

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

**METALİK NANOPARTİKÜLLERİN KENDİLİĞİNDEN
DÜZENLENMESİYLE ÜRETİLEN HETEROYAPILARIN
PLAZMONİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

**Hazırlayan
Sami PEKDEMİR**

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

Doktora Tezi

**Ekim 2019
KAYSERİ**

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

**METALİK NANOPARTİKÜLLERİN KENDİLİĞİNDEN
DÜZENLENMESİYLE ÜRETİLEN HETEROYAPILARIN
PLAZMONİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ
(Doktora Tezi)**

**Hazırlayan
Sami PEKDEMİR**

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

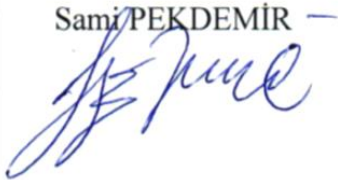
**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FDK-2017-7665 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Ekim 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.

Samir PEKDEMİR



“Metalik Nanopartiküllerin Kendiliğinden Düzenlenmesiyle Üretilen Heteroyapıların Plazmonik Ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Samî PEKDEMİR

Danışman

Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

Malzeme Bilimi Mühendisliği ABD Başkanı

Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES danışmanlığında **Sami PEKDEMİR** tarafından hazırlanan “**Metalik Nanopartiküllerin Kendiliğinden Düzenlenmesiyle Üretilen Heteroyapıların Plazmonik Ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi Mühendisliği** Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

18 / 10/ 2019

JÜRİ:

Danışman : Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES



Üye : Prof. Dr. Hakan USTA



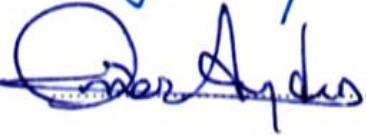
Üye : Doç. Dr. Evren MUTLUGÜN



Üye : Doç. Dr. Ersen TURAÇ



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ömer AYDIN



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 05/11/2019 tarih ve 2019/61-06 sayılı kararı ile onaylanmıştır.


05/11/2019

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında ilgi ve desteğini esirgemedi her karşılaştığım sorunda bana her türlü desteği sağlayan, akademik çalışma ahlâkı ve becerisini bize kazandırmak için çaba harcayan saygıdeğer ve kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca parçası olmaktan gurur duyduğum ÖNSES çalışma grubundaki çalışma arkadaşlarım ve güzel işler için benimle birlikte emek vermiş olan N. Burak KİREMİTLER, Hasan Hüseyin İPEKÇİ, Menekşe ŞAKİR ve diğer grup arkadaşlarıma desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Doktora sırasında aynı odayı paylaştığım meslektaşım ve arkadaşım Dr. Mehmet KURU'ya destek ve yardımları için teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde karşılığını ödeyemeyeceğim kadar emeği olan Merhum annem Fahriye Pekdemir ve babam Hüseyin Pekdemir'e bana güvendikleri ve destek oldukları için teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak çalışmalarım süresince her türlü yardımı ve fedakârlığı sağlayan, bana benden çok inan ve güvenen, saygımın ve sevgimin sonsuz olduğu eşim Zeynep PEKDEMİR'e, başımın tatlı belaları Fahriye ve Feride'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenmiştir: Proje Numarası: FDK-2017-7665

Sami PEKDEMİR

Ekim 2019, KAYSERİ

METALİK NANOPARTİKÜLLERİN KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENMESİYLE ÜRETİLEN HETEROYAPILARIN PLAZMONİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sami PEKDEMİR

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Ekim 2019

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

ÖZET

Bu tez çalışmasında, ıslak kimyasal yöntemler ile üretilen kolloidal altın nano partiküllerin (NPlerin) katı altlıklar üzerinde çevre dostu, ucuz ve ölçeklenebilir bir şekilde düzenlenmesiyle plazmonik aygıt uygulamalarına yönelik olarak yeni bir platform geliştirilmiştir. İlk olarak Si altlık üzerine sondan aşılama polietilen glikol (PEG) zincirlerine farklı boyutlardaki Au NPlerin bağlanma kinetiği gerçek zamanlı olarak kuartz kristal mikrotarazi ile izlenmiş ve bağlanan NPler SEM ile karakterize edilmiştir. Buradan elde edilen bilgilerle, ardışık ve tekrarlı bir şekilde Au NPlerin geniş alanlarda sabitlenmesiyle katı altlıklar üzerinde plazmonik heterojen yapılar (HYler) üretilmiştir. Plazmonik HYler yüzeyde güçlendirilmiş Raman spektroskopisi (SERS) ile nanomolar seviyesinde molekül tayinini mümkün kılmıştır. Plazmonik aygıt uygulamaları için elektrohidrokinamik jet yazma (E-jet) sistemi ile uçlarından aşılama polimerler yüzeyler üzerinde desenlenmiştir. Hidrofobik bir altlık üzerinde üretilen desenlerde kolloidal Au NPlerin kendiliğinden düzenlenmesi ile plazmonik diziler yüksek bir çözünürlük ve seçicilik ile üretilmiştir. Çalışmanın son kısmında yüzeye sabitlenmiş Au NPlerin üzerine polidopamin (PD) yardımı ile Ag nano yapılar büyütülerek kompozisyon bakımından heterojen plazmonik yapılar elde edilmiştir. Heterojen plazmonik yapılardaki elektron geçişleri ultra hızlı pompa-prop spektroskopisi, plazmonik aktiviteleri ise SERS ölçümleri ile yapısal özelliklerin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Geliştirilen plazmonik platform, güvenlik etiketlerinden çoklu molekül tayini yapan algılayıcı sistemlerine kadar farklı alanlarda kullanım için ümit vaat etmektedir.

Anahtar Kelimeler: PEG, Au Nanopartikül, SERS, Nano yapılar, polidopamin, plazmonik nano yapılar, E-jet.

**FABRICATION OF HETEROSTRUCTURES BY SELF ASSEMBLY OF
METALLIC NANOPARTICLES AND INVESTIGATION OF PLASMONIC
AND STRUCTURAL PROPERTIES**

Sami PEKDEMİR

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

PhD Thesis, October 2019

Supervisor: Assoc. Prof. Mustafa Serdar ÖNSES

ABSTRACT

In this study, a new platform was developed for plasmonic device applications by environmentally friendly, cheap and scalable assembly of wet-chemistry synthesized colloidal gold nanoparticles (NPs) on solid substrates. Firstl, the binding kinetics of Au NPs of different sizes on Si substrate modified with end-grafted poly(ethylene glycol) (PEG) chains was monitored in real time by quartz crystal microbalance and ex-situ SEM imaging of the immobilized NPs. Based on these results, plasmonic heterostructures (HSs) were fabricated on solid substrates by sequential and repetitive immobilization of Au NPs of varying diameter on solid substrates over large areas. Plasmonic HSs enabled molecular detection at nanomolar levels through surface enhanced Raman spectroscopy (SERS). The end grafted polymers wee patterned by electrohydrodynamic jet printing (E-jet) system for plasmonic device applications. Plasmonic nanostructures were obtained with high resolution and selectivity by self-assembly of colloidal Au NPs on the patterns fabricated on a hydrophobic substrate. In the last part of the study, compositionally heterogeneous plasmonic nanostructures were fabricated through polydopamine mediated growth of Ag nanostructures on the immobilized Au NPs. The electron transitions and plasmonic activities of HSs were studied as a function of the structural propertiesby ultra-fast pump-prop spectroscopy and SERS measurements, respectively. The developed plasmonic platform show great promise for applications that range from security labels to sensor systems for multiplex detection of molecules.

Keywords: PEG, Au Nanoparticles, SERS, Nanostructures, polydopamine, plasmonic nanostructures, E-jet.

İÇİNDEKİLER

METALİK NANOPARTİKÜLLERİN KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENMESİ İLE HETEROYAPILARIN ÜRETİLMESİ VE PLAZMONİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

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

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Nano Parçacıklar.....	3
1.2. NPlerin Üretim Yöntemleri ve uygulamaları	4
1.3. Metalik NPlerin plazmonları ve uygulamaları.....	7
1.3.1.Yüzeyde Güçlendirilmiş Raman Saçılması	8
1.4. Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik Soğurmalar.....	9
1.5. Polimer Fırçalar Ve Genel Özellikleri.....	11
1.5.1.Polimer Fırçaları Yüzeye aşılama Yöntemleri	15
1.5.1.1.Yüzeyden Aşılama	15
1.5.1.2.Yüzeye Aşılama.....	15
1.6. Elektrohıdrodınamik Jet Baskılama	16

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Kullanılan Malzemeler	19
2.2. Plazmonik HYlerin Üretimi Sırasında Kullanılan Üretim ve Karakterizasyon Teknikleri	19
2.2.1.Atomik Kuvvet Mikroskobu	19
2.2.2.Stokes Elipsometre	21
2.2.3.UV-Vis spektrometresi.....	22
2.2.4.Taramalı elektron mikroskobu	23
2.2.5.Raman spektroskopisi.....	25
2.2.6.UV-Ozon temizleyici	28
2.2.7.Ultrasonik temizleyici	28
2.2.8.QCM-D mikro terazi.....	28
2.3. Silisyum Yüzeylerin Üzerine HYlerin Hazırlanması	29
2.4. E-Jet Baskılama Yöntemi ile PEG Polimer Fırçaların Desenlenmesi ve Plazmonik Desenlerin oluşturulması.....	31
2.5. PD İle Modifiye Edilmiş Yüzeylerde Gümüş Nano Yapıları Büyütülmesi..	30

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. SERS Altlık Olarak Plazmonik HYerin Kolay Ve Yüksek Verimlilikte Üretilmesi İçin NP Adsorpsiyon Kinetiğinin Modüle Edilmesi	33
3.2. PEG Fırçalara Sabitlenmiş Au Nplerin PD Yardımı İle Ag Nano Yapılarla Modifiye Edilmesi Ve Karakterizasyonu	63
3.3. Plazmonik Desenler İçin Elektrohrodinamik Jet Baskılama Yöntemiyle Mikron Altı Polimer Fırça Desenlerin Büyük Ölçekte Üretilmesi Ve Karakterizasyonu.....	73

4. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	83
KAYNAKÇA	85
ÖZGEÇMİŞ.....	96

KISALTMALAR

SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscopy)
HY	: Heteroyapı
NY	: Nanoyapı
PEG	: Poli(etilen glikol)
Au	: Altın
Ag	: Gümüş
PD	: Polidopamin
E-jet	: Elektrohidrokinamik yazıcı
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy)
UFPPS	: Ultra hızlı pompa-probe spektroskopisi (ultra fast pump-probe spectroscopy)
NP	: Nano Parçacık

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1. PEG fırçalarıyla fonksiyonelleştirilmiş QCM sensörünün doygunluğa ulaştığı andaki alan başına sabitlenmiş altın NP sayısı.	37
Tablo 2. Farklı biriktirme metotları kullanarak PEG fırça aşılı yüzeylerde mikrometre kare başına sabitlenmiş altın NP'lerin sayısı. Tüm biriktirme işlemleri 1 saat boyunca yapıldı ve 2 dakika sonikasyon altında su içinde yıkanarak sonlandırıldı.....	39
Tablo 3. Biriktirme çevrimi sayısının bir fonksiyonu olarak, mikrometre kare başına ortalama sabitlenmiş olan Au NP sayıları.....	40
Tablo 4. NP boyutlarına ve boyut bileşimlerine göre oluşturulmuş HYlerin Raman sinayllerinden hesaplanmış olan güçlendirmefaktörü değerleri ve hesaplanmasında kullanılan parametreler	61

ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 3.1 PEG fırçaların üzerinde heteroyapıların oluşturulması. a – d) Sürecin şematik açıklaması. a) Bir silikon alt tabakaya aşılınmış PEG zincirleri, hetero-yapıların montajı için bir platform görevi görür. b) Büyük altın NP'ler ilk önce substrat üzerinde immobilize edilir, ardından bağlanmamış olanları uzaklaştırmak için altlık sonikasyon altında su ile yıkanır ve kurutulur. c) Küçük altın NP'ler daha sonra substrat üzerinde hareketsiz hale getirilir, ardından yıkama ve kurutulur. d) Rhodamine 6G, çözeltinin damlatılması ve ardından Raman saçılmasının ölçülmesi için çözücünün buharlaştırılması yoluyla substratın üstüne yerleştirilmiştir. e) Geniş yüzey alanları üzerinde tek tip yoğun sinyal oluşumunu gösteren Raman haritalama görüntüsü. f) 60 nm ve 20 nm çaplı altın NP'lerden oluşan HYlerin temsil eden bir SEM görüntüsü.....33
- Şekil 3.2 NP sabitleme işleminin QCM - D ile gerçek zamanlı olarak izlenmesi. a) Altın NP'lerin akışının, PEG fırçaları ile fonksiyonel hale getirilmiş sensör üzerinde 100 flowL min a 1 hacimsel akış hızında şematik gösterimi. b) Üç farklı boyuttaki parçacık için zamanın bir fonksiyonu olarak adsorbe edilmiş Au NPlerin kütle değişimi. Kütle Sauerbrey denklemi kullanılarak hesaplandı. c) 20 nm, d) 40 nm, e) 60 nm çapındaki Au NP'lerin yıkama ve kurutulmasının ardından sensörün SEM görüntüleri. Ölçek çubuğu 200 nm'dir.....35
- Şekil 3.3 Voight Modeli. Üç farklı boyuttaki NPler için zamanın bir fonksiyonu olarak adsorbe edilmiş Au NPlerin kütle değişimi. Kütle Voight modeli kullanılarak hesaplandı. b) Au NP'lerin üç farklı çaptaki immobilizasyon için zamanın bir fonksiyonu olarak bahsedilen dağılımın değişimi kaymaktadır.....36
- Şekil 3.4. Farklı yöntemlerle altın NP'lerin immobilizasyonu. Birinci, ikinci ve üçüncü sütunlar, durgun bir çözelti içine daldırılarak, bir çözelti damlatılarak ve sürekli çalkalana bir çözelti içine daldırılarak NP sabitleme işlemlerinin yapıldığını göstermektedir. Tüm biriktirme işlemleri 1 saat süreyle yapıldı ve

- 2 dakika sonikasyon altında su ile yıkanarak sonlandırıldı. SEM görüntüleri ölçü çubuğu 200 nm'dir.38
- Şekil 3.5 Altın NPS'lerin döngüsel birikimi. İmmobilizasyon işlemi, Au NP çözeltisinin damlatılmasından sonra 1 saat boyunca bekledikten sonra 2 dakika boyunca su altında yıkanmıştır ve azotla kurutularak tamamlanmıştır. Bu işlem, SEM görüntülerinin solunda belirtilen sayıda tekrar edilmiştir. Ölçek çubuğu 200 nm'dir39
- Şekil 3.6. Aynı immobilizasyon süresi boyunca PEG fırçaları üzerine Au NP'lerin tekli ve çoklu birikimi. Üst sıra, 5 saat boyuncatek seferde sabitlenmiş durumundaki NPlerin SEM görüntülerini göstermektedir. Alt sıra, sabitlenmiş durumundaki NPlerin SEM görüntülerini, her biri 1 saat boyunca 5 kez tekrarlanmış işlemi göstermektedir. Au NP'lerin çapı görüntünün üstünde verilmiştir.40
- Şekil 3.7. İmmobilizasyon işleminin tekrarlanmasının PEG ve P2VP fırçalar üzerinde sabitlenmiş NPlerin yoğunluğu üzerindeki etkisi. Altlık işlevselleştirmek için kullanılan fırçanın kimyası solda verilmiştir. İmmobilizasyon çevrimlerinin sayısı görüntülerin üstünde verilmiştir. Sitrat stabilize Au NPlerin çapı 20 nm'dir. PEG fırçalarındaki ortalama hareketsiz Au NP sayısı 238 NP / μm^2 (1 $\times$), 513 NP / μm^2 (3 $\times$), 841 NP / μm^2 (5 $\times$) şeklindedir. P2VP fırçalarda ortalama hareketsiz Au NP sayısı 382 NP / μm^2 (1 $\times$), 409 NP / μm^2 (3 $\times$), 413 NP / μm^2 (5 $\times$) şeklindedir. Ölçek çubuğu 200 nm'dir.42
- Şekil 3.8. a) 20 nm, b) 40 nm ve c-d) 60 nm çaplarında immobilize edilmiş Au NPlerde rodamin 6G'nin Raman saçılma spektrumları. Açıklamada verilen harfler, Au NP'leri PEG fırçaları üzerinde sabitlemek için kullanılan biriktirme çevrimlerinin sayısını temsil eder. Her biriktirme çevrimi, bir Au NP çözeltisini düşürmek ve 1 dakika süreyle su altında sonikasyon altında yıkamak suretiyle immobilizasyondan oluşmaktadır. A: 1 döngü, B: 2 döngü, C: 5 döngü, D: 7 döngü, E: 9 döngü44
- Şekil 3.9. a) 20 nm, b) 40 nm ve c) 60 nm çapındaki parçacıklar için PEG fırça aşılı cam altlıklar üzerinde immobilize edilmiş Au NPlerin UV-spektrum spektrumları. Partikülün her boyutu için, immobilizasyon işlemi, açıklamada belirtildiği gibi 1, 3 ve 5 kez tekrar edildi.....44

Şekil 3.10. PEG fırçalardaki Au NPlerin HYleri. Heteroyapı oluşturmak için kullanılan parçacıkların çapları SEM görüntülerinin solunda verilmiştir. Tüm çiftler için, büyük NPlar ilk önce 1 saat süreyle bir Au NP çözeltisinin damlatılmasından sonra 2 dakika boyunca su altında yıkanarak ve azotla kurutularak oluşan immobilizasyon işleminin 5 kez tekrarı ile sabitlenmiştir. Küçük parçacık için immobilizasyon döngü sayısı görüntülerin üstünde verilmiştir. Ölçek çubuğu 200 nm'dir.....46

Şekil 3.11. a) 60 nm ve 20 nm, b) 40 nm ve 20 nm, c) 60 nm ve 40 nm'den oluşan Au NP'lerden oluşan heteroyapılar üzerinde rodamin 6G'nin Raman saçılma spektrumları. Her parça için beş farklı spektrum dahil edildi: Her bir parçanın birinci ve ikinci tayfı sırasıyla beş biriktirme ve yıkama çevrimi ile sabitlenmiş küçük ve büyük Au NPlere karşılık gelir. Kalan üç spektrum, büyük NPlerin 5 biriktirme ve yıkama devresinde immobilizasyonu ve ardından küçük partikülün sırasıyla 1, 3 ve 5 biriktirme içerisinde immobilizasyonu ve yıkama döngüleri ile üretilen heteroyapılardan oluşur. Her bir grafikteki spektrum, 1361 cm^{-1} konumundaki en yüksek pik şiddetine sahip spektruma göre ayarlandığını belirtmek gerekir. Bu ayarlama nedeniyle, aynı durumdaki grafikler (örneğin, 20 nm 5 x 1 s), kısım b ve kısım c'de farklı görünmektedir47

Şekil 3.12 HYlerde elde edilen rodamin 6G SERS sinyalleri. a) HYlerden elde edilen rodamin 6G Raman spektrumlarının, tek boyutlu NPlerden oluşan immobilize Au NPlerden elde edilenlerle karşılaştırılması. Bütün NPlar, immobilizasyon işleminin 5 kez tekrarlanmasıyla biriktirildi. Rodamin 6G'nin konsantrasyonu, tüm spektrumlar için $100\text{ }\mu\text{M}$ 'dır. b) Rodamin 6G konsantrasyonunun molekülün karakteristik piklerin şiddetine etkisi, her spektrumun üzerinde ait olduğu konsantrasyon belirtilmiştir. Her spektrumun üstündeki ikinci sayı, 1361 cm^{-1} 'de pik şiddeti eşitlemek için her spekturuma uygulanan büyütme derecesini gösterir. Örneğin, 1361 cm^{-1} 'deki pik şiddetinin, 1 nM 'a kıyasla $100\text{ }\mu\text{M}$ 'da rodamin 6G konsantrasyonunda 1700 kat daha yüksektir. Kullanılan numunelerdeki HYler 60 nm ve 20 nm partiküllerden oluşmaktadır.....48

Şekil 3.13. Farklı altlıklar için güçlendirme faktörü ve 1361 cm^{-1} pozisyonundaki Raman bandının şiddetleri.....48

