin reportör molekülü damlatılmış ve Au nanoçubuklarının Rodamin 6G tespitinde SERS etkisini kullanarak ne kadar sinyal yükselttiği ve minimum tespit konsantrasyonu derecesi Raman ölçümleri ile belirlenmiştir (Şekil 3.72)



Şekil 3.72 NFES ile oluşturulmuş Au nanoçubuk desenlerinin SERS etkisi ile Rodamin 6G molekülünün tespitinde kullanılması ; a: 10 μM Rodamin 6G molekülünün desenler üzerinden alınmış ortalama Raman spektrumu, b: tekil desenin Raman haritalaması ve SEM görüntüsü, c: desenler üzerindeki farklı konsantrasyonlarda Rodamin 6G molekülünün Raman spektrumu, d: homojen ve nanoşerit üzerinde oluşturulmuş Au nanoçubuklarından alınan Raman şiddetlerinin karşılaştırılması (Karabel Ocal et al., 2018).

Şekil 3.72’de görüldüğü gibi Au nanorod nano desenleri 1 nM kadar düşük hassasiyette R6G molekülünün tespitinde kullanılabilmektedir (Şekil 3.72d). Homojen olarak üretilen PEG fırçalarında μm^2 alan başına ortalama partikül sayısı 10 adet iken ESPNL yöntemi ile üretilmiş nanoşeritler üzerinde 30 adettir. Daha sınırlı desen alanında Au nanorodların daha yüksek miktarda bağlanması sonucunda daha fazla sıcak nokta oluşumu, dolayısıyla homojen yüzeylere nazaran hem daha yüksek sinyal şiddeti alımı hem de daha düşük konsantrasyonlarda molekül tespitinin mümkün olduğu görülmüştür.

Üretilen nano desenlerin SERS uygulamasına diğer bir örnek için farklı moleküllerin aynı yüzey üzerindeki NK desenleri üzerinde tespiti gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla rodamin 6G ve metilen mavisinin SERS etkisi ile tespiti üzerinde çalışılmıştır. Direkt nanolif litografisi ile üretilmiş NFES ile oluşturulmuş 80 nm Au NK’lerinden oluşan nano desenler kullanılmıştır (Şekil 3.73). Üretilen nano desenler üzerine sinyal molekülleri olarak 100 μM konsantrasyonunda metilen mavisi ve rodamin 6G damlatılmış ve kurumanın ardından Raman analizleri yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde desenler üzerinden moleküllerin parmak izi sinyalleri olan (desenler üzerinden alınan 10 farklı nokta analizinin ortalaması) Raman bantlarının şiddetlerinin, desenlenmemiş bölgeden alınan sinyallere nazaran çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuç üretilen desenler üzerindeki metalik nanoyapıların, SERS etkilerinin aynı yüzey üzerindeki farklı moleküllere uygulanabilirliği açısından önemli bir potansiyel gösterimidir.



Şekil 3.73. Nano desenlerin aynı yüzey üzerinde farklı moleküllerin tespiti ile ilgili SERS uygulaması örneği. a1-a2: 80 nm boyutunda altın nanopartiküllerin düzenlenmesiyle oluşan dizilerin SEM görüntüleri. b1-b2: Desenler üzerinde rodamin 6G için Raman haritalaması ve Raman spektrumları. c1-c2: Desenler üzerinde metilen mavisi için Raman haritalaması ve Raman spektrumları.

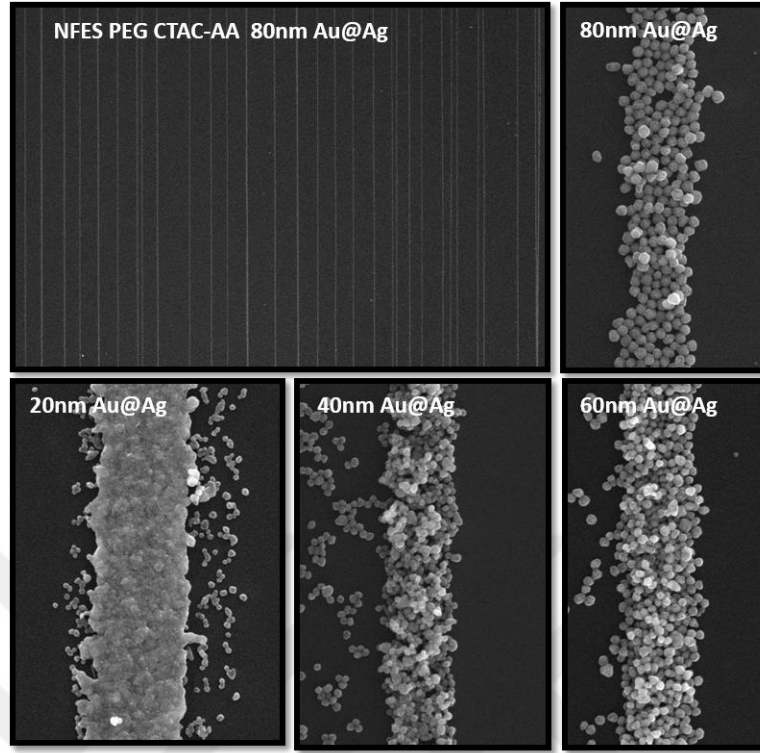
Her iki yöntemle de üretilen nano desenlerin SERS uygulamaları için oldukça uygun bir platform oldukları gösterilmiştir. Üretilen nano desenlerin SERS etkisi ile farklı moleküllerin tayininde aygıt olarak kullanılması ile ilgili çalışmalar devam etmektedir.

3.3.4. Nano Desenlerin Mekansal Olarak Tanımlanmış Elektrotlar Olarak Kullanımı

Günümüz teknolojisinin gelişimi ile elektronik uygulamalarda mikron altı boyutlarda iletken hatların konvansiyonel üretim teknikleri dışında hızlı, ucuz ve verimli bir şekilde elde edilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu gereklilik günümüzde taşınabilir, giyilebilir, esnek veya transparan elektrotların üretilmesini elzem kılmıştır. Bu

çalışmada NFES ile üretilmiş NF'lerden indirekt nanoliflitografisi ile oluşturulmuş nano desenler üzerinde çekirdek destekli seçici büyütme yolu ile metal kompleksleri büyütülmüştür. Çekirdek görevi görecek farklı boyutlardaki Au NK desenleri üzerinde Ag yapıları büyütülmüştür. Çalışmada çekirdek olarak farklı çaplarda Au NK'leri kullanılmıştır. Ag nanoyapılarının çekirdek Au NK'lerin üzerinde seçici olarak büyütülmesi 5 mL lik saf su içerisine 40 ila 80 mg arasındaki miktarlarda CTAC eklenerek önceden hazırlanan çözeltiye nano desenler daldırılmış ve dengelenmesi için yaklaşık 20 dk çalkalanmıştır. CTAC burada Ag sentezi sırasında dengeleyici olarak görev yapmıştır. Sonrasında çözelti içerisine Ag^+ iyonu kaynağı olarak 3,6 ila 7,2 mM $AgNO_3$ ve indirgeyici olarak 17,5 mM askorbik asit (AA) eklenmiştir. Sonuç çözelti eklenerek karanlık bir ortamda 3 saat boyunca çalkalanmıştır. Çalkalama sonrası çözelti içerisinden çıkarılan altlıklar saf su ile yıkanarak azot gazı ile kurutulmuştur. Si veya cam üzerinde NFES ile yazılmış Au üzerinde büyümüş Ag (Au@Ag)'den oluşan nano desenler daha sonra iletken hatlar olarak kullanılmıştır.

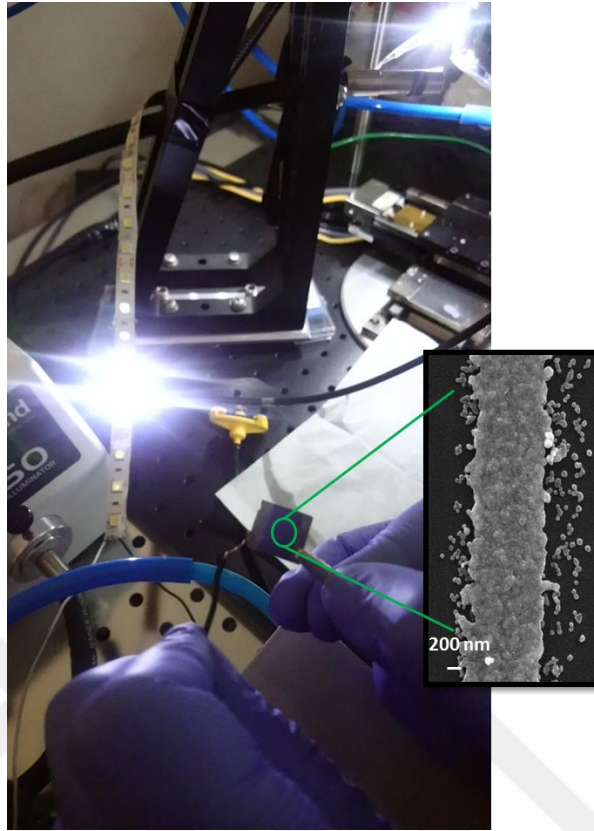
CTAC-AA ile yapılan büyütmelede büyümelerin tamamıyla seçici olarak çekirdekler üzerinde olduğu bu sebepten dolayı gereksiz büyüme görülmediği desen genişliklerini çok etkilemediği tespit edilmiştir. Direkt çekirde üzerinde büyüme davranışından dolayı çekirdek boyutuna bağlı olarak kabuk-çekirdek benzeri yapıların oluştuğu görülmüştür.. Bu süreçte çekirdek boyutu azaldıkça iletkenlik için gerekli olan yapılar arasboşlukların azaldığı ve gittikçe de yoğun aralıksız kompakt yapılara dönüştüğü görülmüştür (Şekil 3.47). Şekil 3.74'de görüldüğü üzere büyük çaplarda (60 ve 80 nm) Au çekirdek üzerinde Ag yapıları kabuk olarak büyümüştür. Fakat 40 ve 20 nm çekirdek üzerindeki büyümelere bakıldığında büyümelerin yoğun olduğu dolayısıyla iletken hatlar için gerekli olan sürekli yapıyı sağladığı tespit edilmiş ve nano desenlerin elektrot olarak kullanımı için 40 nm altındaki çekirdeklerin kullanılması uygun görülmüştür.



Şekil 3.74. NFES ile yazılmış farklı boyutlarda Au çekirdek içeren nanoşerit desenler üzerinde CTAC-AA ile Ag büyütülmüş bimetalik yapılar.

Şekil 3.74’de görüldüğü gibi iletkenlik özelliği verecek yoğunlukta ve boşluksuz büyümenin sağlandığı çekirdek boyutu 20 ve 40 nm olarak seçilmiş ve bu çekirdeklerle büyütülen nanoşeritlerin iletken elektrot olarak kullanımı için deneler yapılmıştır. Büyük bir Si alttaş üzerinde oluşturulan Au@Ag nano desenleri, bu desenleri dik kesecek iki kenarı 3-4 mm dışarıda kalacak şekilde maskelenerek plazma saçtırma yöntemi ile 5 dakika boyunca iletkenlik ölçümlerinde kontak görevi yapacak altın filmi oluşturulmuştur. İletkenlik ölçümleri altın kaplanan bölgelere dokundurulan proplar ile ölçülmüş ve 12 V luk bir led ışığı yakılmaya çalışılmıştır. İletkenlik ölçümü sonucunda dirençler 20 nm çekirdek için 195 ohm, 40 nm çekirdek için ise 400 ohm olarak ölçülmüştür.