Şekil 3.14. PEG fırça aşılı cam altlıklar üzerine monte edilmiş HYlerin UV-vis soğurma spektrumları. Her bir NP boyutu için, sabitleme işlemi 5 kez tekrar edildi.....	49
Şekil 3.15. Döngüsel birikimin, altlıkların su temas açısına etkisi ve SERS özellikleri. a) Prosesin farklı aşamalarından sonra yüzeylerin su temas açısı. PEG'nin aşılınması, 60 nm ve 20 nm partiküllerin immobilizasyonu sonrasında özdeş altlıklar üzerinde ölçümler yapıldı. b) 60 nm ve 20 nm NPlerin 5'er kez sabitleme işlemi yapılmasıyla oluşan HYlerin üzerine Etanol ve su içinde çözülmüş 1 μ M rodamin 6G'nin Raman spektrumları. Etanol içindeki 1 μ M rodamin 6G'den ölçülen spektrumunun üzerindeki sayı, 1361 cm^{-1} 'deki pik şiddetinin eşitlenmesi için spektruma uygulanan büyütme derecesini göstermektedir.	50
Şekil 3.16. UFPPS ile analiz yapımının şematik gösterimi.....	51
Şekil 3.17. Farklı hareketsiz kılma süresi olan PEG fırçalardaki Au NPlerin a) 20 nm, b) 40 nm, c) 60 nm ve hetero yapılarına ait d) 60 + 20 nm, 60 + 40 nm ve 40 + 20 nm lineer absorpsiyon spektrumu. Şeklin sağ tarafı, incelenen Au NP'lerin SEM görüntülerini göstermektedir.....	52
Şekil 3.18. 520 nm ve 650 nm'de uyarma üzerine farklı zaman gecikmeli, Au NP'lerin ve plazmonik hetero-yapıların geçici absorpsiyon spektrumu.....	53
Şekil 3.19. 520 nm ile uyarılma üzerine 650 nm probunda 60 nm, 60 + 40 nm ve 60 + 20 nm Au NP'lerin plazmon ağartma sönüm eğrileri.....	54
Şekil 3.20. PEG fırçaları üzerindeki a) 40 nm, 40 + 20 nm ve 40 + 60 nm Au NP'lerin, ve b) 20 nm, 40 nm ve 20 + 40 nm Au NP'lerin, 520 nm uyarım ile 525 nm prob dalga boyundaki plazmon ağartma sönüm eğrileri.	54
Şekil 3.21. Farklı immobilizasyon döngüleri ile PEG fırçaları üzerinde sabitlenen a) 20 nm Au NP'lerin ve b) 60 nm Au NP'lerin, 520 nm uyarım ile 525 nm prob dalga boyundaki plazmon ağartma sönüm eğrileri	55
Şekil 3.22. Au-Ag HY'lerin üretim ve karakterizasyon şeması.....	62
Şekil 3.23. Farklı biriktirme sürelerinde elde edilmiş SEM görüntüleri	63
Şekil 3.24. NY çaplarının biriktirme sürelerine göre değişimi	64
Şekil 3.25. Farklı boyutlardaki Au NPlerin üzerine büyütülmüş olan Ag NYlerin SEM görüntüleri	64

- Şekil 3.26. Büyütülen HYlerin TEM ve FESEM analizleri. a) – b) Farklı boyutlardaki (a) 60 nm, b) 20 nm) Au NPlerin üzerine büyütülmüş olan Ag NYlerin TEM görüntüleri, c) – d) Farklı boyutlardaki (a) 20 nm, b) 60 nm) Au NPlerin üzerine büyütülmüş olan Ag NYlerin FESEM görüntüleri, e) – g) Farklı boyutlardaki (e) 20 nm , f) 40 nm, g) 60 nm) Au NPlerin üzerinde ve çevresinde büyüyen Ag NYlerin SEM görüntüleri (ölçü birimi 50 nm), h) büyütme mekanizmasının şematik gösterimi65
- Şekil 3.27. Optik soğurma Dalga boyu aralıklarının ölçülmesi. a) 4 saat PD süresi, b) 6 saat PD süresi, c) 14 saat PD süresi 66
- Şekil 3.28. 520 nm dalga boyunda uyarma üzerine farklı zaman gecikmeleri olan a) PEG fırçalarında PD kaplı Au NP'lerin geçici absorpsiyon spektrumları ve b) PEG fırçaları üzerindeki Au-Ag HYlerin geçici absorpsiyon spektrumları67
- Şekil 3.29. 400 nm dalga boyunda uyarma üzerine farklı zaman gecikmeleri olan a) PEG fırçalarında PD kaplı Au NP'lerin geçici absorpsiyon spektrumları ve b) PEG fırçaları üzerindeki Au-Ag HYlerin geçici absorpsiyon spektrumları..... 68
- Şekil 3.30. Au-Ag NYlerin ve dopamin kaplı Au NP'lerin plazmon ağartıcılarının 520 nm dalga boyu ile uyarılması üzerine sönümlenme eğrileri (yaklaşık 520 nm) 68
- Şekil 3.31. Au-Ag NYlerin a) 6 saat PD kaplı, b) 14 saat PD kaplı olan numunelerin 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla farklı zaman gecikmelerindeki geçici absorpsiyon spektrumları.69
- Şekil 3.32. Farklı PD kaplama sürelerine sahip Au-Ag NYlerin 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla a) 400 nm’de ve b) 500 nm’de zamanla değişiminin incelenmesi..... 70
- Şekil 3.33. Farklı boyuttaki Au NPlerin üzerine büyütülmüş HYlerin SERS sinyalleri, a) 20 nm, b) 40 nm, c) 60 nm 70
- Şekil 3.34. Farklı proses tekrarlama sayılarıyla (1, 3, 5 kez), 2 saat PD kaplama sonrasında farklı sürelerde (6, 24 saat) Ag biriktirilmiş HYlerin rodamin 6G damlatıldıktan sonra Raman spektrokopsi ile ölçülmüş olan SERS spektrumları..... 71

- Şekil 3.35. E-jet baskı kullanılarak hidrofobik olarak değiştirilmiş yüzeyin modellenmesinin şematik gösterimi. a) Si altlığın temizlenmiş ve UV-ozonla muamele edilmiş yüzeyi, hidrofobik hale gelen bir FAS tabakası ile kaplandı. Burada tüm yüzeydeki OH gruplarının FAS tarafından tüketilmediği vurgulamak gerekir. b) Hazırlanmış PEG çözeltisi, modifiye Si yüzeyine e-jet ile baskılandı, ardından ısıtıldı ve yıkandı, böylece polimer fırçaların üzerine Au NPlerin sabitlenmesi sağlanmıştır. c) Hidrofobik (üst) ve hidrofilik (alt) yüzey üzerinde desenli yıkanmış PEG lekelerinin AFM görüntüleri. d) Desenli PEG dizileri üzerinde hidrofobik yüzey üzerinde hareketsizleştirilmiş 60 nm Au NPlerin SEM görüntüleri. Ayrıca, şekilde işaretlendiği gibi hidrofobik ve hidrofobik yüzeylere basılmış çeşitli boyutlarda tekli noktaların SEM görüntüleri de gösterilmiştir. 73
- Şekil 3.36. Hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerdeki çeşitli işlemlerden sonra tek bir PEG noktasının AFM görüntüleri. Üst sıra (hidrofilik yüzey): PEG'in a) ilk baskılanmış hali, b) ısıtıldıktan sonra, c) tepkimeye girmemiş ve fazla PEG'nin yıkanmasından sonra. d) Aşılama işlemleri boyunca kesit profili değişimi. Alt sıra (hidrofobik yüzey): PEG'in e) ilk baskılanmış hali, f) ısıtıldıktan sonra, g) tepkimeye girmemiş ve fazla PEG'nin yıkanmasından sonra. h) Aşılama işlemleri boyunca kesit profili değişimi..... 74
- Şekil 3.37. Desenli PEG sütunlarının AFM görüntüleri ve çizgi profili. a) yıkama sonrasında alınan AFM görüntüsü. b) ısıtmadan (120 ° C) sonra alınan AFM görüntüsü. c) Tavlama sonrası tek bir PEG noktasının AFM görüntüsü. d) FAS modifiye Si altlığın yüzeyi üzerindeki PEG konfigürasyonunun gösterimi. e) Isıtmanın ardından FAS (b'deki) ve PEG'in (c'deki) AFM kesit profili 75
- Şekil 3.38. PEG noktalarının desenli dizileri üzerinde 60 nm Au NPlar sabitlenmiştir. Hidrofobik yüzeylerde a) Nokta dizilerinin Raman haritalaması ve b) Tek noktadan alınmış SEM görüntüsü. Hidrofilik yüzeylerde c) Dizilerin Raman haritalaması ve d) Tek noktadan alınmış SEM görüntüsü. e) Si yüzeydeki desenlenmemiş PEG üzerinde sabitlenmiş 60 nm Au NPlerden (üstte kırmızı), hidrofilik yüzeyde sabitlenmiş 60 nm Au NPlerden (merkez mavi) ve hidrofobik yüzeyde sabitlenmiş 60 nm Au NPlerden (altta yeşil) ortalama (10 nokta) ölçülmüş rodamin 6G'nin (100 uM) SERS sinyalleri 76

- Şekil 3.39. Hidrofobik yüzey üzerinde rodamin 6G'nin çeşitli boyutlarda sabitlenmiş Au NPlerin SEM görüntüleri ve SERS spektrumları a) İmmobilize Au NP boyutunun SERS sinyali üzerindeki etkisi. Ayrıca her bir boyut için tek bir noktanın SEM görüntüsü de gösterilmiştir. b) Alan başına (μm^2) düşen Au NP sayısı (her bir değer 20 noktadan alınan değerlerin ortalamasıyla hesaplanmıştır) ve farklı NPlerin hizalanmış hallerini gösteren SEM görüntüsü..... 78
- Şekil 3.40. Desenlenmiş yüzeylerde immobilize edilmiş 60 nm Au NPlerin boyutu için çeşitli konsantrasyonlarda rodamin 6G'nin SERS spektrumları 78
- Şekil 3.41. Desenlenmiş farklı NP boyutlarının Raman haritalama görüntüleri ve belirtilen bölgelerin 1361 cm^{-1} pik pozisyonundaki şiddetlerinin değişimlerini gösteren kesit grafikleri..... 79
- Şekil 3.42. NP boyutuna bağlı olarak elde edilen Raman pik şiddetlerinin histogramları ve onlara eşlik eden normal dağılım fonksiyonları. NP boyutuna bağlı olarak elde edilen Raman spektralleri ve 1361 cm^{-1} pik pozisyonundaki ortalama şiddet değerleri 80

GİRİŞ

Bir malzemenin, “nano malzeme” olarak tanımlanabilmesi için en az bir boyutunun 100 ile 1 nm arasında bir büyüklükte ölçüye sahip olması gerekmektedir. Bu tanım içerisinde değerlendirilebilen metalik nano parçacıklar (NPlere) ilginç optik ve elektronik özellikleri nedeniyle ilgi çekici bir hal almaktadır. Bu nanoyapıların (NYlerin) gösterdikleri sıra dışı özelliklerin, elde edildikleri maddenin katı halinden farklı olmasının nedeni kuantum boyut etkisi ile açıklanmasına rağmen hâlâ birçok keşfedilmeyi beklenen gizem barındırmaktadırlar.

Günümüzde, plazmonik metal NPlere adanan muazzam miktardaki çalışma, yeni bir keşif oldukları izlenimini verebilir. Aslında, uzun ve şanlı bir bilimsel ve teknolojik geçmişe sahip olan bu NYlere olan mevcut ilgi, daha uzun süredir devam eden bir ilginin canlanmasından ibarettir. İnsanlar bir bakıma 1500 yıldan uzun süredir plazmonik metal NPleri üretiyorlardı. Camlara renk vermek için kullandıkları bu yöntemlerde camın içerisine ekledikleri metal katkıları cama değişik renkler verilmesinde kullanılmıştır. Bu örneklerin en eskisi olarak bilinen ve hâlâ British Museum’da sergilenen M.S. 300 yılına ait olan Lycurgus kupasıdır. Normal şartlarda dışarıdan bakıldığında yeşil renk görülen kupa, içerisinden ışık geçirildiğinde kırmızı bir görünüm almaktadır. Tabii ki o zamanlarda ustalar bu kupayı üretirken, ne altın NPlere üretmek gibi bir kasıtları ne de bu NPlerden kaynaklanan plazmon rezonansları kullanarak kırmızı renk elde etmek gibi bir kasıtları vardı. Fakat, her ne kadar farkında olmasalar da, bu eserleri gelecekteki meraklı bilim insanlarını hareket geçirmek için bir kıvılcım olacaktı.

Metalik NPlerin bu ilginç özelliklerinin temelinde, NP içindeki serbest elektronlar dışarıdan gönderilen bir elektromanyetik dalga ile etkileşmesi salınım yapmaya başlar. Bu salınım hareketi sonucu NP yüzeyinde plazmon rezonansları oluşur. Yüzeyde oluşan bu plazmon rezonansları nedeniyle NPlere ilginç optik özellikler gösterirler.

Metalik NPlerin üretim yöntemlerini “Aşağıdan Yukarı”(Bottom Up) ve “Yukarıdan

Aşağı”(Top Down) olmak üzere iyiye ayırabiliriz. Bu yöntemlerin birbirlerine göre üstünlükleri olmasına karşın her bir yöntemin zayıf olduğu bir yanı vardır. Bu yöntemler sadece NP üretmek için değil aynı zamanda bu nano bloklarla NYlerin oluşturulmasına da imkân sağlamaktadır. Her iki yönteminde avantaj olan kısımlarının birleştirilmesi gelecek nesil teknolojilerin üretilmesi için umut vaat etmektedir.

Bu tez çalışmasında, metalik NPlerin yüzeyler üzerinde sabitlenerek organize edilmiş plazmonik yapılar karakterize edilmiştir. Tezin amacı, plazmonik NPlerin organize edilmesi ile ortaya çıkarılabilecek olan ilginç optik özelliklerin araştırılmasıdır. Bu araştırmalar esnasında kullanılan üretim ve karakterizasyon yöntemleri sayesinde metalik NPlerle heteroyapıların (HYlerin) oluşturulması, oluşturulan HYlerin yapısal ve optik özelliklerinin araştırılması bu çalışmayı özgün kılmaktadır. Bu tez çalışması temel olarak 3 kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda, poli (etilen glikol) (PEG) polimer zincirlerinin yüzeye aşılması ile elde edilen fonksiyonel yüzeylere farklı boyutlardaki altın (Au) NPler sabitlenerek plazmonik HYler oluşturulmuştur. Ticari olarak temin edilmiş NPlerle oluşturulan HYlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (Scaning Electron Microscopy, SEM) ile yapısal özellikleri, Raman spektroskopisi ile plazmonik özellikleri incelenmiştir. İkinci kısımda yapılan çalışmalarda, Yüzeyler üzerine sabitlenmiş olan Au NPlerin üzerine polidopamin (PD) yardımı ile gümüş (Ag) NYler büyütülmüştür. Bu NYlerin yapısal karakterizasyonu için SEM ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (Tunneling Electron Microscopy, TEM) kullanılmıştır. Ayrıca Plazmonik özelliklerinin incelenmesi için Raman spektroskopisi, doğrusal optik özellikleri için UV-Vis spektrofotometre ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin incelenmesi için ultra hızlı pompa-probe spektroskopisi (ultra fast pump-probe spectroscopy, UFPPS) kullanılmıştır. Çalışmanın üçüncü kısmında, elektro hidrodinamik jet yazıcı ile uç fonksiyonlu PEG polimerler silisyum (Si) altlık yüzeylere baskılanacaktır. Baskılanmış olan PEG üzerine Au NPler bağlanarak yüzeyler üzerinde desenlenmiş plazmonik desenler oluşturulacaktır. PEG desenlerin yüzey üzerine baskılanmasından, polimer fırça haline gelmesine kadar olan süreçte PEG desenler Atomik kuvvet mikroskobu ile karakterize edilecektir.

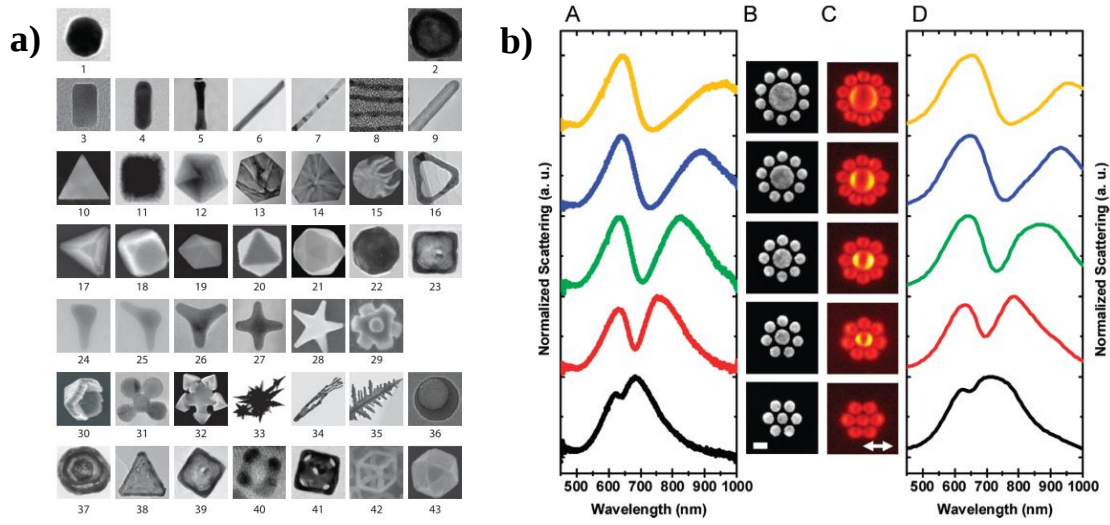
1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Nano Parçacıklar

Boyutları 1-100 nm arasındaki yapılar nano parçacık (NP) olarak tanımlanmaktadır (*Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*, 2004). Bu kritik tanımın yapılması, bu boyutlarda iken NPlerin yüzey alanı / hacim oranının artmasıdır. Bu artıştan kasıt yüzeydeki atom sayısının NPnin iç hacminde kalan atom sayısına oranıdır. Bu fraksiyon arttıkça malzeme katı halindeki özelliklerin farklı özellikler göstermeye başlar. Bu özellikler aslında malzemede sürekli olan fakat katı hacminin yüzey alanına oranının yüksek olması nedeniyle katı hacim özellikleri tarafından baskılanır. İnce film teknolojilerinin gelişmesiyle malzemelerin yüzey özelliklerinin katı fazına göre farklılık gösterdiği anlaşılmıştır. Bu da yüzey alanı / hacim oranının malzemenin yüzey özelliklerinin ortaya çıkmasında kritik bir parametre olduğunu ortaya koymuştur.

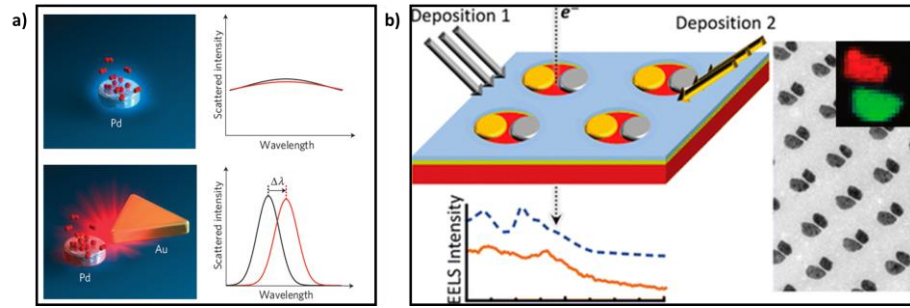
Metal (Robenek, 1990), yarıiletken (Trindade, O'Brien, & Pickett, 2001), kompozit (Farmer & Patten, 2001) ve organik polimerlerden (X. J. Xu, Chow, & Gan, 2002) NPler oluşturulabilmektedir. Şekil 1.1.'de farklı şekil ve biçimde sentezlenmiş olan metalik NPler görülmektedir (Tan, Campolongo, Luo, & Cheng, 2011a). Birbirlerinden farklı geometrik şekil ve farklı kompozisyona sahip olan metalik NPler, birbirlerinden farklı plazmonik özellikler gösterirler. Metalik NPlerin bireysel plazmonik özelliklerinin yanı sıra bir araya gelmiş NPlerin kolektif halde ortaya çıkan plazmonik özellikleri de ilgi çekicidir (Lassiter et al., 2012). Bu yüzden farklı özelliklere sahip plazmonik metal NPleri belirli platformlarda bir araya getirmek önemlidir.