Oluşturulan nanoşerit formunda iletken hatlar potansiyel devre tamamlama uygulamalarında kullanılmıştır. Bu amaçla iletken desenler 12 V’luk bir LED devresini tamamlayarak LED ışığını yüksek şiddette yakabilmiştir (Şekil 3.75).



Şekil 3.75. Nano desenlerin iletken elektrot olarak kullanılmasıyla ilgili uygulama örneği.

Üretilen nano desenlerin iletken hatlar olarak kullanılmasındaki en büyük avantajlardan birisi benzer uygulamalarda kullanılan iletkenlik arttırımı için sinterleme prosesine, karmaşık kimyasal prosedürlere, desenleme için ileri ve pahalı nanofabrikasyon tekniklerine ihtiyaç duymadan üretilbilmesidir. Sunulan yöntemle üretilmiş iletken nano desenlerin optoelektronik aygıtlarda, saydam elektrot uygulamalarında görünmez iletken hatlar olarak veya Joule ısıtıcısı yüzeyler olarak kullanımı hakkında çalışmalar devam etmektedir.

4. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında elektroğrilmiş nanolifler vasıtasıyla yüzeyler üzerinde kimyasal ve mekânsal olarak tanımlanmış nanoskobik boyutlarda desenlerin üretilmesi için yeni yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden ilki olan direkt nanoliflitografisinde yapılan çalışmaların ana omurgasını, uç fonksiyonlu polimerlerin nanolif haline getirilmesi ve nanoliflerden yüzey üzerine lokalize olarak aşılmasıyla polimer fırça desenlerinin üretilmesi oluşturmuştur. Bu süreçte farklı çözelti sistemleri ve elektroğirme parametrelerinin ayarlanmasının yanı sıra uç fonksiyonsuz yüksek molekül ağırlıktaki polimerler ile harmanlama ile farklı çaplarda nanolifler üretilmiştir. Literatürde ilk olarak, uç fonksiyonlu polimerlerin nanoliflerden lokalize olarak aşılması ile lif izdüşümünde kimyasal desenlerin üretilbileceği gösterilmiştir. Aşılma için uygulanan ısı işlem sırasında hareketlilik kazanan polimer zincirlerinin yüzey üzerindeki yayılmalarının sınırlandırılmasının yüksek çözünürlüklü desenlerin üretimi için kritik öneme sahip olduğu ortaya konmuştur. Aşılma kinetiğinin kontrol edilmesi ve alttaş yüzey enerjisinin düşürülmesi ile kritik boyutu 100 nm'nin altında desenlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Pek çok nanoüretim yöntemi için oldukça zor olan yüzey üzerinde çoklu kimyadaki desenlerin oluşturulması işlemi, indirekt nanoliflitografisinin avantajları sayesinde sıralı biriktirme yaklaşımı eklemeli bir şekilde kolayca üretilmiştir.

Tez çalışmalarında sunulan ikinci yaklaşımda ise elektroğrilmiş nanoliflerin maske olarak kullanılmasıyla ince filmlerin çıkartmalı bir şekilde desenlenebileceği gösterilmiştir. Elektrospin nanolitografisi olarak adlandırılan bu yöntemde, nanolifler, oksijen plazma aşındırması sırasında iz düşümünden daha küçük bir alanda altındaki malzemeyi koruyarak çizgisel desenlerin üretilmesine imkan tanımıştır. Lif çaplarının, aşındırma koşullarının ve lif-alttaş etkileşiminin hassas bir şekilde ayarlanmasıyla 50

nm'nin altındaki çizgi genişliklerinde desenler üretilebilmiştir. Ayrıca bu yaklaşım ile sadece polimer fırçalar değil farklı fonksiyonel ince filmlerden (örnek olarak grafen ve polidopamin) nano boyutta desenlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışması kapsamında edinilen önemli kabiliyetlerden birisi yakın alan elektroegirme (NFES) konusunda olmuştur. Son yıllarda giderek artan bir şekilde kullanılan NFES ile nanolifler çok yüksek bir doğruluk ile hizalanabilmekte ve de bireysel nanoliflerin pozisyonu kontrol edilebilmektedir. Çalışma sırasında geliştirilen laboratuvar altyapısı ile ülkemize NFES konusunda önemli bir kabiliyet kazandırılmıştır. Sunulan her iki yöntemde de NFES ile oluşturulan nanolifler vasıtasıyla yüksek derecede hizalanmış ve mekânsal olarak tanımlanmış nano desenlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Üretilen nano desenlerin, plazmonik, fotonik, katalitik özelliklere sahip metalik nanokristallerin düzenlenmesinde bir şablon olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Farklı boyutlarda ve şekillerde altın, gümüş ve platinyum nanokristalleri kendiliğinden seçici olarak üretilen polimer fırça desenleri üzerinde düzenlenmesiyle diziler elde edilmiştir. Desen boyutlarının 100 nm'nin altına inmesiyle tek partikül dizilerinin üretimi mümkün olmuştur. Metalik nanokristallerin üretilen desenler üzerinde organizasyonu ile sıcak noktalar içeren kompleks nanoyapıların elde edilmesi ve bu yapıların yüzey zenginleştirilmiş Raman saçılması (SERS) etkisiyle Raman spektroskopisinde moleküllerin tespitinde kullanımı gösterilmiştir. Nanokristal dizilerinin farklı alanlardaki uygulama potansiyelinin yanı sıra, partiküllerin bağlanmasına nano boyutta sınırlandırma etkilerinin ortaya çıkarılması çalışmanın bir diğer önemli sonucunu teşkil etmektedir. Sınırlandırma sonucu SERS etkilerinin artması düşük konsantrasyonlarda moleküllerin tespitini mümkün kılmasıyla geliştirilen platformun sensör uygulamalarında kullanımı mümkündür. Metalik nanokristallerin yanı sıra titanyum oksit gibi katalitik özellikteki nanokristaller de desenler üzerinde başarıyla organize edilmiştir. Diğer yandan optoelektronik uygulamalarda çok önemli bir yere sahip olan farklı boyutta ve özellikte yarıiletken nanokristallerden oluşan nano desenler de sunulan yöntemlerle başarıyla oluşturulmuştur. Çalışmalar sonucunda üretilen nano desenlerden çekirdek destekli büyütme yöntemi ile iletken desenler üretilmiş böylece yeni nesil elektrot uygulamalarında kullanması adına umut vadeden potansiyeli literatüre ve akademik camiaya sunulmuştur.

Çalışmanın temel sonucu elektroegirme gibi düşük maliyetli, erişilebilir ve özel ortam koşulları gerektirmeyen bir yaklaşımla yüzeyler üzerinde farklı malzemelerin etkin bir şekilde desenlenebileceğinin gösterilmiş olmasıdır. Sunulan yöntemin hem eklemeli hem çıkarmalı hem de hibrit üretim yaklaşımlarına sahip olması konvansiyonel ve konvansiyonel dışı nanoüretim tekniklerinin avantajlarını kendine toplamaktadır. Çalışma kapsamında edinilen deneyimden hareketle araştırmalarımız desen geometrilerinin zenginleştirilmesi, geliştirilen yöntemlerin farklı malzemelere uygulanması gibi konularda devam etmektedir. Sunulan yöntemlerle üretilen nano desenlerin ileride optoelektronik, elektronik, sensör ve biyolojik yeni nesil cihazların üretiminde önemli bir platform görevi göreceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Alcantar, N. A., Aydil, E. S., & Israelachvili, J. N. 2000. Polyethylene glycol-coated biocompatible surfaces. **Journal of Biomedical Materials Research**, **51**(3), 343–351.
- Alvarez-Puebla, R. A., & Liz-Marzán, L. M. 2010. SERS-Based Diagnosis and Biodetection. **Small**, **6**(5), 604–610.
- Azzaroni, O. 2012. Polymer brushes here, there, and everywhere: Recent advances in their practical applications and emerging opportunities in multiple research fields. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, **50**(16), 3225–3258.
- Bell, A. T. 2003. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. **Science**, 299, 1688–1691.
- Bisht, G. S., Canton, G., Mirsepassi, A., Kulinsky, L., Oh, S., Dunn-Rankin, D., & Madou, M. J. 2011. Controlled continuous patterning of polymeric nanofibers on three-dimensional substrates using low-voltage near-field electrospinning. **Nano Letters**, **11**(4), 1831–1837.
- Brittain, W. J., & Minko, S. 2007. A structural definition of polymer brushes. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, **45**(16), 3505–3512.
- Burkert, S., Kuntzsch, M., Bellmann, C., Uhlmann, P., & Stamm, M. 2009. Tuning of surface properties of thin polymer films by electron beam treatment. **Applied Surface Science**, **255**(12), 6256–6261.
- Cao, G. 2004. Nanostructures and Nanomaterials. **Nanostructures and Nanomaterials**.
- Chang, C., Limkrailassiri, K., & Lin, L. 2008. Continuous near-field electrospinning for large area deposition of orderly nanofiber patterns. **Applied Physics Letters**, **93**(12).
- Chen, D., Liu, Z., Liang, B., Wang, X., & Shen, G. 2012. Transparent metal oxide nanowire transistors. **Nanoscale**, **4**, 3001–3012.
- Chen, T., Amin, I., & Jordan, R. 2012. Patterned polymer brushes. **Chemical Society Reviews**, **41**, 3280–3296.
- Chen, Y., & Pépin, A. 2001. Nanofabrication: Conventional and nonconventional methods. **Electrophoresis**, **22**(2), 187–207.

- Cho, H., Jeong, S.-H., Min, S.-Y., Han, T.-H., Park, M.-H., Kim, Y.-H., ... Lee, T.-W. 2016. Scalable Noninvasive Organic Fiber Lithography for Large-Area Optoelectronics. **Advanced Optical Materials**, **4**(6), 967–972.
- Christau, S., Genzer, J., & Von Klitzing, R. 2014. Polymer Brush/Metal Nanoparticle Hybrids for Optical Sensor Applications: from Self-Assembly to Tailored Functions and Nanoengineering. **Z. Phys. Chem**, aop.
- de Gans, B.-J., Duineveld, P. C., & Schubert, U. S. 2004. Inkjet Printing of Polymers: State of the Art and Future Developments. **Advanced Materials**, **16**(3), 203–213.
- Du, L., Xu, H., Zhang, Y., & Zou, F. 2016. Electrospinning of polycaprolatone nanofibers with DMF additive: The effect of solution proprieties on jet perturbation and fiber morphologies. **Fibers and Polymers**, **17**(5), 751–759.
- Ensikat, H. J., Ditsche-Kuru, P., Neinhuis, C., & Barthlott, W. 2011. Superhydrophobicity in perfection: The outstanding properties of the lotus leaf. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, **2**(1), 152–161.
- Eustis, S., & El-Sayed, M. A. 2006. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Society Reviews**, **35**, 209–217.
- Flauraud, V., Mastrangeli, M., Bernasconi, G. D., Butet, J., Alexander, D. T. L., Shahrabi, E., ... Brugger, J. 2017. Nanoscale topographical control of capillary assembly of nanoparticles. **Nature Nanotechnology**, **12**(1), 73–80.
- Fuh, Y. K., Wu, Y. C., He, Z. Y., Huang, Z. M., & Hu, W. W. 2016. The control of cell orientation using biodegradable alginate fibers fabricated by near-field electrospinning. **Materials Science and Engineering C**, **62**, 879–887.
- Funston, A. M., Novo, C., Davis, T. J., & Mulvaney, P. 2009. Plasmon Coupling of Gold Nanorods at Short Distances and in Different Geometries. **Nano Letters**, **9**(4), 1651–1658.
- Genç, A., Patarroyo, J., Sancho-Parramon, J., Bastús, N. G., Puentes, V., & Arbiol, J. 2017. Hollow metal nanostructures for enhanced plasmonics: Synthesis, local plasmonic properties and applications. **Nanophotonics**, **6**, 193–213.