Şekil 1.1. a) Farklı şekil ve biçimde sentezlenmiş olan metalik NPler (Tan, Campolongo, Luo, & Cheng, 2011b), b) Plazmonik nano yığınların saçınım spektrumları (Lassiter et al., 2012).

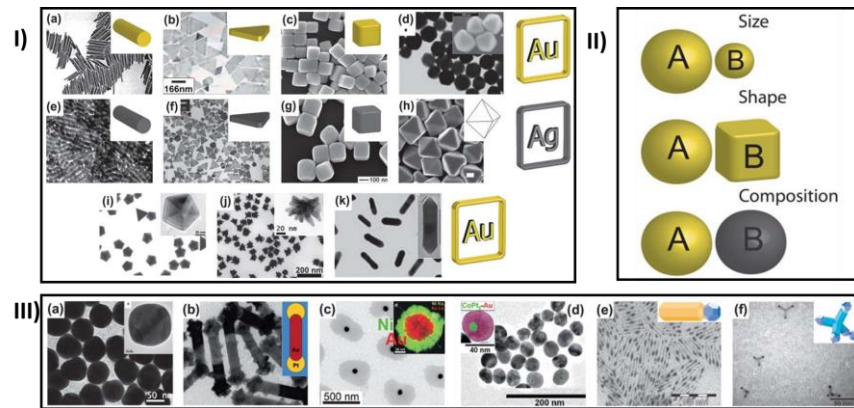
1.2. NPlerin Üretim Yöntemleri ve uygulamaları

Literatürde benzer amaçlı nano yapıları (NYleri) üretmek için kullanılan yöntemleri “aşağıdan yukarı (kendiliğinden organize olabilen)” ve “yukarıdan aşağı (litografi ile şekillendirme)” olmak üzere ikiye ayırabiliriz. Şekil 1.2.a’da gösterilen çalışmalarda olduğu gibi “yukarıdan aşağı” yöntemde genellikle elektron demeti litografisi (EBL) veya farklı litografi teknikleri (şekil 1.2.b) ile desenlenmiş olan yüzeylerin üzerine metal buharlaştırma yöntemleri ile metal kaplandıktan sonra kaldırma(lift-off) yada dağlama (etching) yöntemleri ile yüzeylerde nano yapılar oluşturulur (N. Liu, Tang, Hentschel, Giessen, & Alivisatos, 2011; Patze, Huebner, Weber, Cialla-May, & Popp, 2016; M. Zhang et al., 2015). Üretimde yüksek doğruluk ve tekrarlanabilirlik gibi avantajları olmasına rağmen, üretilen yapılar polikristaldir ve yüzey pürüzlülüğüne sahiptir. Ayrıca bu yöntemlerin hem geniş alanlara uygulanması zordur hem de yüksek maliyetli ve özelleşmiş ileri teknoloji sistemlere gereksinim duyar.



Şekil 1.2. Yukarıdan aşağı yöntemi ile üretilmiş olan NYler, a) EBL yöntemi ile üretilmiş olan Au-Pd hetero yapılar (N. Liu et al., 2011), b) Nano damgalama litografisi ile üretilmiş düzenli desenlere farklı açılardan metal biriktirilmesi ile oluşturulan hetero yapılar (M. Zhang et al., 2015).

Diğer yöntem olan “aşağıdan yukarı” yaklaşımda, kimyasal yollarla sentezlenmiş çeşitli şekil ve içeriğe sahip NP’ler (şekil 1.3.a) çeşitli moleküllerle etkileşimler kullanılarak koloidal olarak bir solüsyon içerisinde kararlı hale getirilip, bu NP’lerle hetero yapılar (şekil 1.3.b) oluşturulabilmektedir (Romo-Herrera, Alvarez-Puebla, & Liz-Marzán, 2011b; Stolarczyk, Deak, & Brougham, 2016). “Yukarıdan Aşağı” üretim yöntemindeki kadar kontrollü ve ileri seviyede hetero yapılar oluşturmak için NP’lerin birbirleri arasındaki mesafeler DNA molekülleri kontrol yöntemi kullanılmaktadır (Tan et al., 2011a). Fakat asıl sorun ortaya çıkan nano yapıların, yüksek verimlilikte ve geniş alanda uygun altlıkların üzerine uygulanacağı zaman ortaya çıkmaktadır. Bu sorunun çözümü için nano yapıların uygun altlıklarda oluştuktan sonra aygıt uygulamaları için uygun kuru halde bir platformun ortaya çıkması gerekir.



Şekil 1.3. I) Farklı şekillere sahip; Au NPlar a) çubuk, b) üçgen, c) kübik, d) oktohedral; Ag NPlar e) çubuk, f) üçgen, g) kübik, h) oktohedral; i) dekahedral Au, j) nano yıldız, k)

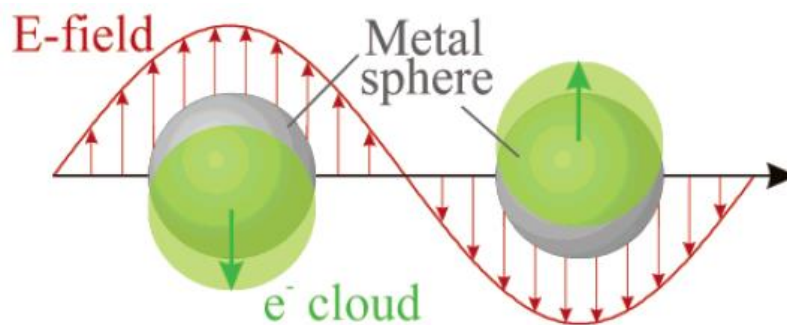
sivri uçlu nano çubuk. II) Heterojen ikili yapıların muhtemel çeşitlilik olasılıkları, III) çekirdek-kabuk blok yapılar a) Au çubuk@Ag oktahedral, b) Ucu Pt kaplı Au çubuk, c) Au@Ni küre, d) Au kürelerin üzerinde CoPt₃ magnetik küreler, e) bir ucu Au olan CdSe çubuk, f) CdSe çubukta Au uçlar. (Romo-Herrera, Alvarez-Puebla, & Liz-Marzán, 2011a)

Koloidal NP'lerin yüzeylere sabitleştirilerek hetero yapıların doğrudan yüzeyde oluşturulması yaklaşımı bu sorunun çözümü için büyük ümit vaat etmektedir (Biswas et al., 2015; Diamanti, Arifuzzaman, Genzer, & Vaia, 2009; X. Liu et al., 2015). Bu yaklaşım, belli bir boyut, şekil, yüzey pürüzlülüğü ve kristal yapıya sahip büyük miktarda bulunabilen koloidal NP'lerden, istenilen altlıklara doğrudan hetero yapıların oluşturulması için avantaj sağlamaktadır. Daha önce yapılan benzer çalışmalarda (X. Liu et al., 2015; Onses & Nealey, 2013), EBL kullanılarak yapılan kimyasal nano desenler, koloidal altın (Au) NP'lerin belli pozisyonlarda yönelmiş şekilde tek bir hetero yapı oluşturmasını sağlamıştır. Fakat EBL'nin yüksek maliyeti ve seri üretim için uygun olmaması pratik uygulamalarda engel oluşturur. Yakın zamanda Bach ve arkadaşları, elektrostatik olarak kendiliğinden organize olabilen DNA ile modifiye edilmiş Au NP'lerin farklı tiplerde hetero yapılar oluşturmada çok etkili olduğunu göstermiştir (Lloyd et al., 2017; Zheng et al., 2015). Kendiliğinden organize olabilen yöntemlerdeki dikkate değer yüksek verim seviyesine rağmen, benzer nano yapıların pahalı ve zaman kaybettiren koloidal NP'lerin yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmesine gerek kalmadan büyük oranda yüzey kaplama oranıyla geliştirilmesi hâlâ arzulanmaktadır. Bunun yanı sıra, farklı metallerin ikili ve üçlü kombinasyonları (Zou et al., 2017) ile oluşturulan nano yapıların uyarılma dalga boyları geniş bir alandan değiştirilebildiği (Rao et al., 2017) gibi plazmonik özellikleri sayesinde foto katalitik (R. Xu et al., 2017) ve manyeto-optik (Melnikau et al., 2017) iyileştirme açısından ilginçtir. Bu hetero yapıların üretilmesinde aynı bileşenlere sahip NP'lerin farklı boyutları kullanıldığı gibi farklı bileşenlerin periyodik yapıları da plazmonik açıdan ilginçtir (Sharma, Pudasaini, Ruiz-Zepeda, Vinogradova, & Ayon, 2014; Zhu, Li, & Zhao, 2014). Bu yapılar polidopamin (PD) (Lee, Dellatore, Miller, & Messersmith, 2007) ve farklı yöntemlerle (Compagnini, Messina, Puglisi, & Nicolosi, 2007; Mallin & Murphy, 2002) elde edilebilmektedir. PD'nin her yüzeye yapışabilme ve metal iyonları indirgeyebilme kabiliyeti sayesinde her türlü metal kaplama istenilen yüzeylere yapılabilir (Lee et al., 2007). Böylece solüsyon

içindeki NP'lerin yüzeyleri PD ile modifiye edilerek çeşitli metal iyonlarının ve moleküllerin bağlanmasına imkân sağlamaktadır (Bu & Lee, 2012; Zhou et al., 2014, 2016).

1.3. Metalik NPlerin plazmonları ve uygulamaları

Belirli yüzeylerde karmaşık nano yapıların oluşturulması, elektronik (Cui, 2001), fotonik (Turek et al., 2016), nano elektromekanik sistemler (Kim, Xu, Guo, & Fan, 2014), enerji depolama (Pikul, Gang Zhang, Cho, Braun, & King, 2013), sensörler (N. Zhang et al., 2015) ve biyoteknoloji (Onses, Pathak, Liu, Cerrina, & Nealey, 2011) gibi geniş bir alanın ihtiyaç duyduğu, yeni ve güçlendirilmiş özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesinde büyük rol oynamaktadır. Özellikle metalik NPler bu nano yapıların günümüzdeki en iyi örnekleridir. Bunun en önemli nedeni de, metalik NPlerin optik özelliklerinin NPnin boyutuna, şekline ve en önemlisi de diğer NPlere olan uzaysal konumuna bağlı olmasıdır (Eustis & El-Sayed, 2006; Halas, Lal, Chang, Link, & Nordlander, 2011). Bunun altında yatan fizik, serbest elektronların ışıqla indüklenmesi sonucu oluşan lokalize yüzey plazmon rezonanslarıdır (localized surface plasmon resonance, LSPR) (Kelly, Coronado, Zhao, & Schatz, 2003). Şekil 1.4'te a) kısmına bakıldığında elektromanyetik dalga ile etkileşime giren NPlerin, elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni NPdeki serbest elektronlar yönlendirmektedir. Bu değişken elektrik alan vektörü nedeniyle NPdeki elektron bulutları salınım yapmaya başlarlar ve bu durumda LSPRler ortaya çıkarlar. Bu plazmon rezonanslarında değişiklikler yapmak için sıklıkla kullanılan yöntem; iki veya daha fazla NP'ü birbirleri ile etkileşebilecekleri kadar yakın mesafelerde konumlandırmaktır (Romo-Herrera et al., 2011b). Bu şekilde NP'lerin düzenlenmesiyle, belli nano yapıların üzerine belli bir hacme odaklanmış ışık yardımıyla, sınırlandırılmış plazmonları modifiye edilerek NP'ler arasında genellikle sıcak nokta (hot spot) diye adlandırılan yoğun elektromanyetik alanlar oluşturulur.

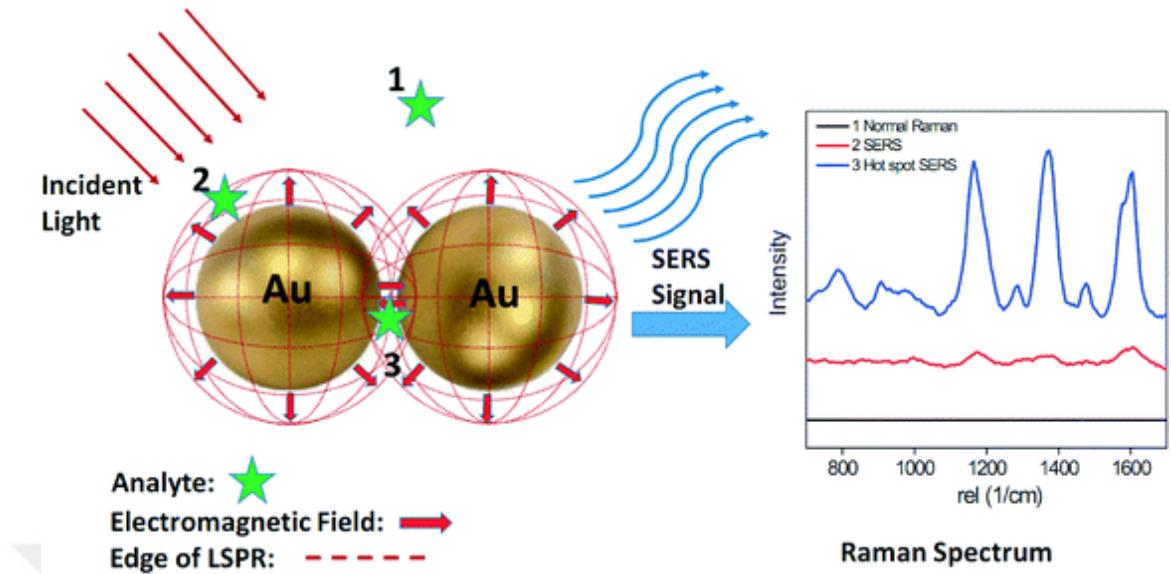


Şekil 1.4. Bir elektromanyetik dalga ile etkileşen küresel NPlerdeki plazmonik salınımları gösteren şema (Kelly et al., 2003).

Çok ilginç bir şekilde farklı boyut, büyüklük ve malzeme kompozisyonuna sahip NP'lerin kombinasyonlarıyla oluşan hetero yapılar, daha ilginç özellikler göstermektedir (Bidault, García de Abajo, & Polman, 2008; Sheikholeslami, Jun, Jain, & Alivisatos, 2010). Asimetrik yapısı ve olası kombinasyonlarının sınırsız olmasına bağlı olarak bu yeni yapıların ortaya koyduğu Fano rezonans (Brown, Sobhani, Lassiter, Nordlander, & Halas, 2010), doğrusal olmayan optik özellikler (Biswas et al., 2015) ve elektromanyetik dalgaların güçlü bir şekilde sınırlandırılması (M. Zhang et al., 2015) gibi özgün ve zengin plazmonik özellikleriyle yeni nesil nano aygıtlar için büyük umut vaat etmektedir.

Yüzeyde Güçlendirilmiş Raman Saçılması

Bireysel partiküllerin LSPRleri, sıklıkla sıcak noktalar olarak anılan NPler arasında yoğun elektromanyetik alanlar oluşturmak için rezonant frekansları çiftleştirir ve odağı hafif hacimlere değiştirir. Elektromanyetik alanların bu kadar güçlü bir şekilde kapatılmasının doğrudan sonucu, NP'lerin yakınında bulunan moleküllerin Raman spektrumlarında yoğun sinyallerin üretilmesidir (Halas et al., 2011). Yüzey gelişmiş Raman saçılımı (SERS) olarak adlandırılan bu fenomen, moleküllerin ultra hassas algılamasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Alvarez-Puebla & Liz-Marzán, 2010; Sheen Mers, Umadevi, & Ganesh, 2017; Wei, Hossein Abtahi, & Vikesland, 2015). Şekil 1.5'e bakıldığında birbirlerine yeteri kadar yakın konumlandırılmış Au NPlerin oluşturduğu sıcak noktadaki analit moleküller, onlarca kat fazla Raman sinyali vermektedir. Bu durum bir molekülün algılanabileceği limit konsantrasyonun belirlenmesinde büyük rol oynamaktadır.



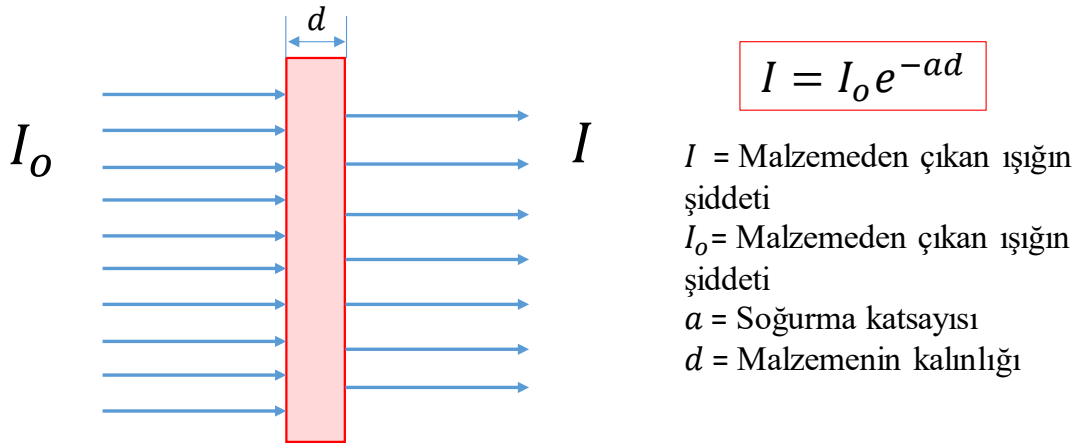
Şekil 1.5. Küresel Au NPLerde organik bir analit için SERS'in şematik gösterimi (Wei et al., 2015).

SERS ve diğer uygulamalar için, düşük maliyetlerle yüksek verimle geniş yüzey alanlarında bu tür fonksiyonel desenlemeler üretmek ve bu bölgelerde plazmonik NYleri organize etmek zorlu bir meydan okuma olmaya devam etmektedir.

1.4. Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik Soğurmalar

Saydam bir ortamda hazırlanmış bir malzemeye gönderilmiş olan bir ışık demeti, malzemedeki taban seviyesindeki elektronları birinci uyarılmış mertebeye çıkarabilecek enerjiye sahipse, gelen ışığın bir kısmı soğurulur. Bu duruma doğrusal soğurma denir. Malzemeye gelen ışık malzemenin içinden geçerken belli bir kısmı doğrulur ve ışığın şiddetinde azalma meydana gelir. Bu doğrusal soğurma olgusu Lambert-Beer yasası ile açıklanır (şekil 1.6).

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



Şekil 1.6. Işığın madde içinden geçişi ve Lambert-Beer yasası

Burada malzemelerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin belirlenmesi için doğrusal soğurma katsayısına ihtiyaç vardır. Doğrusal optiğe göre soğurma katsayısına (sıfırdan büyük bir değerdir) sahip bir malzemedan ışık geçerken soğurulur ve ışığın şiddetinde azalma gerçekleşir. Bu soğurulma işlemi, taban seviyesindeki elektroların tek bir foton ile uyarılmasıyla uyarılmış seviyeye çıkar. Gönderilen ışığın şiddeti, malzemede doğrusal olmayan optik etkiler oluşturabilecek kadar güçlü değildir.

Doğrusal optikte 1.1 bağıntısı geçerlidir. Bilinen ışık kaynaklarında elektrik kutuplanma ve vektörü P gönderilen optik dalganın elektrik alanı E ile doğrusal olarak değişmektedir. Burada χ ortamın elektriksel alınganlığı ve ϵ_0 boş uzayın geçirgenliğidir.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (1.1)$$

Yüksek şiddete sahip bir ışık demeti madde ile etkileştiğinde ortaya çıkan fiziksel etkileri incelemek için doğrusal olmayan optik bilim dalına başvurulur. Doğrusal olmayan optiği ifade etmek için 1.2 bağıntısından faydalanılır. Buradaki $\chi^{(1)}$ doğrusal alınganlık, $\chi^{(2)}$ ikinci dereceden ve $\chi^{(3)}$ üçüncü dereceden doğrusal olmayan alınganlıktır.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (1.2)$$

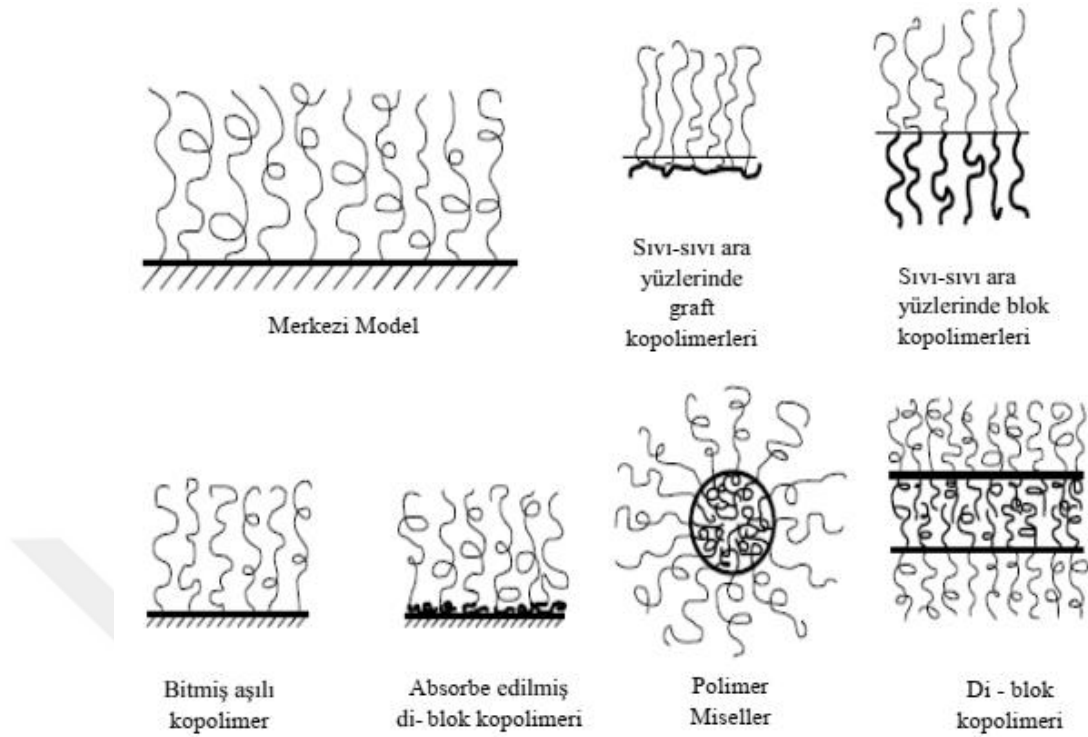
Bir malzemeye yüksek şiddette bir lazer ışını ($> \text{mW/cm}^2$) gönderildiğinde etkileşim sonucu malzemenin optik özelliklerinde değişiklikler meydana gelebilir. Bu değişikliklerden birisi de malzemeni soğurma özelliğidir. Uyarılmış olan yüksek enerji seviyelerindeki elektronların temel enerji düzeyine inmeden önce birden fazla foton

soğurma ihtimali arttırılabilir. Bu doğrusal olmayan soğurma, şiddet ya da akı ile ilişkilendirilerek malzemenin geçirgenliğindeki değişimin fonksiyonu olarak nitelendirilir. Şiddet arttıkça geçirgenlik artıyorsa doyurulabilir soğurma meydana gelebilir. Eğer geçirgenlik azalıyorsa, iki veya daha fazla foton soğurma, ardışık foton soğurma, serbest taşıyıcı soğurması veya uyarılmış durum soğurması olayları meydana gelebilir.

1.5. Polimer Fırçalar Ve Genel Özellikleri

Polimer fırçalar, polimer zincirlerinin belli bir yüzey veya arayüzeye belli bir yoğunlukta bağlanarak bir araya gelmesi ile ortaya çıkan yapılar olarak değerlendirilir (Milner, 1991; Zhao & Brittain, 2000). Polimer zincirlerinin yeterince yoğun bağlanması sonucu bir birlerini sıkıştırma eğilimindeki polimer zincirleri üst üste gelmekten yüzey veya ara yüzeyden dışarı doğru uzanma eğilimindedirler. Gerilmiş durumdaki polimer zincirleri herhangi bir sınırlayıcı geometriye ihtiyaç duymadan termodinamik olarak bu şekilde dengede kalabilmektedirler. Böylece aşılama yüzeyine dik olan düzlemde polimer zincirleri hizalanarak çözelti içerisindeki polimer zincirlerinden farklı özelliklere gösterebilmektedir (Advincula, Rigoberto C., William J. Brittain , Kenneth C. Caster, 2004; Clayfield & Lumb, 1966b, 1966a; Mackor, 1951; Mackor & van der Waals, 1952; Milner, 1991; van der Waarden, 1951; Zhao & Brittain, 2000).

Polimer fırçaları; polimer miseller, katı bir yüzey üzerine aşılansmış polimer zincirleri, adsorbe edilmiş di-blok kopolimerler, sıvı-sıvı ara yüzeylerindeki blok kopolimerleri ve graft kopolimerler gibi birçok polimer sistemi için pratik bir merkez model oluşturmaktadır. Şekil 1.7’de de görüldüğü üzere bu yapıları oluşturan polimer zincirleri deformasyona uğramış konfigürasyonlara sahiptirler.



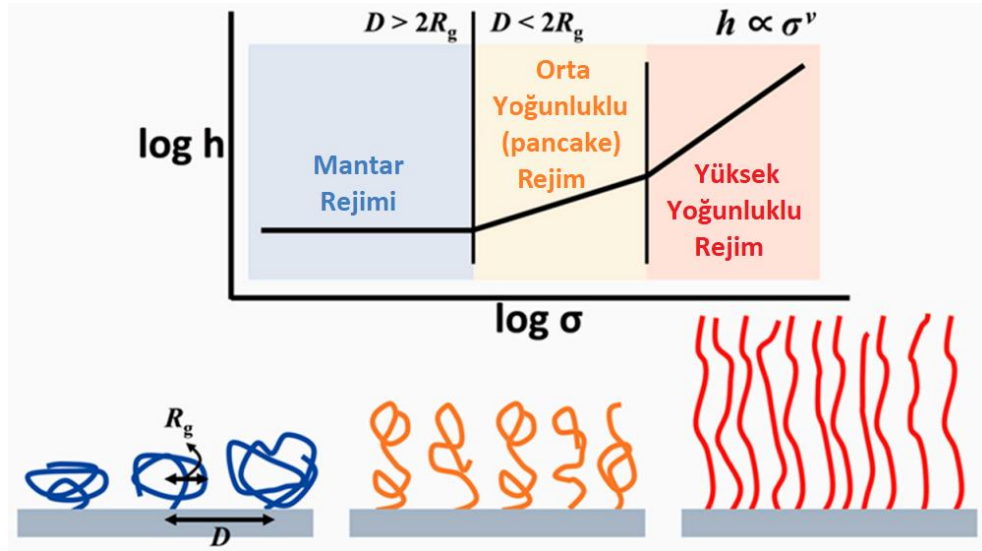
Şekil 1.7. Polimer fırçalarla oluşturulmuş polimer sistemleri (Zhao & Brittain, 2000)

Polimerler yeterince yüksek yoğunlukta bir yüzeye ya da ara yüzeye aşılandığında polimer fırçalar oluşur. Yüzeye bağlanmış olan polimer zincirlerinin polimer fırça olarak kabul edilmeleri için belli bir aşılama yoğunluğuna sahip olmaları gerekmektedir. Aşılama yoğunluğu (grafting density veya Chain density, σ), altlık üzerine eklenen birim alandaki zincirlerin sayısı olarak ifade edilebilir. Zincir yoğunluğu polimer zincirlerinin dönme yarıçapından (Radius of gyration, R_g) daha küçük olduğunda, tek tek polimer zincirleri bitişik zincirlerle üst üste binmeye başlar ve güçlü sterik engel oluştururlar. Bu durum da dışlanan hacimde artışa ve dolayısıyla fırçaların daha geniş ve gerilmiş bir konformasyonda yüzeye dik bir şekilde bağlanmasına neden olur (Halperin, Tirrell, & Lodge, 1992). Yüzeye bağlanmış olan polimer zincirleri için aşılama yoğunluğu hesabı 1.3'teki bağıntı ile yapılır.

$$h \propto N \cdot \sigma^{\nu} \quad (1.3)$$

Burada, h açılmış haldeki polimer zincirinin ortalama uzunluğunu (bu kısım için genelde polimer zincirlerden oluşan ince filmin kalınlığında yola çıkılarak hesaplama yapılır), N polimerizasyon derecesi, ν ise üs değeridir ve genellikle 0'dan 1'e kadar değer alır (de Gennes, 1980; Lai & Halperin, 1991; Moh, Losego, & Braun, 2011; Zhulina, Borisov,

Pryamitsyn, & Birshtein, 1991). Teorik ve deneysel çalışmalar ν üs değerinin aşılama yoğunluğu ve çözücü kalitesiyle değiştiğini göstermektedir (Wu, Efimenko, & Genzer, 2002; Zhulina et al., 1991). Şekil 1.8, polimer fırçaların genel ölçeklendirme davranışının üç rejimini göstermektedir: mantar (mushroom), orta yoğunluklu fırça (pancake) ve yüksek yoğunluklu fırça. Mantar rejiminde, zincirler arasındaki ortalama mesafe (D) $2R_g$ 'den daha büyüktür ve $\nu = 0$ ile sonuçlanır (Wu et al., 2002). Bununla birlikte D , $2R_g$ 'den küçük olduğunda, sistem fırça rejimine girerek daha yüksek ν değerine ve dolayısıyla orta yoğunluklu veya yüksek yoğunluklu bir fırça rejimine neden olur. Deneysel olarak, iyi bir çözücüdeki PMMA için aşılama yoğunluğu $0,05-0,1 \text{ nm}^{-2} \leq \sigma \leq 0,3-0,4 \text{ nm}^{-2}$ olduğunda (yani, orta yoğunluklu rejim), ν değeri $1/3$ 'e yaklaşır. Bununla birlikte, zincirler daha kalabalık hale geldikçe (yani, Şekil 1.8'deki yüksek yoğunluklu rejim), örneğin PMMA için $\sigma > 0,3-0,4 \text{ nm}^{-2}$, ν değeri iyi bir çözücü içinde $\sim 0,6$ 'ya yaklaşır (Moh et al., 2011). Ölçeklendirme davranışı, zayıf bir çözücü ve bir teta çözücü içinde oldukça farklıdır: orta yoğunluklu rejimde, zayıf bir çözücü içinde ν değeri $\sim 0,8$ ve teta çözücü içinde ν değeri $\sim 0,5$ olarak bulunabilir. Bu iki değer, iyi bir çözücü içindeki ılımlı zincir yoğunluğu rejimi için ν 'den yüksektir (Auroy & Auvray, 1992; Halperin et al., 1992; Moh et al., 2011).



Şekil 1.8. Fırça kalınlığı ve aşılama yoğunluğu için ölçeklendirme yasasını gösteren şematik. Üç farklı polimer fırça rejimi tanımlanmıştır (D : Aşılama bölgeleri arasındaki mesafe). ν değeri ($\log h$ ve $\log \sigma$ grafiği için eğim), örneğin orta yoğunluklu rejimde

çözücü kalitesine bağlıdır, ν değeri iyi bir çözücüde 1/3'e yaklaşırken, zayıf bir çözücüde ν değeri $\sim 0,8$ 'e ve teta çözücüde $\sim 0,5$ 'e yaklaşır (Moh et al., 2011).

Aslında, zincir yoğunluğu her polimerin tipi veya kimyasal yapısı için ayırt edicidir. Örneğin, tekrarlama ünitesinde daha hantal sarkık bir grubu olan polimer, örneğin PEGMEMA(poli (etilen glikol) metil eter metakrilattan), bir düzlem üzerinde metil metakrilattan (bir düzlem yüzeyinde teorik $\sigma_{\max} \sim 0.17 \text{ nm}^{-2}$) daha düşük bir maksimum zincir yoğunluğuna (bir düzlem yüzeyinde teorik $\sigma_{\max} \sim 1.5 \text{ nm}^{-2}$, yüzey orta yoğunluklu rejim: $\sigma > 0.3 \text{ nm}^{-2}$) sahip olacaktır. Bu nedenle, fırça rejimi yüksek zincir yoğunluklarında gözlenir (Sweat, Kim, Yu, & Gopalan, 2013; Sweat, Kim, Yu, Schmitt, et al., 2013). Aksine, bazı sert çubuk tipi polimerlerin çok daha yüksek zincir yoğunluğu sergiledikleri, örneğin poli (p-fenilen) fırçaların $0.2\text{-}7 \text{ nm}^{-2}$ zincir yoğunluğuna sahip oldukları bildirilmiştir (Chen et al., 2013).

Ampirik olarak, zincir yoğunluğu aşağıda bağıntı 1.4'de verilen kütle denge denklemi ile belirlenir:

$$\sigma = (h \cdot \rho \cdot N_a) / M_n \quad (1.4)$$

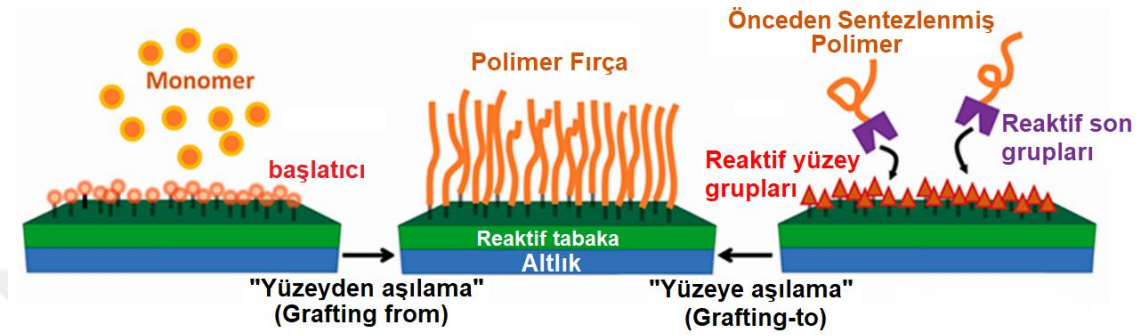
h kuru filmin kalınlığı olduğunda, ρ polimerin kütle yoğunluğu, N_a Avogadro sayısıdır ve M_n polimerin ortalama molekül ağırlığıdır. Aşılama alanları arasındaki mesafe olan D , aşağıdaki bağıntı 1.5'te verilen denklem kullanılarak tipik olarak σ ile ilişkilendirilir:

$$D = (4/(\pi \cdot \sigma))^{1/2} \quad (1.5)$$

Üretilen polimer fırça filmlerinin kuru kalınlığı, tipik olarak elipsometri kullanılarak ölçülür (Han, Kang, Liu, Nealey, & Gopalan, 2010; Han, Kim, & Gopalan, 2012; Han, Leolukman, Kim, & Gopalan, 2010). “Yüzeye Aşılama” yaklaşımı ile hazırlanan fırçaların σ 'sının belirlenmesi basittir, çünkü uç fonksiyonlu polimerin bir katı haldeki numunesinin tam fiziksel karakterizasyonları (moleküler ağırlık tayini dahil) gerçek aşılama öncesi yapılabilir. Bununla birlikte, “Yüzeyden aşılama” da, σ bulmak, yüzeyden başlatılan polimerizasyon ile sentezlenen polimer fırçalar, kovalent olarak moleküler ağırlığın doğrudan belirlenmesini zorlaştıran yüzeylere kovalent olarak bağlandığından daha zordur (Kang, Crockett, & Spencer, 2014; Patil, Turgman-Cohen, Šrogl, Kiserow, & Genzer, 2015).

1.5.1. Polimer Fırçaları Yüzeye aşılama Yöntemleri

Yüzeyler üzerinde polimer zincirlerini bağlayarak polimer ince filmler oluşturmak için genellikle iki yöntem kullanılır. Bunlar, “yüzeye aşılama (grafting-to) ve “yüzeyden aşılama” (grafting-from) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Polimer fırçaları sentezlemek için kullanılan iki yöntemi gösteren şema: “Yüzeyden aşılama” (Grafting-from) ve “Yüzeye aşılama” (Grafting-to) yöntemleri.

1.5.1.1.Yüzeyden Aşılama

Bu yöntemde belirlenmiş olan bir altlık üzerine polimer zincirleri büyütülerek altlık üzerinde polimer fırçalar oluşturulur. İlk aşamada altlık üzerine polimer fırçaların büyütüleceği başlatıcı moleküller bağlanır. Daha sonra başlatıcı kaplanmış olan altlık monomer içerisine daldırılarak zincir büyütme işlemi gerçekleştirilir. Burada başlatıcının yoğunluğu, polimer zincirlerin yoğunluğunu belirler (Advincula, Rigoberto C., William J. Brittain , Kenneth C. Caster, 2004). Bu yöntemde daha yüksek aşılama yoğunluğuna sahip polimer ince filmler elde edilir.

1.5.1.2.Yüzeye Aşılama

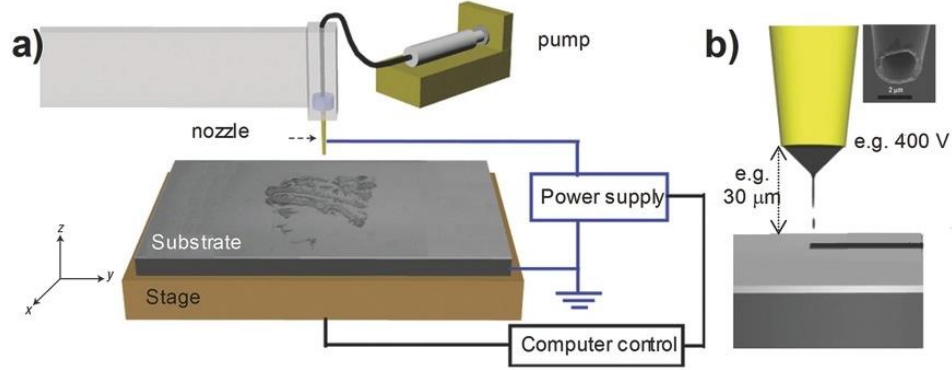
Çok sıklıkla kullanılan “yüzeye aşılama” yöntemi, daha önceden sentezlenmiş ve bir fonksiyonel uç gruba sahip polimer zincirlerinin bu fonksiyonel uçlarından yüzeye bağlanmasıdır. Bu işlem için genellikle polimer zincirlerinin bir çözücü ortam içerisinde yüzeye uygulanmasıyla gerçekleştirilmektedir. Genelde bu işlemler için polimerlerde kullanılan uç fonksiyonlar silanlar, tioller ve asitlerdir. Bu yöntemde yüzeye bağlanması istenilen polimerler büyük moleküller oldukları için yüzeye uygulanan polimerlerin küçük bir kısmı yüzeye bağlanabilir (Advincula, Rigoberto C., William J. Brittain , Kenneth C. Caster, 2004; Milner, 1991).

1.6. Elektrohıdrodınamik Jet Baskılama

Yüzeyler üzerinde mikrometre ve nanometre boyutlarında yapıların üretilmesi, mevcut ve gelişmekte olan teknolojiler için kritik öneme sahiptir. Günümüzde optik litografik teknikleriyle 100 nm'nin altındaki boyutlarda ve detaylarda yapılar üretebilmektedir. Fakat bu boyutlarda yapıların üretilmesi için kullanılan gelişmiş litografik ekipmanın yüksek sermaye maliyetleri, bilimsel araştırmalarda veya yenilikçi mühendislik uygulamalarında kullanılması engellemektedir.