- Ginger, D. S., Zhang, H., & Mirkin, C. A. 2004. The Evolution of Dip-Pen Nanolithography. **Angewandte Chemie International Edition**, **43**(1), 30–45.
- Goya, G. F., Berquó, T. S., Fonseca, F. C., & Morales, M. P. 2003. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, **94**(5), 3520–3528.
- Gramotnev, D. K., & Bozhevolnyi, S. I. 2010. Plasmonics beyond the diffraction limit. **Nature Photonics**, **4**, 83–91.
- Greiner, A., & Wendorff, J. H. 2007. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. **Angewandte Chemie - International Edition**, **46**, 5670–5703.
- Grieve, K., Mulvaney, P., & Grieser, F. 2000. Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, **5**(1–2), 168–172.
- Grzelczak, M., Vermant, J., Furst, E. M., & Liz-Marzán, L. M. 2010. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. **ACS Nano**, **4**(7), 3591–3605.
- Guo, L. J. 2007. Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements. **Advanced Materials**, **19**(4), 495–513.
- Guo, X., Guo, Z., Jin, Y., Liu, Z., Zhang, W., & Huang, D. 2012. Silver-gold core-shell nanoparticles containing methylene blue as SERS labels for probing and imaging of live cells. **Microchimica Acta**, **178**(1–2), 229–236.
- Gupta, P., Elkins, C., Long, T. E., & Wilkes, G. L. 2005. Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): Exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. **Polymer**, **46**(13), 4799–4810.
- Haynes, C. L., & Van Duyne, R. P. 2001. Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. **Journal of Physical Chemistry B**, **105**(24), 5599–5611.
- He, X.-X., Zheng, J., Yu, G.-F., You, M.-H., Yu, M., Ning, X., & Long, Y.-Z. 2017. Near-Field Electrospinning: Progress and Applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, **121**(16), 8663–8678.

- Hess, A. E., Capadona, J. R., Shanmuganathan, K., Hsu, L., Rowan, S. J., Weder, C., ... Zorman, C. A. 2011. Development of a stimuli-responsive polymer nanocomposite toward biologically optimized, MEMS-based neural probes. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, **21**(5).
- Ho, A. Y. Y., Yeo, L. P., Lam, Y. C., & Rodríguez, I. 2011. Fabrication and Analysis of Gecko-Inspired Hierarchical Polymer Nanosetae. **ACS Nano**, **5**(3), 1897–1906.
- Jain, P. K., Huang, W., & El-Sayed, M. A. 2007. On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation. **Nano Letters**, **7**(7), 2080–2088.
- Jaworek, A., & Sobczyk, A. T. 2008. Electrospraying route to nanotechnology: An overview. **Journal of Electrostatics**, **66**(3–4), 197–219.
- Jian, M., Wang, C., Wang, Q., Wang, H., Xia, K., Yin, Z., ... Zhang, Y. 2017. Advanced carbon materials for flexible and wearable sensors. **Science China Materials**, **60**, 1026–1062.
- Jiang, M., Kurvits, J. A., Lu, Y., Nurmikko, A. V., & Zia, R. 2015. Reusable Inorganic Templates for Electrostatic Self-Assembly of Individual Quantum Dots, Nanodiamonds, and Lanthanide-Doped Nanoparticles. **Nano Letters**, **15**(8), 5010–5016.
- Jiang, N., Sen, M., Endoh, M. K., Koga, T., Langhammer, E., Bjöörn, P., & Tsige, M. 2018. Thermal Properties and Segmental Dynamics of Polymer Melt Chains Adsorbed on Solid Surfaces. **Langmuir**, **34**(14), 4199–4209.
- Jiang, X., Yang, C. Z., Tanaka, K., Takahara, A., & Kajiyama, T. 2001. Effect of chain end group on surface glass transition temperature of thin polymer film. **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, **281**(5–6), 363–367.
- Jun, Z., Hou, H., Schaper, A., Wendorff, J. H., & Greiner, A. 2003. Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning - Influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology. **E-Polymers**, **3**(1).