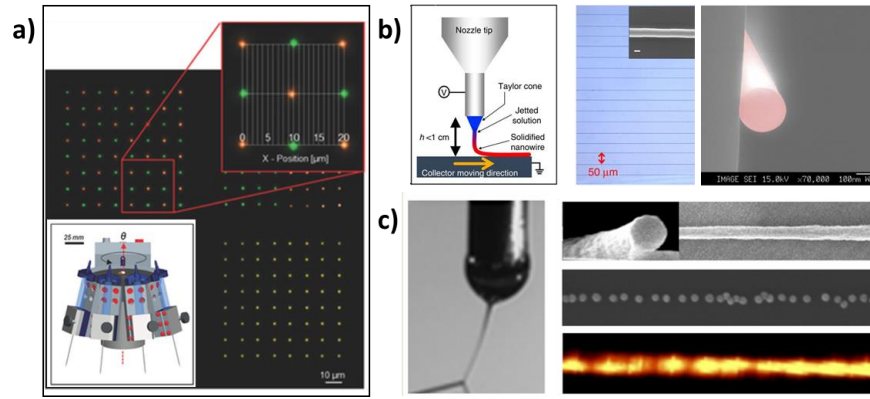
Altlıkların üzerine ilgili malzemelerin doğrudan düzenlenmesine dayanan eklemeli üretimi yaklaşımları, bu zorluklara bir çözüm sunar. Eklemeli üretim için düşük maliyetli ve kolay olan inkjet baskılama teknolojisinde maalesef çözünürlük sorunlarıyla karşılaşmaktadır. Elektrohıdrodınamik jet (e-jet veya EHD jet) baskılama yöntemi, damlacıkları oluşturmak için farklı yöntemler kullanarak geleneksel inkjet yazıcı sistemlerinin sınırlı çözünürlüğüne bir çözüm sunar (Park et al., 2007). Termal ve piezoelektrik yazıcılarda, kılcal kuvvetlerin üstesinden gelmek için gereken son derece yüksek basınç seviyeleri nedeniyle sıvıları küçük ağızlıklardan çıkarmak pratik bir yöntem değildir. Bu yüzden sıvıların ince bir kılcaldan itilmesi zor olsa da, sıvıları meme ucundan, uygulanan elektrik alanlarının kullanımı yoluyla çekmek nispeten kolaydır (Basaran, 2002). E-jet baskılamada şekil 1.10'da gösterildiği gibi, elektrohıdrodınamik aracılığıyla nozuldan mürekkep akışını başlatmak için nozul ile karşıt iletken destek arasına bir voltaj uygulanır. Tipik olarak, bir geri basınç beslemesi (şırınga pompası, komprasör vs.), mürekkebi, iç çapları $\sim 1 \mu\text{m}$ kadar küçük nozüllerin uçlarına verir. Laboratuvar deneylerinde, bu nozüller tipik olarak cam pipetlerin çekilmesi ve ince bir metal tabaka (örneğin Au) ile kaplanmasıyla imal edilir. Bazen de pipet shaftı üzerinin mürekkep tarafından ıslanmasını önlemek için başka kimyasallarla modifiye edilir. Elektrik alanı, mürekkebin içinde hareketli iyonların, pipetin ucundaki menisküsün yüzeyine yakın bölgelere birikmesini sağlar. Bu iyonlar arasındaki coulombic itme, menisküsü Taylor konisi olarak bilinen konik bir şekle dönüştürür (Geoffrey Ingram Taylor, 1964). Yeterince yüksek elektrik alanlarda elektrostatik kuvvetler yüzey geriliminin üstesinden geldiğinde koniden damlacıklar çıkmaya başlar. Her ne kadar yük taşıyıcılara gerek olsa da, deneyler düşük elektrik iletkenliğine sahip sıvılarla bile (10^{-13} ila 10^{-3} Sm^{-1}) yazdırmanın mümkün olduğunu göstermektedir (Jayasinghe &

Edirisinghe, 2004). Altlığın pozisyonunun eş zamanlı olarak değiştirilmesiyle mürekkep malzemenin yüzeye desenlenmesi mümkün hale gelmektedir.



Şekil 1.10. Elektrohidrokinematik jet baskılama sisteminin şematik gösterimi. a) nozul ile altlık arasında belli bir potansiyel gerilim uygulanması ve bilgisayar kontrollü olarak altlığın hareket ettirilmesiyle yüzeyde desenlemeler oluşmaktadır. b) nozul ve altlığın yakınlştırılmış olan görüntüsü. Genel olarak nozul ile altlık arası mesafe 10 µm mertebelerinde olacak şekilde ayarlanır. SEM görüntüsünde de görüldüğü üzere genelde nozul çıkış çapı µm mertebelerindedir. (Onses, Sutanto, Ferreira, Alleyne, & Rogers, 2015).

E-jet sistemlerinin gelişmesi birçok mühendislik uygulamasına öncülük etmiştir. Sutanto ve arkadaşları (Sutanto et al., 2012) çoklu nozullardan oluşan bir baskılama kafası geliştirerek hem farklı malzemelerle desenlerin hızlı bir şekilde baskılanması hem de baskılama işlemini paralel bir şekilde yaparak verimliliği arttırmaktadır (şekil 1.11-a). Nozulların değişimi ve altlığın senkronizasyonu ile gümüş ara bağlantılar ve çeşitli floresan boyalar yüzeye noktalar şeklinde baskılanmıştır. Sadece noktaların değil, parametrelerin değiştirilmesiyle yüzeyler üzerine düşük boyutlu fiberlerin de çizilmesi mümkündür. Yakın alan elektro eğirme olarak geçen bu yöntem sayesinde şekil 1.11-b’de gösterildiği gibi yüzeyde gümüş desenler üretilebilmektedir (Min et al., 2013). Bu yaklaşımla sadece malzemeleri desenlemekle kalmayarak dolaylı bir şekilde litografi yöntemi olarak da kullanılabilmektedir. Kiremitler ve arkadaşları(Kiremitler et al., 2017) polimer fırçaları yüzeyler üzerinde desenleyerek 100 nm’den daha ince bir hat üzerinde Au NPleri hizalayarak plazmonik desenler elde etmişirler (şekil 1.11.c).



Şekil 1.11 a) Çoklu nozul baskılama sistemi ve bu sistemle desenlenemiş olan floresan boyaların flüoresans görüntüleri (Onses et al., 2015), b) Nano tellerin desenlenmesi için kullanılan e-jet sisteminin şematik gösterimi ve desenlemiş olan nano tellerin optik ve SEM görüntüleri (Min et al., 2013), c) E-jet sistemi kullanılarak yakın alan elektro eğirme litografisi tekniği ile desenlenmiş olan Au NPlerin SEM ve Raman haritalama görüntüsü (Kiremitler et al., 2017).

Bu çalışmada, Si altlıkların polimer fırçalar ile modifikasyonu uç fonksiyonlu polimerlerin yüzeye kimyasal olarak aşılması (grafting to) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla polimer olarak hidroksil fonksiyonlu poli(etilen glikol) (PEG) kullanılmıştır. Polimer aşılama işleminden sonra Au NP solüsyonu PEG aşılınmış yüzeylere damlatılarak belli bir süre bekletilerek Au NP'ler yüzeylere sabitlenmiştir. Bu işlemlerin aynı boyuttaki ve aynı bileşimdeki NP'lerle tekrarlanması ile yüzeye bağlanan NP yoğunluğu arttırılmıştır. Aynı bileşimde fakat farklı boyutlardaki NP'ler kullanılarak plazmonik olarak ilginç olan asimetrik yapılar oluşturularak bu yapıların SEM görüntü ve Raman Spektroskopisi ile de SERS özellikleri incelenmiştir. İkinci kısımda PEG fırçalar yüzeye e-jet ile baskılanarak plazmonik desenler oluşturulmuştur. Böylece literatürdeki çalışmalardan farklı olarak pahalı ve yavaş litografi sistemleri kullanılmadan yüzeyler üzerinde plazmonik NYler oluşturulmuştur. Üçüncü kısımda ise yüzeye sabitlenmiş NP'lerin oluşturduğu altlıkların üzerine polidopamin (PD) kullanılarak Ag metal iyonlarının indirgenmesi ile farklı bileşenlere sahip heterojen plazmonik NYler elde edilmiştir.

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Kullanılan Malzemeler

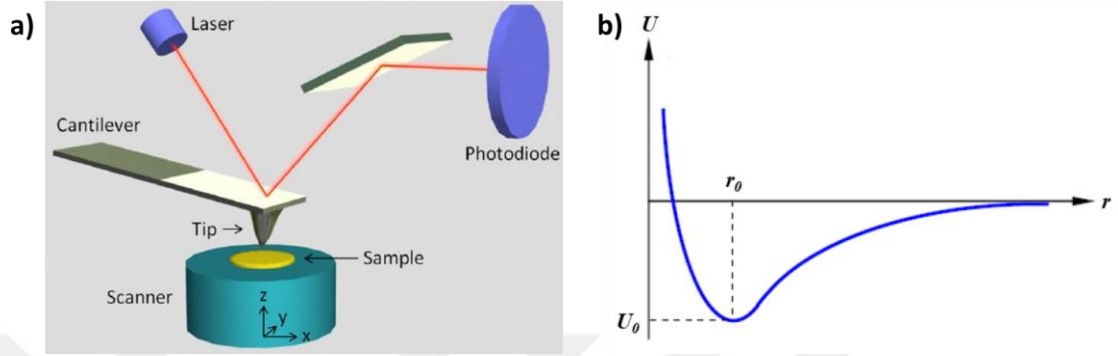
Bu çalışmada; kloroform (%99.0 saflıkta, Merck KGaA), klorobenzen (%99.0 saflıkta, Merck KGaA), dopamin hidroklorür (Sigma Aldrich), rodamin 6G (Sigma Aldrich), tris-EDTA tampon çözelti, Küresel altın nanopartiküller (20, 40, 60, 80, 100, 150 nm çaplarında, TED Pella Inc.), cam iğne (iç çapı 5 mikrometre ve iç çapı 1 mikrometre, luer tip, WPI Inc.), Silisyum alttaş ((001) oryantasyonlu, tek yüzeyi parlatılmış, Wafer World Inc.) kullanılmıştır.

2.2. Plazmonik HYlerin Üretimi Sırasında Kullanılan Üretim ve Karakterizasyon Teknikleri

2.2.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu (Atomic Force Microscopy, AFM) yüzey topografi hakkında hassas bilgilere ulaşmamıza imkân veren bir karakterizasyon tekniğidir. 1986 yılında Gerd Binnig, Calvin F. Quate ve Christopher Herber tarafından icat edilmiştir (Cullity & Graham, 2009). Şekil 2.1.a'daki şemada gösterildiği gibi yöntem temel olarak kantilever (cantilever) denilen, ucunda nm mertebesinde sivriliği sahip bir iğne bulunan ucun yüzey üzerinde gezdirilerek yüzey hakkında bilgi toplanmasına imkân veren bir karakterizasyon tekniğidir. Bir lazer kaynağından çıkan lazer ışığı kantileverin uç kısmına gönderilir. Buradan yansıyan lazer ışığı bir foto diyotun üzerine düşürülür. Kantilever salınım yaptıkça lazerin yansıma açısı ve buna bağlı olarak da foto diyotun üzerinde düştüğü bölge değişir. Foto diyot üzerindeki bu değişim elektrik sinyaline dönüştürülerek bir elektronik üniteye gönderilir ve işlenir. Satır satır işlene sinyal bilgisayar yazılımı yardımı ile işlenir ve yüzey topografisi veren bir görüntüye dönüştürülür. Kantileverdeki uç, tarama için numune yüzeyine yaklaştığında, uçta

bulunan atomlar ile örnek yüzeyindeki atomlar arasında etkileşim olur. Bu etkileşim kuvveti Lennard-Jones potansiyeli ile açıklanabilir. Bu potansiyelin uzaklığa bağlı değişim grafiği şekil 2.1.b’de verilmiştir.



Şekil 2.1. a) Atomik Kuvvet Mikroskobunun Çalışma prensibinin şematik gösterimi (Zeng, Duan, Besenbacher, & Dong, 2012), b) Lennard-Jones potansiyel Grafiği (Cullity & Graham, 2009).

Aralarında r uzaklığı olan iki atomun potansiyel enerjisi 2.1 denliğinde verilmektedir.

$$U(r) = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right] \quad (2.1)$$

Bağıntıdaki ilk terim dipol-dipol etkileşiminden kaynaklanan çekici kuvveti gösterir, ikinci terim is Pauli dışarlama ilkesinden kaynaklanan itici kuvveti ifade etmektedir ve $r=r_0$ durumunda enerji değeri kararlı durum olan minimumdadir (Bhushan & Fuchs, 2006).

Yüzeyden bilgi toplama işlemi için 3 farklı mod bulunmaktadır.

- Temaslı (contact) mod
- Temassız(non-contact) mod
- Dinamik (Tapping) mod

Temaslı mod, kantileverin yüksekliği ya da kantilevere uygulanan kuvvetin sabit tutulmasıyla iki farklı şekilde yapılabilir. Sabit yükseklik modunda, kantilever ucundaki uç yüzeyde gezdirilerek kantileverdeki sapmalardan faydalanarak yüzey topografisi hakkında bilgi elde edilir. Sabit kuvvet durumunda ise, kantileverin hareket

etmemesi için piezoelektrik tarayıcı hareket ederek yüzeyin topografik görüntüsü elde edilir (Mironov, 2004).

Temassız mod, kantileverin yüzey üzerinde belli bir uzaklıkta yüzeyi taraması ile elde edilir. Kantilever yüzeyi gezerken, iğne ile yüzey arasındaki kuvvetlerin değişimi sonucu oluşan sapmalar yüzey topografyasının elde edilmesine imkân verir. Yüzeydeki değişimler kantileverin salınım frekansında değişimlere neden olur ve bu değişimler kantileverin bağlı olduğu piezo kristal ile ölçülür.

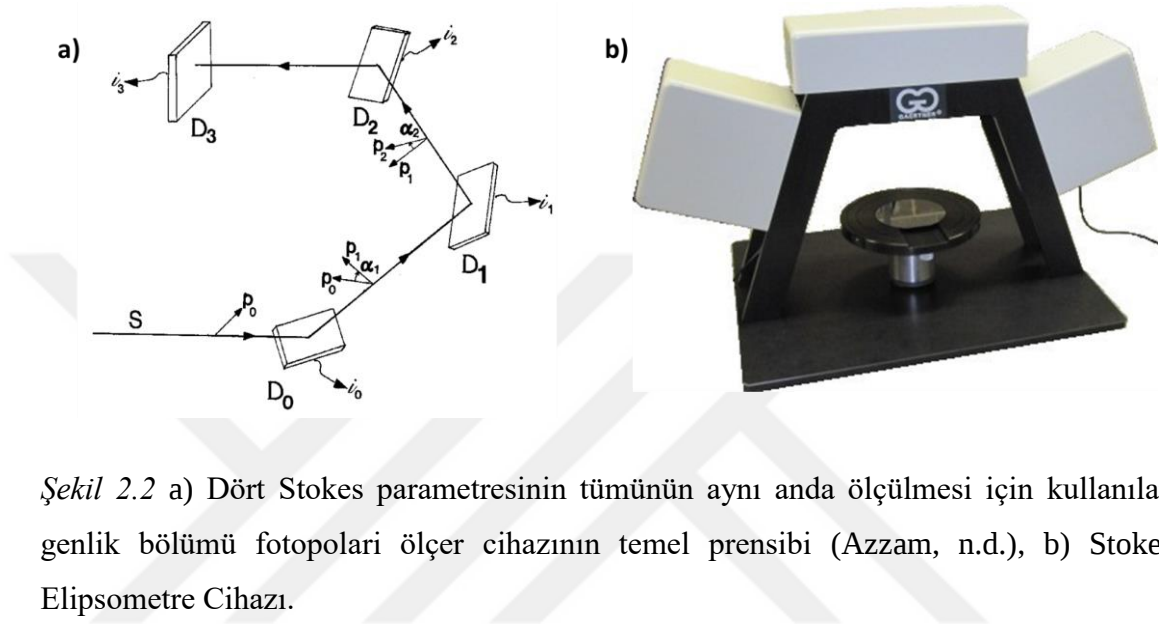
Bir diğer mod olan dinamik mod, belli bir frekansta salınım gerçekleştiren kantileverin yüzeyle etkileşmesi sonucu oluşan salınım frekansındaki değişimler ölçülerek yüzey topografyası hakkında bilgi elde edilir. Dinamik mod denilmesinin asıl sebebi, kantileverin salınım frekansının sabit kalması için yüzeye olan uzaklığının sürekli değişebilir olması ve yüzey hakkında daha doğru bilgi vermesidir.

2.2.2. Stokes Elipsometre

Elipsometre, ışığın bir malzemeyle etkileşmesi sonucu ışığın kutuplanmasında oluşan değişimi ölçerek malzeme hakkında bilgi veren ölçüm sistemidir. StokesMeter, polarize ışığın ölçülmesinde gelişmiş bir yaklaşımdır. Bu cihaz tam polarizasyon durumunu hızlı ve doğru bir şekilde belirlemek veya bilinmeyen bir giriş ışınının polarizasyonunda değişiklik yapmak için hareketli parça ve modülatör kullanmaz.

Işığın dört Stokes parametresinin aynı anda ölçümü için bir fotopolarimetre kullanılır (Şekil 2.2.a). Kutuplanma durumu belirlenecek olan ışık huzmesi, eğik geliş açıları, her biri kısmen spektral olarak yansıtan ve her birinin kesirine orantılı bir elektrik sinyali üreten üç fotodetektör yüzeyine vurur. radyasyon emer. Dördüncü bir foto algılayıcı esas olarak tamamen ışık emicidir ve ışığın geri kalanını tespit eder. Böylece geliştirilen dört çıkış, Stokes vektörü S girişine doğrusal olarak bağlanan, $I = A.S$ olan bir 4×1 sinyal vektörü I oluşturur. Sonuç olarak S , $S = A^{(-1)}.I$ ile elde edilir. 4×4 alet matrisi A , saçma olmamalıdır; bu, ilk üç detektör yüzeyi için görülme düzlemlerinin tamamen farklı olmasını gerektirir. Dört dedektörün belirli bir düzenlemesi için, A kalibrasyon ile hesaplanabilir veya belirlenebilir.

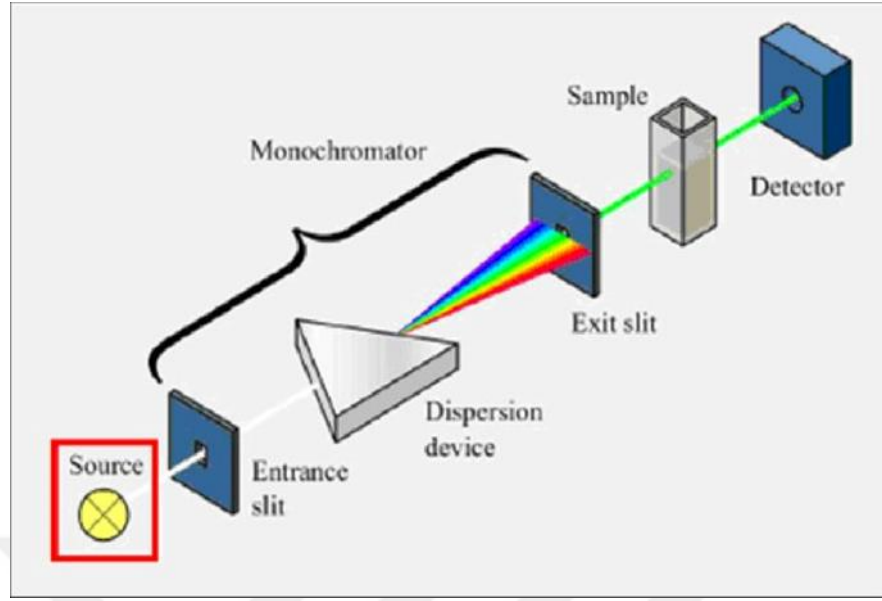
Bu teknik kullanılarak kırılma indisi belli olan transparan ince filmlerin kalınlıkları Angstrom mertebesinde hassasiyetle ölçülebilmektedir. Şekil 2.2.b’de ticari olarak satılan Gaertner marka stokes elipsometre cihazı görülmektedir.



Şekil 2.2 a) Dört Stokes parametresinin tümünün aynı anda ölçülmesi için kullanılan genlik bölümü fotopolari ölçer cihazının temel prensibi (Azzam, n.d.), b) Stokes Elipsometre Cihazı.