- Karabel Ocal, S., Patarroyo, J., Kiremitler, N. B., Pekdemir, S., Puentes, V. F., & Onses, M. S. 2018. Plasmonic assemblies of gold nanorods on nanoscale patterns of poly(ethylene glycol): Application in surface-enhanced Raman spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, **532**, 449–455.
- Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. 2003. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **The Journal of Physical Chemistry B**, **107**(3), 668–677.
- Kim, M., Schmitt, S. K., Choi, J. W., Krutty, J. D., & Gopalan, P. 2015. From self-assembled monolayers to coatings: Advances in the synthesis and nanobio applications of polymer brushes. **Polymers**, **7**, 1346–1378.
- Kiremitler, N. B., Pekdemir, S., Patarroyo, J., Karabel, S., Torun, I., Puentes, V. F., & Onses, M. S. 2017. Assembly of Plasmonic Nanoparticles on Nanopatterns of Polymer Brushes Fabricated by Electrospin Nanolithography. **ACS Macro Letters**, **6**(6), 603–608.
- Kiremitler, N. B., Torun, I., Altintas, Y., Patarroyo, J., Demir, V., Puentes, V., ... Onses, M. S. 2019. Writing chemical patterns using electrospun fibers as nanoscale inkpots for directed assembly of colloidal nanocrystals. **Nanoscale**.
- Kleshchanok, D., Tuinier, R., & Lang, P. R. 2008. Direct measurements of polymer-induced forces. **Journal of Physics Condensed Matter**, **20**(7).
- Koh, S. J. 2007. Strategies for Controlled Placement of Nanoscale Building Blocks. **Nanoscale Research Letters**, **2**(11), 519–545.
- Koski, A., Yim, K., & Shivkumar, S. 2004. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. **Materials Letters**, **58**(3–4), 493–497.
- Lalander, C. H., Zheng, Y., Dhuey, S., Cabrini, S., & Bach, U. 2010. DNA-directed self-assembly of gold nanoparticles onto nanopatterned surfaces: Controlled placement of individual nanoparticles into regular arrays. **ACS Nano**, **4**(10), 6153–6161.
- Larrondo, L., & St. John Manley, R. 1981. Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, **19**(6), 909–920.
- Layani, M., Kamyshny, A., & Magdassi, S. 2014. Transparent conductors composed of

- nanomaterials. **Nanoscale**, 6, 5581–5591.
- Li, D., & Xia, Y. 2004. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? **Advanced Materials**, 16(14), 1151–1170.
- Li, Y.-F., Rubert, M., Aslan, H., Yu, Y., Howard, K. A., Dong, M., ... Chen, M. 2014. Ultraporous interweaving electrospun microfibers from PCL–PEO binary blends and their inflammatory responses. **Nanoscale**, 6(6), 3392.
- Li, Z., Zhang, J. wei, Yu, L. gui, & Zhang, J. wei. 2017. Electrospun porous nanofibers for electrochemical energy storage. **Journal of Materials Science**, 52, 6173–6195.
- Lin, X., He, Q., & Li, J. 2012. Complex polymer brush gradients based on nanolithography and surface-initiated polymerization. **Chemical Society Reviews**, 41, 3584–3593.
- Ma, L.-C., Subramanian, R., Huang, H.-W., Ray, V., Kim, C.-U., & Koh, S. J. 2007. Electrostatic Funneling for Precise Nanoparticle Placement: A Route to Wafer-Scale Integration. **Nano Letters**, 7(2), 439–445.
- Malynych, S., Luzinov, I., & Chumanov, G. 2002. Poly(vinyl pyridine) as a universal surface modifier for immobilization of nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, 106(6), 1280–1285.
- McKee, M. G., Wilkes, G. L., Colby, R. H., & Long, T. E. 2004. Correlations of Solution Rheology with Electrospun Fiber Formation of Linear and Branched Polyesters. **Macromolecules**, 37(5), 1760–1767.
- Miao, J., Miyauchi, M., Simmons, T. J., Dordick, J. S., & Linhardt, R. J. 2010. Electrospinning of nanomaterials and applications in electronic components and devices. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 10(9), 5507–5519.
- Min, S.-Y., Kim, T.-S., Lee, Y., Cho, H., Xu, W., & Lee, T.-W. 2015. Organic Nanowire Fabrication and Device Applications. **Small**, 11(1), 45–62.
- Min, S.-Y., Lee, Y., Kim, S. H., Park, C., & Lee, T.-W. 2017. Room-Temperature-Processable Wire-Templated Nanoelectrodes for Flexible and Transparent All-Wire Electronics. **ACS Nano**, 11(4), 3681–3689.
- Nano. (n.d.). Erişim tarihi 11 Ekim 2019, <https://www.nano.gov/>
- Ni, C. (2013). Scanning Electron Microscopy (SEM). **Encyclopedia of Tribology** (syf.

2977–2982).

- Onses, M. S., Liu, C.-C., Thode, C. J., & Nealey, P. F. 2012. Highly Selective Immobilization of Au Nanoparticles onto Isolated and Dense Nanopatterns of Poly(2-vinyl pyridine) Brushes down to Single-Particle Resolution. **Langmuir**, **28**(18), 7299–7307.
- Onses, M. S., & Nealey, P. F. 2013. Tunable Assembly of Gold Nanoparticles on Nanopatterned Poly(ethylene glycol) Brushes. **Small**, **9**(24), 4168–4174.
- Onses, M. S., Pathak, P., Liu, C.-C., Cerrina, F., & Nealey, P. F. 2011. Localization of Multiple DNA Sequences on Nanopatterns. **ACS Nano**, **5**(10), 7899–7909.
- Onses, M. S., Sutanto, E., Ferreira, P. M., Alleyne, A. G., & Rogers, J. A. 2015. Mechanisms, Capabilities, and Applications of High-Resolution Electrohydrodynamic Jet Printing. **Small**, **11**(34), 4237–4266.
- Ozbay, E. 2006. Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. **Science**, **311**, 189–193.
- Palleau, E., Sangeetha, N. M., Viau, G., Marty, J.-D., & Rossier, L. 2011. Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography. **ACS Nano**, **5**(5), 4228–4235.
- Parak, W. J., Gerion, D., Pellegrino, T., Zanchet, D., Micheel, C., Williams, S. C., ... Alivisatos, A. P. 2003. Biological applications of colloidal nanocrystals. **Nanotechnology**, **14**.
- Park, J. U., Hardy, M., Kang, S. J., Barton, K., Adair, K., Mukhopadhyay, D. K., ... Rogers, J. A. 2007. High-resolution electrohydrodynamic jet printing. **Nature Materials**, **6**(10), 782–789.
- Park, J. U., Lee, J. H., Paik, U., Lu, Y., & Rogers, J. A. 2008. Nanoscale patterns of oligonucleotides formed by electrohydrodynamic jet printing with applications in biosensing and nanomaterials assembly. **Nano Letters**, **8**(12), 4210–4216.
- Parnell, A. J., Washington, A. L., Mykhaylyk, O. O., Hill, C. J., Bianco, A., Burg, S. L., ... Parker, A. R. 2015. Spatially modulated structural colour in bird feathers.