2.2.3. UV-Vis spektrometresi

Ultraviyole - Görünür bölge (UV-Vis) spektrometresi, bir soğurma ve geçirme spektroskopi tekniği olup belli bir dalga boyu aralığında numunenin soğurduğu ve geçirdiği dalga boylarını belirlemede yada numunenin geçirdiği ve soğurduğu dalgaboyuna göre numunenin karakterizasyonu imkan vermektedir (Şekil 2.3). Döteryum ve halojen lamdan oluşan sistemde belli bir optik yol boyunca demet haline getirilmiş olan beyaz ışık bir prizmadan geçirilerek spektrumlarına ayrılmaktadır. Spektrumlarına ayrılan beyaz ışık üzerinde yarık olan bir pencere üzeri düşürülerek belli dalga boylarının seçilerek numune üzerine gönderilmesine imkân vermektedir. Pencere konumunun ya da prizma açısının değiştirilmesiyle dalga boyu seçiminin yapılması mümkün hale gelmektedir. Seçilmiş olan dalga boyu numune üzerine gönderildikten sonra numune içinden geçen ışığın şiddetindeki değişim ölçülmektedir. Bu işlem belli bir dalga boyu aralığında yapılarak numunenin o dalga boyu aralığındaki soğurma veya geçirme spektrumu elde edilmektedir.

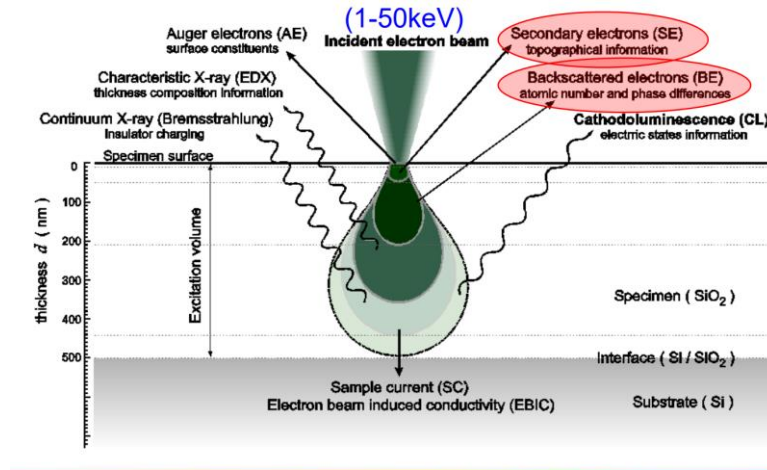


Şekil 2.3. UV-Vis spektrometrenin çalışma prensibini gösteren şema

Bu cihaz yardımıyla yüzeye sabitlenmiş olan NPLerin soğurma spektrumları elde edilerek yüzeyde oluşturulan plazmonik yapılar hakkında uyarılma dalga boyu bilgisine ulaşılmaktadır.

2.2.4. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskonu (scanning electron microscopy, SEM), bir kaynaktan çıkmış olan elektronların elektromanyetik merceklerle odaklanıp hızlandırılmasıyla bir demet haline getirilmesi ve bu demetle yüzey görüntülemesi yapan bir sistemdir. Yüzeyle etkileşen elektron demeti yüzey hakkında topografi ve kompozisyon bilgisi taşıyan saçılmalara neden olur. Şekil 2.4'e bakıldığına görüldüğü üzere Auger elektronları, ikincil elektronlar (secondary electrons, SE), geri saçınım elektronları (back scattering electrons, BSE), X ışınları ve katadoluminesans (cathodoluminescence, CL) ortaya çıkmaktadır (Egerton, 2005).

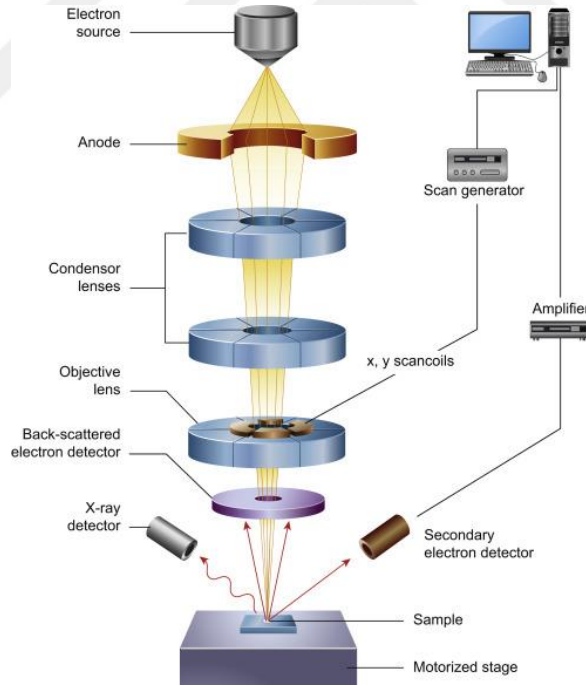


Şekil 2.4. Elektron demetinin yüzey etkileşim hacmini ve ortaya çıkan emisyonlar (Man, n.d.).

Yüksek enerjili elektron demetinin elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan çarpışması sonucunda düşük enerjili Auger elektronlarını oluştururlar. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşırlar. Elektron demetinin numune yüzeyi ile elastik olmayan çarpışma gerçekleştirmesi sonucu demetteki elektronlar enerjilerini numunenin elektronlarına aktarırlar ve ikincil elektronlar ortaya çıkar. Bu elektronları enerjileri ~50 eV civarında olup numune yüzeyinin ~50 nm altında oluşurlar. Bu oluşum malzemenin etkileştiği elektron demetinin enerjisi ile ilişkili olup, enerji arttıkça daha derinlerden, enerji azaldıkça daha yüzeye yakın yerlerden saçılmaları neden olur (Egerton, 2005). Bu ikincil elektronlar numune yüzeyine yakın konumlandırılmış bir detektör sayesinde toplanarak yüzeyin topografi görüntüsü oluşturulur (Goodhew, Humphreys, & Humphreys, 2014). İkincil elektronların oluşumu esnasında atomun etrafındaki yörüngelerden kopan elektronun yerine üst enerji seviyelerinden elektronun gelmesi sonucu x-ışınları ortaya çıkmaya başlar. Bu x-ışınları karakteristik olup oradaki atom hakkında bilgi verir. Bu x-ışınları kullanılarak enerji dağılımlı x-ışınları (EDX) spektrometresi adı verilen elemental analiz tekniğinin yapılmasına imkân verir. Demetteki elektronlardan numune ile elastik çarpışmaya yapan elektronlar yön değiştirirler ve geri saçılan elektronları oluştururlar. Saçılan elektronların oluşturduğu demetin elektron yoğunluğu, saçıldığı numunenin yüzeyindeki elementin atom numarasına göre değişiklik gösterir. Büyük atom ağırlığına sahip atomlarda daha fazla geri saçılan elektron ortaya çıkar. Bunun sonucu olarak ortaya çıkan elektronlar geri saçınım detektörü (backscattering dedector, BSD) ile toplandığında, numune yüzeyindeki

farklı atom numarasına sahip bölgelerden farklı miktarda geri saçılan elektron olacağı için görüntüde birbirinden farklı kontrastlar ortaya çıkar. Bu görüntü yüzeyde farklı atom numarasına sahip elementler olduğunu gösterir.

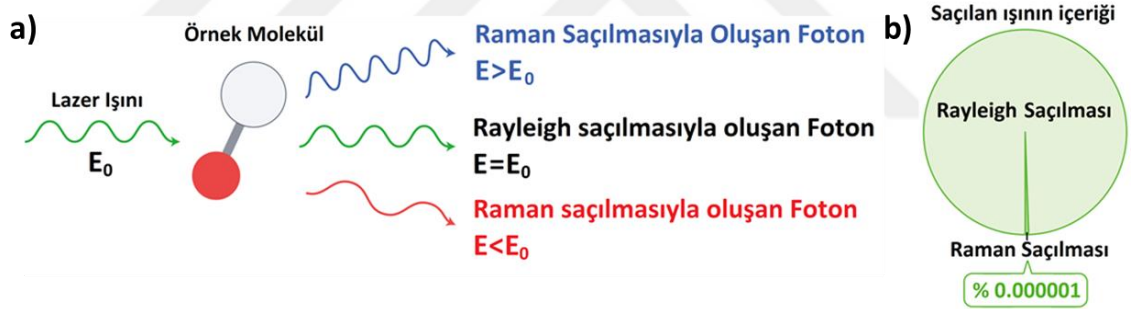
Şekil 2.5'te SEM içerişindeki bir “kolon” denen elektronların ortaya çıkarıldığı ve odaklanarak bir demet haline getirildiği düzeneğin şematik gösterimi bulunmaktadır. Elektronlar öncelikle vakum altındaki bir filamentten termioyonik emisyonla üretilmektedir. Üretilen elektronlar bir anot vasıtasıyla toplanarak yine vakum altındaki elektronik merceklerle yönlendirilmektedir. Bu merceklerde odaklanıp hızlandırıldıktan sonra tarama kangallarına gelen elektron demeti bilgisayar yazılımı yardımı ile bu tarama kangallarında yönlendirilerek numune yüzeyinde tarama işlemi gerçekleştirilir. Yüzeye ulaşan elektron demeti yukarıda bahsedilen fiziksel etkileşimleri meydana getirir. ortaya çıkan bilgiler o anda aktif olan detektör tarafından ölçülerek yüzey hakkında bilgiler elde edilir.



Şekil 2.5. Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibinin şematik gösterimi (Inkson, 2016).

2.2.5. Raman spektroskopisi

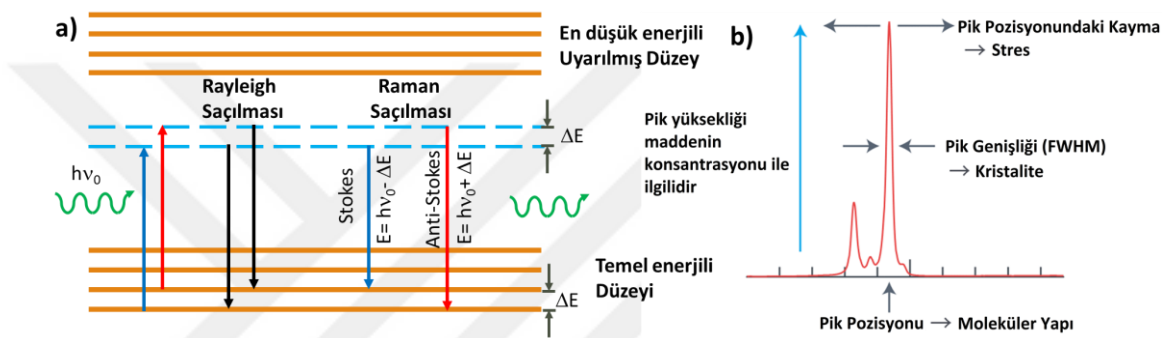
Raman spektroskopisi, moleküler titreşim spektroskopisi olup, moleküllerin titreşim enerjilerinin ölçülerek karakterize edilmesine imkân verir. Bu yöntemle molekül içerisindeki kimyasal bağlar belirlenerek olası molekül kombinasyonları üzerinden karakterizasyon işlemi yapılabilir. Monokromatik dalgaboyuna sahip bir elektromanyetik dalga demeti (genellikle lazer) bir numune düşürüldüğünde, şekil 2.6.a'da gösterildiği gibi, gerçekleşmesi beklenen üç olay vardır. Gelen ışığın numune ile etkileşim sonucu elastik saçılma yaparak saçılan ışığın enerjisinin (E), gelen ışığın enerjisine (E_0) eşit olduğu ($E = E_0$) Rayleigh saçılması oluşur. Ya da gelen ışığın numune ile etkileşimi sonucu inelastik saçılma yaparak saçılan ışığın enerjisinin artması ($E > E_0$) veya azalmasıyla ($E < E_0$) Raman saçılması ortaya çıkar. Şekil 2.6.b'de gösterildiği gibi Raman saçılması Rayleigh saçılmasına oranla çok düşük bir orandadır ($1/100000000$). Fakat molekül hakkında bilgi taşıyan kısım bu küçük oranda oluşan saçılmadır.



Şekil 2.6. a) Raman spektroskopisinde lazer ışının molekül ile etkileşimini gösteren şema, b) Rayleigh saçılması ve Raman saçılmasının oranlarını gösteren daire grafiği.

Numuneye gönderilen monokromatik ışığın moleküller arasındaki bağlar ile etkileşimini açıklamak için şekil 2.7.a'daki şemadan faydalanabiliriz. Numunenin enerji bantları ile etkileşen $h\nu_0$ enerjisine sahip bir foton temel enerji seviyesindeki bir elektronu uyararak bir üst enerji seviyesine çıkarır. Uyarılı bu foton tekrar temel enerji seviyesi dönerken, moleküler titreşimlerden dolayı, $h\nu_0$ enerjisinde bir fonon enerjisi (ΔE) kadar azalma ya da artma gerçekleşir. Enerjisi azalmış veya artmış olan bu fotonlara sırasıyla Stokes ($E = h\nu_0 - \Delta E$) ve Anti-Stokes ($E = h\nu_0 + \Delta E$) saçılmaları denir. Bu saçılmalar temelde Raman saçılmalarını oluştururlar. Bu saçılan fotonlarda enerjilerindeki değişim nedeniyle dalga boylarında da kayma gerçekleşir. Bu kaymaya Raman kayması (Raman shift) denir ve fotonun etkileştiği bağ hakkında titreşim bilgisi verir. Bu fotonların toplanması ve

spektrometreyle düzenlenmesi sonucu Raman spektrumları ortaya çıkar. Bu ortaya çıkan spektrumlar numune hakkında çeşitli bilgiler taşımaktadırlar. Şekil 2.7.b’de de gösterildiği üzere bir Raman spektrumundaki pikin pozisyonu moleküler yapı hakkında bilgi vermektedir. Eğer bu pik pozisyonunda sağ veya sola kayma varsa, bağda oluşan stres hakkında bilgi vermektedir. Pikin şiddeti, moleküler konsantrasyon yada bağın konsantrasyonu hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca pikin yarı güçteki eğri genişliği (full width at half maximum, FWHM) numunenin kristalitesi yada bağdaki stres dağılımı hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 2.7. a) Foton ile molekülün etkileşiminin sematik gösterimi, b) Bir Raman spektrumunun yorumlanmasıyla elde edilebilecek bilgileri gösteren sematik Raman piki ve parametreler.

Bu çalışmada, Witec Alpha 300 M+ konfokal Raman spektrometresi (şekil 2.8) kullanılmıştır. Plazmonik yapılar eklenmiş olan hedef moleküller Raman spektroskopisi ile karakterize edilerek, plazmonik yapılar karakterize edilmiştir.



Şekil 2.8. Witec Alpha 300 M+ konfokal Raman spektrometresi

2.2.6. UV-Ozon temizleyici

UV- Ozon temizleme sistemi, numunelerin yüzeyindeki organik kirleri birkaç dakika içinde giderebilmekte ve ultra temiz yüzeyler elde etmeyi sağlamaktadır. Yüksek güçlü UV ışık kaynağı ortamdaki oksijen moleküllerini ozon gazına çevirerek, yüzey kirliliklerinin parçalanarak yüzeyden ayrılmasını sağlar. Bu temizleme yöntemi ile numuneye zarar vermeden, atomik açıdan temiz yüzeyler üretilebilmektedir. Deneylerde temizleme işlemi 15 dakika olarak seçilmiştir. Bu amaçla Bioforce Nanosciences markalı UV-Ozon cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. UV-ozon temizleme cihazı

2.2.7. Ultrasonik temizleyici

Ultrasonik temizleyici, ses dalgaları kullanılarak sıvı içerisine daldırılmış bir yüzey üzerindeki kirlilikleri temizlemek için kullanılan bir cihazdır. Cihazın temizleme sisteminin işlemi, sıvı içerisindeki bir yüzey üzerinde bulunan kirlilikler ile ultrasonik ses dalgalarının titreşim frekansı nedeniyle yüzeyden ayrılmaya başlarlar. Böylece yüzeyde kararlı halde olmayan büyük yapılar yüzeyden uzaklaştırılabilmektedir. Bu çalışmadaki kullanım amacı, yüzeye aşınmış polimer fırçaların ortaya çıkarılması ve bağlanamamış olan polimer fırçaların yüzeyden uzaklaştırılmasıdır. PEG polimer fırçaların yüzeye aktarılması ve ısıtma işleminin takibinde numuneler ultrasonik temizleyicide üç dakika üç kere çözücü içerisinde yıkanmaktadır. Böylelikle yukarıda da belirtildiği gibi, yüzeye bağlanmamış polimer çözücü ortamına aktararak yüzeyden uzaklaştırılmakta ve yüzeye bağlanmış polimer fırçalar ortaya çıkarılmaktadır.

2.2.8. QCM-D mikro terazi

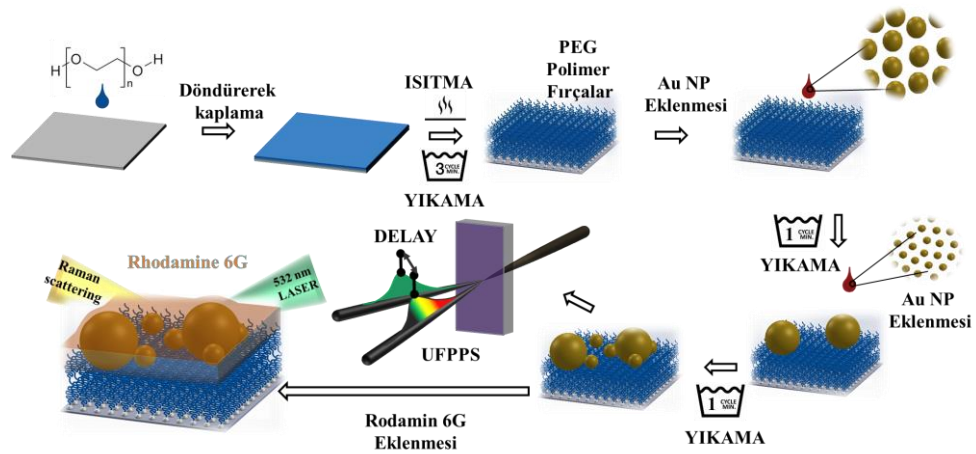
QCM, bu tür deneyler için oldukça uygun bir platform sunar. QCM, salınımlı bir piezoelektrik kuvars kristalinin rezonans frekansının bir kütlenin adsorpsiyonu üzerine

kaymasına dayanır (Mohammadi et al., 2017; O’Sullivan & Guilbault, 1999; Yılmaz et al., 2016). Bu tekniğin temel avantajları, adsorbe edilmiş kütlenin ölçülmesinde nanogram düzeyinde hassasiyet ve adsorpsiyon işlemlerinin gerçek zamanlı izlenmesinde yatmaktadır. Dağılım izlemeli QCM (QCM with dissipation, QCM-D), sıvı fazdan kütle adsorpsiyonunun viskoelastik karakteri hakkında ek bilgi sağlar (Ben Haddada et al., 2016; Dixon, 2008; Höök, Rodahl, P. Brzezinski, & Kasemo, 1998).

Bu yöntemin çalışmada kullanımına dair bilgiler “bulgular ve tartışma” kısmına verilecektir.