Scientific Reports, 5.

- Pasquale, A. J., Reinhard, B. M., & Dal Negro, L. 2011. Engineering Photonic–Plasmonic Coupling in Metal Nanoparticle Necklaces. **ACS Nano**, 5(8), 6578–6585.
- Pease, R. F., & Chou, S. Y. 2008. Lithography and other patterning techniques for future electronics. **Proceedings of the IEEE**, 96(2), 248–270.
- Piella, J., Merkoçi, F., Genç, A., Arbiol, J., Bastús, N. G., & Puntès, V. 2017. Probing the surface reactivity of nanocrystals by the catalytic degradation of organic dyes: The effect of size, surface chemistry and composition. **Journal of Materials Chemistry A**, 5(23), 11917–11929.
- Quantum Dots | Sigma-Aldrich. (n.d.). Erişim 20 Aralık 2019, <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html> adresinden.
- Reboud, V., Lévêque, G., Striccoli, M., Placido, T., Panniello, A., Curri, M. L., ... Torres, C. M. S. 2013. Metallic nanoparticles enhanced the spontaneous emission of semiconductor nanocrystals embedded in nanoimprinted photonic crystals. **Nanoscale**, 5(1), 239–245.
- Rechberger, W., Hohenau, A., Leitner, A., Krenn, J. R., Lamprecht, B., & Aussenegg, F. R. 2003. Optical properties of two interacting gold nanoparticles. **Optics Communications**, 220(1–3), 137–141.
- Reneker, D. H., & Yarin, A. L. 2008. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, 49, 2387–2425.
- Roduner, E. 2006. Size matters: Why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, 35, 583–592.
- Rogers, J. A., & Nuzzo, R. G. 2005. Recent progress in soft lithography. **Materials Today**, 8(2), 50–56.
- Ruditskiy, A., Peng, H.-C., & Xia, Y. 2016. Shape-Controlled Metal Nanocrystals for Heterogeneous Catalysis. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, 7(1), 327–348.
- Salata, O. V. 2004. Applications of nanoparticles in biology and medicine. **Journal of**

Nanobiotechnology, Vol. 2.

- Sanders, D. P. 2010. Advances in Patterning Materials for 193 nm Immersion Lithography. **Chemical Reviews**, **110**(1), 321–360.
- Schaal, P. A., Besmehn, A., Maynicke, E., Noyong, M., Beschoten, B., & Simon, U. 2012. Electrically Conducting Nanopatterns Formed by Chemical e-Beam Lithography via Gold Nanoparticle Seeds. **Langmuir**, **28**(5), 2448–2454.
- Seisyan, R. P. 2011. Nanolithography in microelectronics: A review. **Technical Physics**, **56**(8), 1061–1073.
- Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S., & Park, W. H. 2004. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. **Polymer**, **45**(9), 2959–2966.
- Stuart, M. A. C., Huck, W. T. S., Genzer, J., Müller, M., Ober, C., Stamm, M., ... Minko, S. 2010. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. **Nature Materials**, **9**, 101–113.
- Sun, D., Chang, C., Li, S., & Lin, L. 2006. Near-Field Electrospinning. **Nano Letters**, **6**(4), 839–842.
- Tan, S. J., Campolongo, M. J., Luo, D., & Cheng, W. 2011. Building plasmonic nanostructures with DNA. **Nature Nanotechnology**, **6**, 268–276.
- Taylor, G. 1969. Electrically Driven Jets. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, **313**(1515), 453–475.
- Teo, W. E., & Ramakrishna, S. 2006. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. **Nanotechnology**, **17**(14).
- Tokareva, I., Minko, S., Fendler, J. H., & Hutter, E. 2004. Nanosensors based on responsive polymer brushes and gold nanoparticle enhanced transmission surface plasmon resonance spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, **126**(49), 15950–15951.
- Torres-Giner, S., Pérez-Masiá, R., & Lagaron, J. M. 2016. A review on electrospun polymer nanostructures as advanced bioactive platforms. **Polymer Engineering & Science**, **56**(5), 500–527.

- Torres, A. J., Wu, M., Holowka, D., & Baird, B. 2008. Nanobiotechnology and Cell Biology: Micro- and Nanofabricated Surfaces to Investigate Receptor-Mediated Signaling. **Annual Review of Biophysics**, **37**(1), 265–288.
- Torun, I., Altintas, Y., Yazici, A. F., Mutlugun, E., & Onses, M. S. 2019. Solid-State Encapsulation and Color Tuning in Films of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals for White Light Generation. **ACS Applied Nano Materials**, **2**(3), 1185–1193.
- Torun, I., Celik, N., Hancer, M., Es, F., Emir, C., Turan, R., & Onses, M. S. 2018. Water Impact Resistant and Antireflective Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Spray Coating of Nanoparticles: Interface Engineering via End-Grafted Polymers. **Macromolecules**, **51**(23), 10011–10020.
- Toumey, C. 2009. Plenty of room, plenty of history. **Nature Nanotechnology**, **4**(12), 783–784.
- Tripathy, A., Sen, P., Su, B., & Briscoe, W. H. 2017. Natural and bioinspired nanostructured bactericidal surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, **248**, 85–104.
- Tseng, A. A., Chen, K., Chen, C. D., & Ma, K. J. 2003. Electron beam lithography in nanoscale fabrication: Recent development. **IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing**, **26**(2), 141–149.
- Wang, Y. Q., Ma, S., Yang, Q. Q., & Li, X. J. 2012. Size-dependent SERS detection of R6G by silver nanoparticles immersion-plated on silicon nanoporous pillar array. **Applied Surface Science**, **258**(15), 5881–5885.
- Wu, Y., Wang, D., & Li, Y. 2014. Nanocrystals from solutions: Catalysts. **Chemical Society Reviews**, **3**, 2112–2124.
- Xia, Y., Rogers, J. A., Paul, K. E., & Whitesides, G. M. 1999. Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures. **Chemical Reviews**, **99**(7), 1823–1848.
- Xie, Z., Chen, C., Zhou, X., Gao, T., Liu, D., Miao, Q., & Zheng, Z. 2014. Massively Parallel Patterning of Complex 2D and 3D Functional Polymer Brushes by Polymer Pen Lithography. **ACS Applied Materials & Interfaces**, **6**(15), 11955–11964.