2.3. Silisyum Yüzeylerin Üzerine HYlerin Hazırlanması

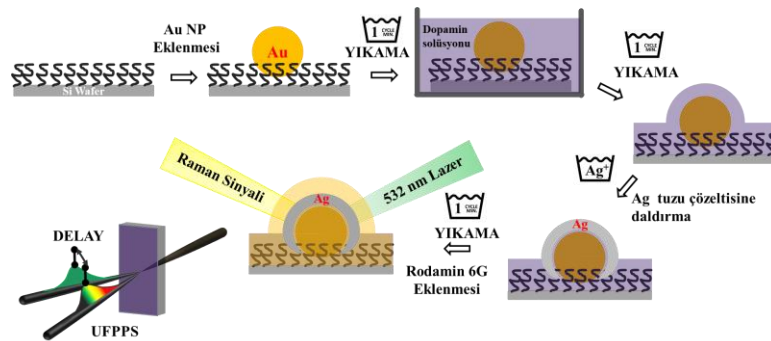
PEG solüsyonu kullanılarak polimer fırçalar elde edilmesi için Şekil 2.10’da belirtilen prosedür izlenmiştir. 35000 kg/mol moleküler ağılığa sahip PEG klorobenzen içinde kütlece %2 oranında çözülmüştür. Hazırlanan solüsyon döndürerek kaplama (spin coating) yöntemi ile altlık üzerine kaplanmıştır. PEG solüsyonu ile kaplanan altlık, Argon atmosferindeki eldivenli kabinde (glove box) 180 °C’de 5 dk. ısıtılmıştır. Isıtılan numune eldivenli kabinden çıkarılarak ultrasonik banyoda kloroform içinde 3 dk 3 kez yıkanarak altlık yüzeyine bağlanmamış olan PEG zincirleri uzaklaştırılarak, yüzeye aşılansmış PEG fırçalar elde edilmiştir. PEG fırçalarla modifiye edilmiş olan altlıklara Au NP’leri sabitlemek için farklı yöntemlerle çalışılmıştır. Au NP’lerin sabitlenmesi için Au NP solüsyonunun PEG ile modifiye edilmiş altlıklar uygulanmasında; Au NP solüsyonu altlık üzerine damlatma, Au NP solüsyonu içine daldırma ve Au NP solüsyonu içinde çalkalama yöntemleri denenmiştir. Partikül sabitleme yöntemi belirlendikten sonra farklı boyutlara sahip Au NP’lerin yüzeylere bağlanması ve plazmonik açıdan önemli olan boyut açısından heterojen yapılar elde edilmiştir. Modifiye edilmiş altlıklar üzerindeki nano yapıların taramalı elektron mikroskobu ile yüzey morfolojisi ve NP’lerin bağlanma karakteristiği incelenmiştir. Nano yapıların plazmonik özelliklerinin incelenmesi için Raman spektroskopisinden destek alınarak rodamin 6G molekülünün yüzeyde güçlendirilmiş Raman saçılması (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) özellikleri incelenmiştir. Yüzeyde oluşturulan nano yapıların uyarılma dalga boylarının belirlenmesi için UV-vis spektrofotometresi kullanılmıştır. PEG ile modifiye edilmiş saydam altlık üzerine Au NP’lerle plazmonik yapılar oluşturularak UV-vis spektrofotometrede soğurma spektrumları ve UFPPS ile NYler arası enerji ve elektron geçişleri ölçülmüştür.



Şekil 2.10. HYlerin üretim ve karakterizasyon sürecini anlatan şema

2.4. PD İle Modifiye Edilmiş Yüzeylerde Gümüş Nano Yapıların Büyütülmesi

PD kullanılarak yüzeyde ikili metalik nano yapıların oluşturulmasında uygulanmış prosedür şekil 2.12’de gösterilmektedir. PEG ile modifiye edilmiş altlıklara Au NP’ler daha önce anlatılan prosedürle sabitlenmiştir. Akabinde Au NP sabitlenmiş altlıklar dopamin solüsyonuna daldırılarak üzerinde ince bir PD film oluşturulmuştur. PD kaplanmış olan altlık bir metal tuzu çözeltisine daldırılarak, altlık üzerindeki Au NP’ler üzerinde metalik nano yapılar sentezlenmiştir. Bu heterojen nano yapıların sentezinde PD film kalınlığı ve metal tuzunda bekleme süreleri optimize edilmiştir. PD ile sentezlenen NYlerin plazmonik aktivitesinin anlaşılması için Raman spektroskopisi ile SERS özellikleri incelenmiştir. Yapı karakterizasyonu için alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Nano yapıların uyarılma dalga boyları saydam altlıklar üzerine büyütülmüş numunelerin analizi UV-vis spektrofotometresinde yapılmıştır.

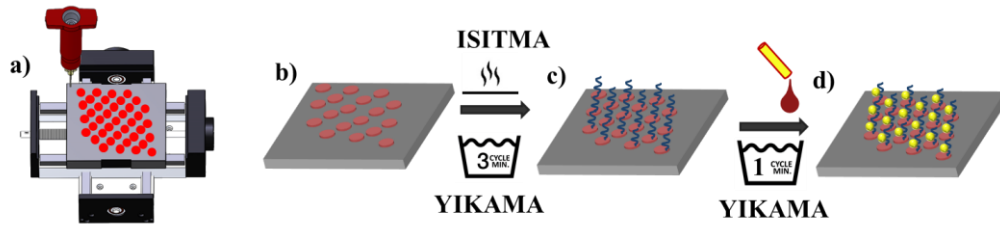


Şekil 2.12. Au-Ag HY’lerin üretim ve karakterizasyon şeması

2.5. E-Jet Baskılama Yöntemi ile PEG Fırçaların Desenlenmesi ve Plazmonik Desenlerin oluşturulması

EHDP kullanılarak Şekil-2.11’de gösterildiği gibi PEG fırçalar desenlenerek plazmonik NPlerin sabitlenmesi için platform oluşturulmuştur. Bu platform bir önceki kısımda açıklanan prosedüre göre hazırlanmıştır.

PEG’in desenlenmesinde, PEG’in su içerisinde çözülerek hazırlanan mürekkep kullanılmıştır. PEG solüsyonu şırınga içerisinde koyuduktan sonra belli bir basınçla kapiler iğne ucuna kadar getirilmiştir. Sonrasında yüzeye belli bir mesafede ($\sim 30 \mu\text{m}$) yaklaştırılarak konumu sabitlenmiştir. Kapiler iğneye belli bir potansiyel fark uygulanarak PEG-Su mürekkebinin jet rejiminde yüzey akışı sağlanmıştır. Altlığın bulunduğu yüzey bilgisayar kontrolü ile hareket ettirilerek yüzey üzerinde PEG desenler oluşturulmuştur. Desenlenen altlık daha önce bahsedilen polimer fırça hazırlama işleminde olduğu gibi ısıtılıp yıkanarak, desenlenmiş polimer fırçalar Si altlıklar üzerine oluşturulmuştur. Daha sonrasında farklı boyutlardaki metalik NP’ler yüzeyler üzerine damlatılarak desenlenmiş bölgelere sabitlenmiştir. Oluşan plazmonik yapılar SEM ile karakterize edilip, Raman spektroskopisinde alınan SERS ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 2.11. E-jet yöntemiyle PEG polimer fırçaların yüzeye desenlenmesi ve Au NP'leri bu desenlere sabitlenmesini anlatan şematik gösterim.

3. BÖLÜM

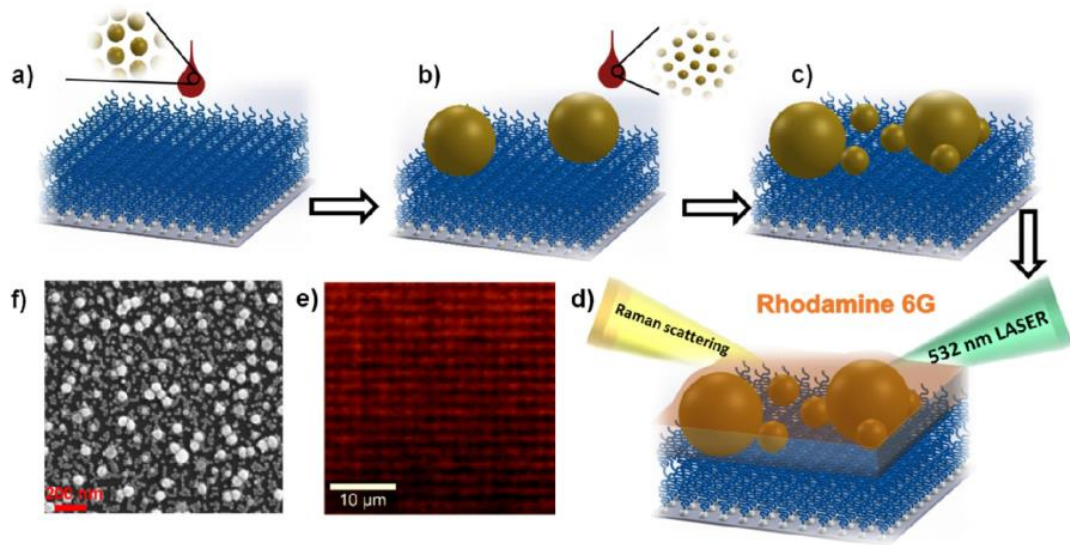
BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. SERS Altlık Olarak Plazmonik HYerin Kolay Ve Yüksek Verimlilikte Üretilmesi İçin NP Adsorpsiyon Kinetiğinin Modüle Edilmesi

Tez çalışmalarının bu aşaması, SERS altlıkları olarak kullanılmak üzere, geniş yüzey alanlarında basit ve düşük maliyetli plazmonik heteroyapıların yüzeyler üzerinde oluşturulması için gerekli yaklaşımların ve mühendisliğin yapılması işlemlerini kapsamaktadır. Yaklaşımımız, poli(etilen glikol) (PEG) zincirleri (yani polimer fırçalar) ile modifiye edilmiş altlıklara, sitratla stabilize edilmiş ticari altın NP'lerin boyuta bağlı adsorpsiyonuna dayanır. Geniş yüzey alanlarında sıcak noktalar (hot spots) üretmek için NP'lerin yakın yerleştirilmesiyle heteroyapıların etkin bir şekilde oluşturulması için iki yön önemlidir: i) NP'lerin yüksek oranda yüzey koordinasyonu ve ii) parçacıklar arası mesafelerin azalması. Bu yöntemleri elde etmek için, ilk olarak, kuvarz kristal mikrobalsı (QCM) ve ex-situ SEM görüntüleme kullanarak farklı ebattaki altın parçacıkların PEG fırçaları üzerindeki adsorpsiyon kinetiğini araştırdık.

Şekil 3.1. a-c, farklı boyutlardaki Au NP'lerden oluşan hetero-yapıların hazırlanması için gerekli adımları şematik olarak göstermektedir. Bir PEG filmi, taze temizlenmiş bir silikon (Si) altlık üzerine döndürülerek kaplanmıştır. PEG molekülünde doğal olarak bulunan hidroksil uç grupları, polimerin silikon altlık üzerine aşılama için gerekli fonksiyonel grupları sunmaktadır. İnert bir atmosferde (Argon gazı) kısa bir ısı tavlama, polimerin hidroksil grupları ile altlıktaki silanol grupları arasındaki bağlanma reaksiyonu için yeterlidir. Fazla ve reaksiyona girmemiş polimerlerin iyi bir çözücü içinde tekrar tekrar yıkanmasıyla uzaklaştırılmasının ardından aşılı PEG zincirleri ortaya çıkarılmaktadır. PEG fırçaların kalınlığı yaklaşık 12 nm'dir, bu da aşılama yoğunluğu olarak nanometre kare başına 0,22 polimer zincirine denk gelmektedir. Kimyasal olarak işlevselleştirilmiş altlıklar daha sonra sırayla farklı boyutlarda sitratla

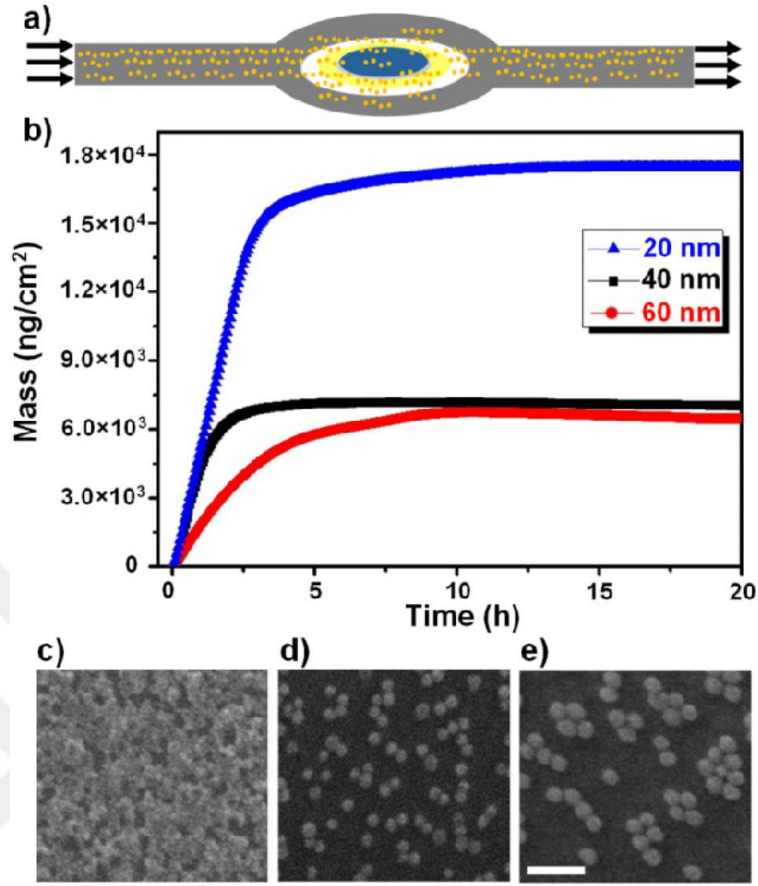
stabilize edilmiş Au NP'lerle (60 nm, 40 nm ve ϕ olarak 20 nm) işleme tabi tutulmuştur. Sabitlenmiş NP'lerin yoğunluğu, partikülün boyutunun azaltılmasıyla arttığından, önce büyük partiküller sabitlenmiştir. Altın NP'lerin sabitlenmesi, farklı süreler için damlatma, durgun ve çalkalanan bir çözeltiye daldırma olmak üzere üç farklı yöntemle ve aşağıda tarif edildiği gibi tekrarlamalarla gerçekleştirildi. Bütün immobilizasyon işlemleri, sonikasyon altında su ile yıkanarak ve ardından azot ile kurutularak sonlandırılmıştır. Bir araya getirilmiş NP'lerin plazmonik aktivitesi, heteroyapıların üzerine yerleştirilmiş olan rodamin 6G'nin Raman spektrumları incelenerek değerlendirilmiştir (Şekil 3.1.d). Heteroyapılar, model molekülünün Raman haritalamasında gösterildiği gibi geniş yüzey alanlarına düzgün şekilde sabitlenebilmektedir (Şekil 3.1.e). SEM görüntüleme, altlık yüzeyinde yüksek verimde heteroyapının oluşumunu doğrulamaktadır. (Şekil 3.1.f).



Şekil 3.1 PEG fırçaların üzerinde heteroyapıların oluşturulması. a – d) Sürecin şematik açıklaması. a) Bir silikon alt tabakaya aşılınmış PEG zincirleri, hetero-yapıların montajı için bir platform görevi görür. b) Büyük altın NP'ler ilk önce substrat üzerinde immobilize edilir, ardından bağlanmamış olanları uzaklaştırmak için altlık sonikasyon altında su ile yıkanır ve kurutulur. c) Küçük altın NP'ler daha sonra substrat üzerinde hareketsiz hale getirilir, ardından yıkanır ve kurutulur. d) Rhodamine 6G, çözeltinin damlatılması ve ardından Raman saçılmasının ölçülmesi için çözücünün buharlaştırılması yoluyla substratın üstüne yerleştirilmiştir. e) Geniş yüzey alanları üzerinde tek tip yoğun sinyal

oluşumunu gösteren Raman haritalama görüntüsü. f) 60 nm ve 20 nm çaplı altın NP'lerden oluşan HYlerin temsil eden bir SEM görüntüsü.

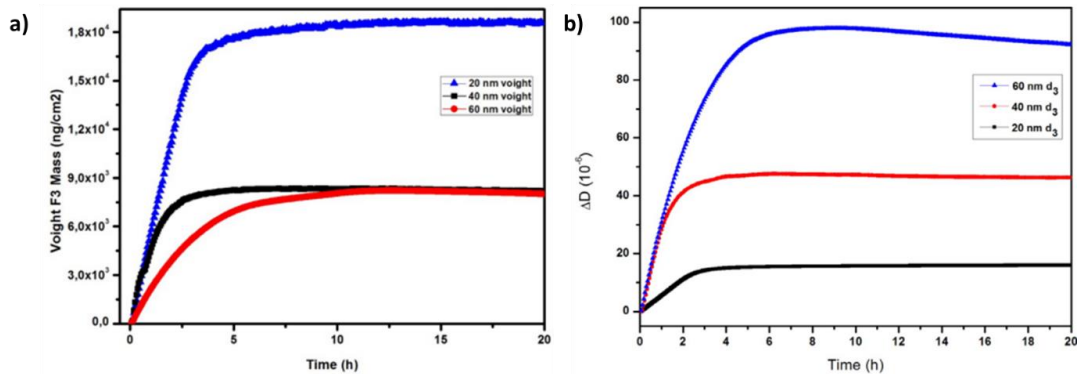
Au NP'lerin PEG fırça aşılı altlıklar üzerine adsorpsiyonunun gerçek zamanlı olarak izlenmesi, immobilizasyon işleminin kinetiğinin anlaşılmasında kritik öneme sahiptir. Kuvars kristal mikrobals (Quartz crystal microbalance, QCM), bu tür deneyler için oldukça uygun bir platform sunar. QCM, salınımlı bir piezoelektrik kuvars kristalinin rezonans frekansının bir kütlenin adsorpsiyonu sonucu kaymasına dayanır (Mohammadi et al., 2017; O'Sullivan & Guilbault, 1999; Yilmaz et al., 2016). Bu tekniğin temel avantajları, adsorbe edilmiş kütlenin ölçülmesinde nanogram düzeyinde hassasiyet ve adsorpsiyon işlemlerinin gerçek zamanlı izlenmesinde yatmaktadır. Dağılım izlemeli QCM (QCM with dissipation, QCM-D), sıvı fazdan kütle adsorpsiyonunun viskoelastik karakteri hakkında ek bilgi sağlamaktadır (Ben Haddada et al., 2016; Dixon, 2008; Höök et al., 1998). Polimer zincirlerinin aşılabilmesi için ince bir SiO₂ filmi ile kaplanmış bir sensör kullandık. Sensör, bir polimer filminin döndürerek kaplanması ve ardından da yukarıda açıklandığı gibi termal ısıtma ve yıkama işlemleriyle PEG zincirleri ile kimyasal olarak fonksiyonelleştirilmiştir. Deiyonize su, hücreden 10 dakika süreyle geçirilerek bir referans temeli oluşturulmuştur. Ardından, 20 saat boyunca 100 µL.min⁻¹ hızında bir sıvı hücresi kullanılarak fonksiyonelleştirilmiş substratın üstüne bir Au NP çözeltisi geçirilmiştir (Şekil 3.2.a). Rezonans frekansındaki değişim ve enerji dağılımı, üç farklı boyuttaki Au NP'ler için zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildi. Her deney, hücrenin deiyonize su ile yıkanması ile sonlandırıldı ve bağlı NP'lerin olası desorpsiyonu izlendi. Sensörün SEM görüntülemesinden önce, sonikasyon altında 2 dakika boyunca su içinde ilave bir yıkama ve kurutma uygulanmıştır.



Şekil 3.2 NP sabitleme işleminin QCM - D ile gerçek zamanlı olarak izlenmesi. a) Altın NP'lerin akışının, PEG fırçaları ile fonksiyonel hale getirilmiş sensör üzerinde $100 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$ hacimsel akış hızında şematik gösterimi. b) Üç farklı boyuttaki parçacık için zamanın bir fonksiyonu olarak adsorbe edilmiş Au NP'lerin kütle değişimi. Kütle Sauerbrey denklemi kullanılarak hesaplandı. c) 20 nm, d) 40 nm, e) 60 nm çapındaki Au NP'lerin yıkanıp kurutulmasının ardından sensörün SEM görüntüleri. Ölçek çubuğu 200 nm'dir.