- Yilmaz, H., Pekdemir, S., Ipekci, H. H., Burak Kiremitler, N., Hancer, M., & Serdar Onses, M. 2016. Ambient, rapid and facile deposition of polymer brushes for immobilization of plasmonic nanoparticles. **Applied Surface Science**, **385**, 299–307.
- Yim, E. K. F., Reano, R. M., Pang, S. W., Yee, A. F., Chen, C. S., & Leong, K. W. 2005. Nanopattern-induced changes in morphology and motility of smooth muscle cells. **Biomaterials**, **26**(26), 5405–5413.
- Yu, Q., Ista, L. K., Gu, R., Zauscher, S., & López, G. P. 2016. Nanopatterned polymer brushes: Conformation, fabrication and applications. **Nanoscale**, **Vol. 8**, 680–700.
- Yu, Q., Shivapooja, P., Johnson, L. M., Tizazu, G., Leggett, G. J., & López, G. P. 2013. Nanopatterned polymer brushes as switchable bioactive interfaces. **Nanoscale**, **5**(9), 3632–3637.
- Zeng, G., Duan, Y., Besenbacher, F., & Dong, M. 2012. Nanomechanics of Amyloid Materials Studied by Atomic Force Microscopy. **Atomic Force Microscopy Investigations into Biology - From Cell to Protein**.
- Zhang, B., Kang, F., Tarascon, J. M., & Kim, J. K. (2016, March 1). Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage. **Progress in Materials Science**, Vol. 76, 319–380.
- Zhang, S. Y., Regulacio, M. D., & Han, M. Y. 2014. Self-assembly of colloidal one-dimensional nanocrystals. **Chemical Society Reviews**, Vol. 43, pp. 2301–2323.
- Zhao, B., & Brittain, W. J. 2000. Polymer brushes: Surface-immobilized macromolecules. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, Vol. 25, 677–710.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Nuri Burak Kiremitler

Uyruğu: Türkiye (T.C)

Doğum Tarihi ve Yeri: 02.05.1987 - Niğde

Medeni Durum: Bekar

e-mail: nuriburak@erciyes.edu.tr

Yazışma Adresi: Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Melikgazi/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı - Kayseri	2016
Lisans	Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü - Eskişehir	2012
Lise	Niğde Anadolu Lisesi- Niğde	2005

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2013-Halen	Erciyes Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü -Kayseri	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1. Onses, M. S., Wan, L., Liu, X., **Kiremitler, N. B.**, Yılmaz, H., & Nealey, P. F. (2015). Self-Assembled Nanoparticle Arrays on Chemical Nanopatterns Prepared Using Block Copolymer Lithography. *ACS Macro Letters*, 4(12), 1356–1361.
2. Yılmaz, H., Pekdemir, S., Ipekci, H. H., **Kiremitler N. B.**, Hancer, M., & Serdar Onses, M. (2016). Ambient, rapid and facile deposition of polymer brushes for immobilization of plasmonic nanoparticles. *Applied Surface Science*, 385, 299–307.
3. Pekdemir, S., Karabel, S., **Kiremitler, N. B.**, Liu, X., Nealey, P. F., & Onses, M. S. (2017). Modulating the Kinetics of Nanoparticle Adsorption for Simple and High-Yield Fabrication of Plasmonic Heterostructures as SERS Substrates. *ChemPhysChem*, 18(15), 2114–2122.
4. **Kiremitler, N. B.**, Pekdemir, S., Patarroyo, J., Karabel, S., Torun, I., Puentes, V. F., & Onses, M. S. (2017). Assembly of Plasmonic Nanoparticles on Nanopatterns of Polymer Brushes Fabricated by Electrospin Nanolithography. *ACS Macro Letters*, 6(6), 603–608.
5. Altintas, Y., **Kiremitler, N. B.**, Genc, S., Onses, M. S., & Mutlugün, E. (2018). FRET enabled light harvesting within quantum dot loaded nanofibers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(6).
6. Karabel Ocal, S., Patarroyo, J., **Kiremitler, N. B.**, Pekdemir, S., Puentes, V. F., & Onses, M. S. (2018). Plasmonic assemblies of gold nanorods on nanoscale patterns of poly(ethylene glycol): Application in surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 532, 449–455.
7. Karagoz, S., **Kiremitler, N. B.**, Sakir, M., Salem, S., Onses, M. S., Sahmetlioglu, E., ... Yılmaz, E. (2019). Synthesis of Ag and TiO₂ modified polycaprolactone electrospun nanofibers (PCL/TiO₂-Ag NFs) as a multifunctional material for SERS, photocatalysis and antibacterial applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.
8. **Kiremitler, N. B.**, Torun, I., Altintas, Y., Patarroyo, J., Demir, V., Puentes, V., ... Onses, M. S. (2019). Writing chemical patterns using electrospun fibers as nanoscale inkpots for directed assembly of colloidal nanocrystals. *Nanoscale*.