Altın NP'lerin PEG fırça aşılı altlıklar üzerinde immobilizasyonunun gerçek zamanlı olarak izlenmesi sonucunda birçok önemli sonuç çıkmıştır. Şekil 3.2.b, üç farklı boyuttaki parçacık için zamanın bir fonksiyonu olarak adsorbe edilmiş NP'lerin kütlelerinin varyasyonunu göstermektedir. Buradaki kütle hesaplamaları hem Sauerbrey hem de Voight modelleri kullanılarak yapılmıştır. Adı geçen ilk model sert filmler için geçerlidir, ikincisi ise sıvı ortamdan adsorpsiyonun viskoelastik yapısını dikkate alır (Höök et al., 1998). Her iki yöntem de niteliksel olarak benzer davranışlarla sonuçlanmıştır (Voight modelinden elde edilen sonuçlar şekil 3.3.a). Birim alandaki hareketsiz Au NP'lerin

kütlesi parçacıkların azalan çapı ile artmıştır. Au NPlerin kütlesi ihmal edilebilir düzeyde desorpsiyon seviyesiyle birkaç saat içinde doyumluğa ulaştı. Eğrinin eğimi ile tanımlanan kütle adsorpsiyon oranı, 20 nm ve 40 nm partiküller için benzerdi; Bununla birlikte, adsorpsiyon işlemi 20 nm partiküller için daha uzun süre devam etti, bu da artan bir hareketsiz NP kütesine yol açtı. Adsorpsiyon oranı 60 nm partiküller için düşüktür ve doyumluğa uzun sürelerde ulaşılmıştır. Tablo 1, farklı boyutlardaki NPler için Sauerbrey ve Voight modelleri kullanılarak hesaplanan immobilize NPlerin sayısını göstermektedir. Alan başına immobilize Au NPlerin sayısı, daha önce çalışmalarda X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve SEM görüntüleme ile belirlenen aşılınmış PEG zincirleri üzerindeki Au NPlerden elde edilen sonuçlarla (Diamanti et al., 2009; Onses & Nealey, 2013) tutarlı olarak, NPlerin boyutunun artmasıyla azalmıştır. Sauerbrey modeli, Voight modeline kıyasla immobilize edilmiş altın NPlerin sayısını göz ardı etmektedir. Bu davranış önceki çalışmalardan “eksik kütle etkisi” olarak bilinmektedir (Olsson, Quevedo, He, Basnet, & Tufenkji, 2013; Voinova, Jonson, & Kasemo, 2002). Sauerbrey ve Voight modellerinden tahmin edilen immobilize NPlerin sayısı ile orantılı fark, partiküller büyüdükçe artmıştır. Sauerbrey modelinden hesaplanan immobilize altın NPlerin sayısı, 20 nm partiküller için Voight modelinden tahmin edilen değerin % 94'dür. Bu oran 60 nm partiküller için % 77'dir. Bu etki, Sauerbrey modelinin homojen film varsayımından uzaklaşarak, parçacıkların boyutunu artırarak yüzey kaplamasının azalmasına bağlanmaktadır (Olsson et al., 2013). Harcanan enerji kaybının partikül büyüklüğü arttıkça artması da bu davranışı desteklemektedir (bakınız Şekil 3.3.b). Sensörlerin yerinde SEM görüntülemesinden hesaplanan ortalama parçacık sayısı, QCM verilerinden hesaplanan sayılarla kalitatif bir uyum sağlamıştır. Altın NP'lerin, birden fazla partikülün birlikte paketleniği agregalarda topaklandığı görülmüştür. Bu topaklanma seviyesi o kadar fazladır ki, 20 nm NPlerin hiç birinin SEM ile bireysel olarak görülmesine imkân vermemektedir.



Şekil 3.3 a) Voight Modeli. Üç farklı boyuttaki NPlar için zamanın bir fonksiyonu olarak adsorbe edilmiş Au NPlerin kütle değişimi. Kütle Voight modeli kullanılarak hesaplandı. b) Au NP'lerin üç farklı çaptaki immobilizasyon için zamanın bir fonksiyonu olarak bahsedilen dağılımın değişimi.

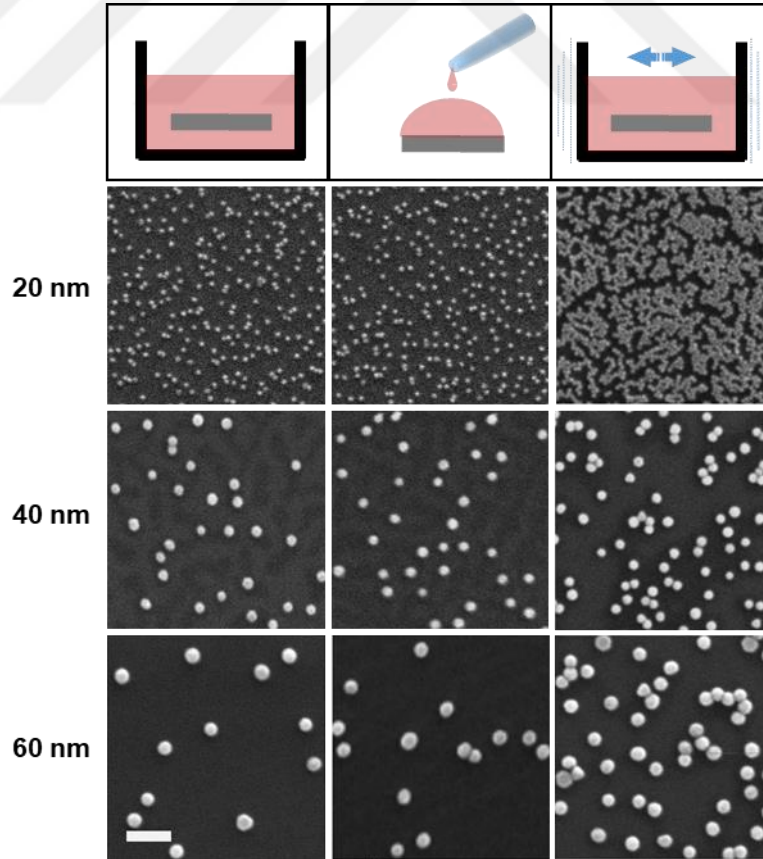
Tablo 1. PEG fırçalarıyla fonksiyonelleştirilmiş QCM sensörünün doygunluğa ulaştığı andaki alan başına sabitlenmiş Au NP sayısı.

NPlerin Çapı nm	Sauerbrey Kütlesi ng/ $\mu\text{m}^2 \times 10^5$	Voight Kütlesi ng/ $\mu\text{m}^2 \times 10^5$	Sauerbrey NP yoğunluğu #/ μm^2	Voight NP yoğunluğu #/ μm^2	SEM görüntüler inden elde edilen NP yoğunluğu #/ μm^2
20	17.4	18.6	2159	2295	*
40	7,0	8.1	108	126	130 $\pm$ 10
60	6,5	7.8	27	35	75 $\pm$ 4

* NP'lerin sayısı SEM tarafından belirlenemedi, çünkü parçacıklar bu durumda oldukça topaklandı.

İmmobilizasyon işleminin gerçek zamanlı izlenmesi ile elde edilen sonuçlar, yüksek orandaki yüzey kaplaması ve partiküllerarası mesafelerin azalması için immobilizasyon işlemini modüle etmenin en etkili yolunun NP'lerin döngüsel birikimi olduğunu belirledik. QCM sensöründe yapılan deneylerin önemli bir sonucu, sabitlenmiş NPlerin yoğunluğunun, Si altlık üzerine damlatılmış Au NP çözeltisinin oluşturduğu birikime kıyasla anlamlı derecede daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. QCM sensörü üzerindeki sürekli NP akışıyla birlikte çalkalama, NP adsorpsiyonunun kinetiğini arttırmıştır ve biriktirmeyi durgun ve sürekli olarak karıştırılmış bir çözeltiden elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında yüksek yoğunluklarda immobilizasyon sağlandığı görülmüştür (Şekil 3.4, Tablo 2). NP'lerin döngüsel birikimi, PEG ile aşılınmış altlıklar üzerinde sürekli NP akışını taklit etmek için etkili bir materyal kullanımı ve asgari düzeyde bir kirlilik seviyesi olan pratik bir yol sunar. Şekil 3.5'de üç farklı boyutta altın NP için bu döngüsel birikimin

sonuçları görülmektedir. Her bir tekrar döngüsü, Au NP solüsyonu damlatılıp 1 saat boyunca bekletildikten sonra 2 dakika sonikasyon altında suda yıkandıktan ve azot ile kurutulduktan sonra oluşur. Alan başına sabitlenmiş NPLerin miktarı, immobilizasyon döngülerinin sayısı ile artmaktadır (detaylar için Tablo 3'e bakınız). 20 nm NPLerde, yüksek seviyede yüzey kaplamasıyla yakın konumlanmış olan NP toplulukları meydana gelmektedir. Burada toplam immobilizasyon süresinden ziyade döngü sayısı kritik parametredir. Örneğin, immobilizasyonun tek seferde 5 saat süreyle gerçekleştirilmiş olanlarda, işlemi 5 kez 1 saat tekrar eden immobilizasyonla edilmiş olanlardan çok daha az sayıda bağlanmış NP elde edilmiştir (bkz. Şekil 3.6). Bu sonuçlar, immobilizasyon hızının, muhtemelen bu altlığın yüzeyinde bulunan durgun bir tabaka nedeniyle, bu biriktirme şemasında zamanla azaldığını göstermektedir. Bu durgun katmanı yeni bir altın NP katmanı ile değiştirmek, kinetiği artırır ve sabitlenme oranını artırır. Mevcut sonuçların, her bir döngü için immobilizasyon süresi açısından mutlaka optimize edilmesi gerekmez ve döngü başına sürenin bir saatin altına düşürülmesi mümkündür.

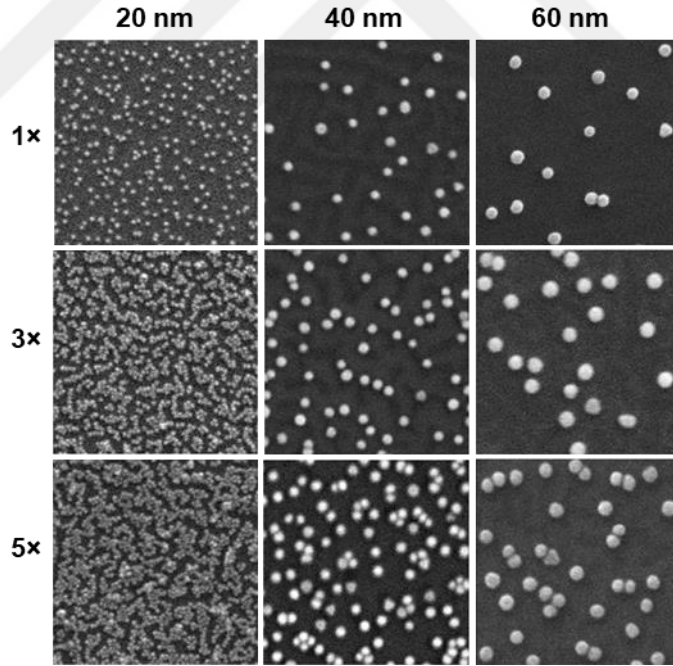


Şekil 3.4. Farklı yöntemlerle altın NP'lerin immobilizasyonu. Birinci, ikinci ve üçüncü sütunlar, durgun bir çözelti içine daldırılarak, bir çözelti damlatılarak ve sürekli çalkalanma

bir çözelti içine daldırılarak NP sabitlenme işlemlerinin yapılmasını göstermektedir. Tüm biriktirme işlemleri 1 saat süreyle yapıldı ve 2 dakika sonikasyon altında su ile yıkanarak sonlandırıldı. SEM görüntüleri ölçü çubuğu 200 nm'dir.

Tablo 2. Farklı biriktirme metotları kullanarak PEG fırça aşılı yüzeylerde mikrometre kare başına sabitlenmiş altın NP'lerin sayısı. Tüm biriktirme işlemleri 1 saat boyunca yapıldı ve 2 dakika sonikasyon altında su içinde yıkanarak sonlandırıldı.

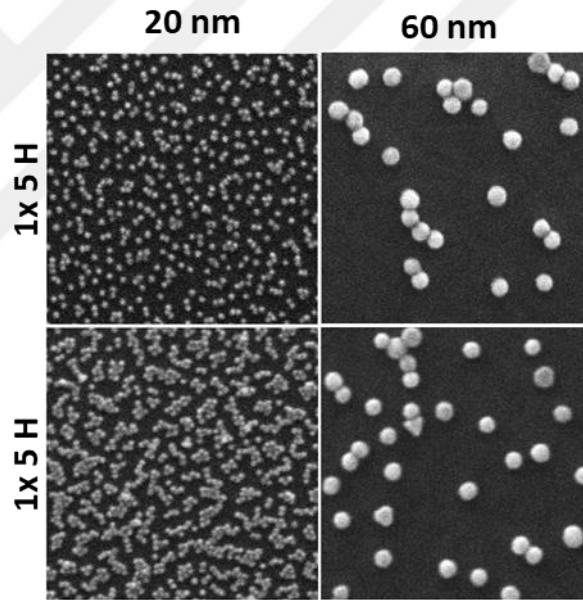
NPlerin Çapı (nm)	Durgun solüsyona daldırılmış altlık	Solüsyon damlatılmış	Çalkalanan solüsyona daldırılmış altlık
20 nm	254 ± 11	272 ± 27	496 ± 52
40 nm	27 ± 1	29 ± 1	83 ± 1
60nm	12 ± 1	13 ± 1	47 ± 1



Şekil 3.5 Altın NPlerin dögüsel birikimi. İmmobilizasyon işlemi, Au NP çözeltisinin damlatılmasından sonra 1 saat boyunca bekledikten sonra 2 dakika boyunca su altında yıkanmıştır ve azotla kurutulmuş ve tamamlanmıştır. Bu işlem, SEM görüntülerinin solunda belirtilen sayıda tekrar edilmiştir. Ölçek çubuğu 200 nm'dir.

Tablo 3. Biriktirme çevrimi sayısının bir fonksiyonu olarak, mikrometre kare başına ortalama sabitlenmiş olan Au NP sayıları.

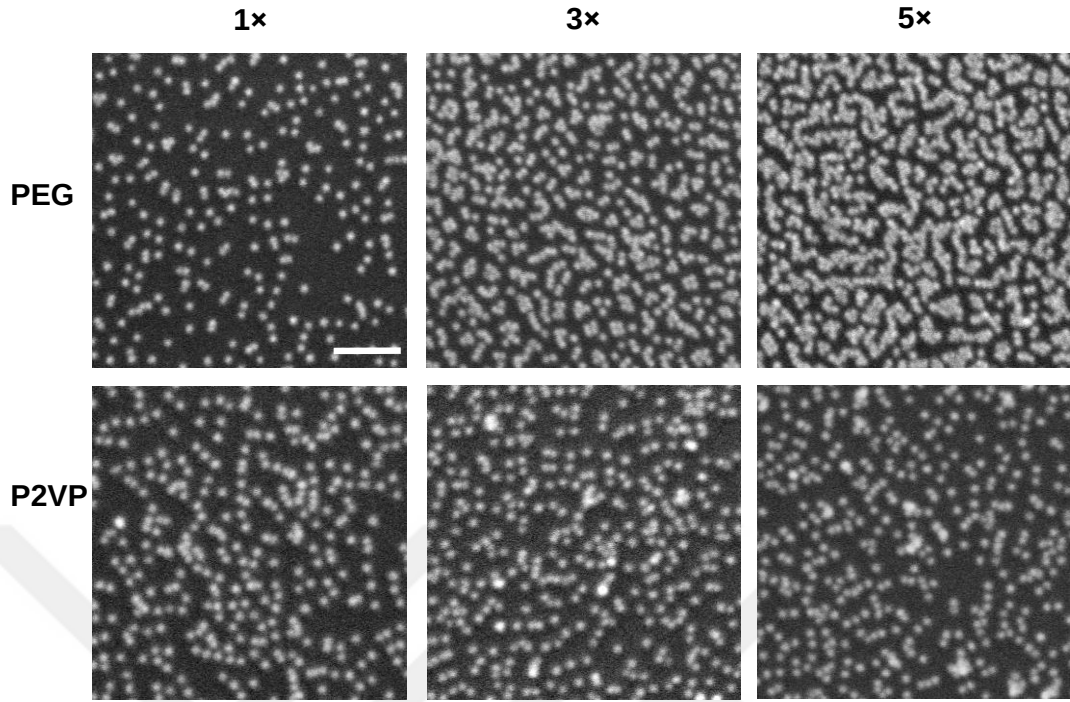
NPlerin Çapı (nm)	Biriktirme döngüsünün sayısı		
	1	3	5
20 nm	272 ± 11	556 ± 27	934 ± 52
40 nm	29 ± 1	82 ± 1	131 ± 5
60 nm	13 ± 1	25 ± 1	33 ± 1



Şekil 3.6. Aynı immobilizasyon süresi boyunca PEG fırçaları üzerine Au NP'lerin tekli ve çoklu birikimi. Üst sıra, 5 saat boyunca tek seferde sabitlenmiş durumundaki NPlerin SEM görüntülerini göstermektedir. Alt sıra, sabitlenmiş durumundaki NPlerin SEM görüntülerini, her biri 1 saat boyunca 5 kez tekrarlanmış işlemi göstermektedir. Au NP'lerin çapı görüntünün üstünde verilmiştir.

NP ve altlık arasındaki etkileşimin doğası, NP'lerin adsorpsiyon kinetiğinde kritik bir rol oynar. NPleri immobilizasyon kinetiği üzerinde NP-altlık etkileşiminin etkisinin anlaşılması için, farklı bir polimerin aşılınmış zincirleriyle fonksiyonelleştirilmiş altlıklar hazırladık. Poli (2 - vinilpiridin) (P2VP) aşılı zincirlerinin sitratla stabilize edilmiş Au

NPlerin piridin grubunun aracılık ettiği elektrostatik etkileşimler yoluyla immobilize ettiği bilinmektedir (Nepal et al., 2012; Serhiy Malynych, Igor Luzinov, & Chumanov, 2002). Hidroksil uçlu P2VP ve PEG fırçaları ile döndürerek kaplanarak altlıklar fonksiyonel hale getirilmiştir [P2VP ($M_n = 20.5 \text{ kg mol}^{-1}$) ve PEG metil eter ($M_n = 15.5 \text{ kg mol}^{-1}$)]. Isıl tavlama ve yıkamanın ardından, $\sim 6.0 \text{ nm}$ kalınlıkta aşılı P2VP ve PEG zincirleri elde edilmiştir. Polimer zincirlerinin moleküler ağırlıkları, makul bir karşılaştırma için benzer kalınlıklarda ve aşılama yoğunluklarında polimer fırçalar üretmek üzere seçildi. Daha sonra, 20 nm çapında sitratla stabilize edilmiş Au NP'ler sabitlenmesi için 1, 3 ve 5 kez tekrarlandırtan (her bir tekrar 1 saat süremek kaydıyla) sonra yıkanıp kurutularak bu altlıkların üstüne sabitlenmiştir. Bağlanmış NPlerin yoğunluğu, PEG fırçalarındaki immobilizasyon döngüleri sayısı ile (Şekil 3.7) önemli ölçüde artmıştır ($1 \times$ için $238 \text{ NP } \mu\text{m}^{-2}$, ve $3 \times$ için $841 \text{ NPs } \mu\text{m}^{-2}$ ve $5 \times$ için $513 \text{ NP } \mu\text{m}^{-2}$), oysa, P2VP fırçalarda immobilizasyon işleminin tekrarı ile bağlanmış olan NPlerin sayısında belirgin bir değişiklik olmamıştır. Bu sonuç, QCM ölçümlerinde açıklandığı gibi, PEG fırçalarına kıyasla, P2VP fırçalar üzerinde sitrat stabilize edilmiş Au NPlerin adsorpsiyonunun daha hızlı doygunluğu ile iyi bir uyum içindedir (Yılmaz et al., 2016). Tüm bu sonuçlar, PEG fırçalarına NP adsorpsiyon kinetiğinin, döngüsel biriktirme ve NPlerin sürekli akışı ile NP altlık etkileşimi ile ilgili olduğunu göstermektedir. Önceden, PEG moleküllerinin sitrat ligandlarının yer değiştirmesiyle doğrudan Au NPlerin yüzeyine bağlanması önerilmişti. Immobilizasyon ve yıkama işleminin tekrarlanmasının, yer değiştirmiş sitrat moleküllerinin uzaklaştırılması ve böylece PEG fırçaları üzerine Au NP'lerin daha yakın yerleştirilmesine sağlayan etkinin, yer değiştirmiş sitrat moleküllerinin çıkarılması ve böylece elektrostatik itmenin kaldırılmasıyla partikül adsorpsiyonunun kinetiğini artmasından kaynaklandığını düşünüyoruz. Öte yandan, sitrat ligandları, P2VP fırçaların üstünde sabitlenen Au NPlerin yüzeyinde adsorbe olmaya devam eder ve bu nedenle bağlı NPlerin yoğunluğu, immobilizasyon işleminin tekrarlanmasından etkilenmez.

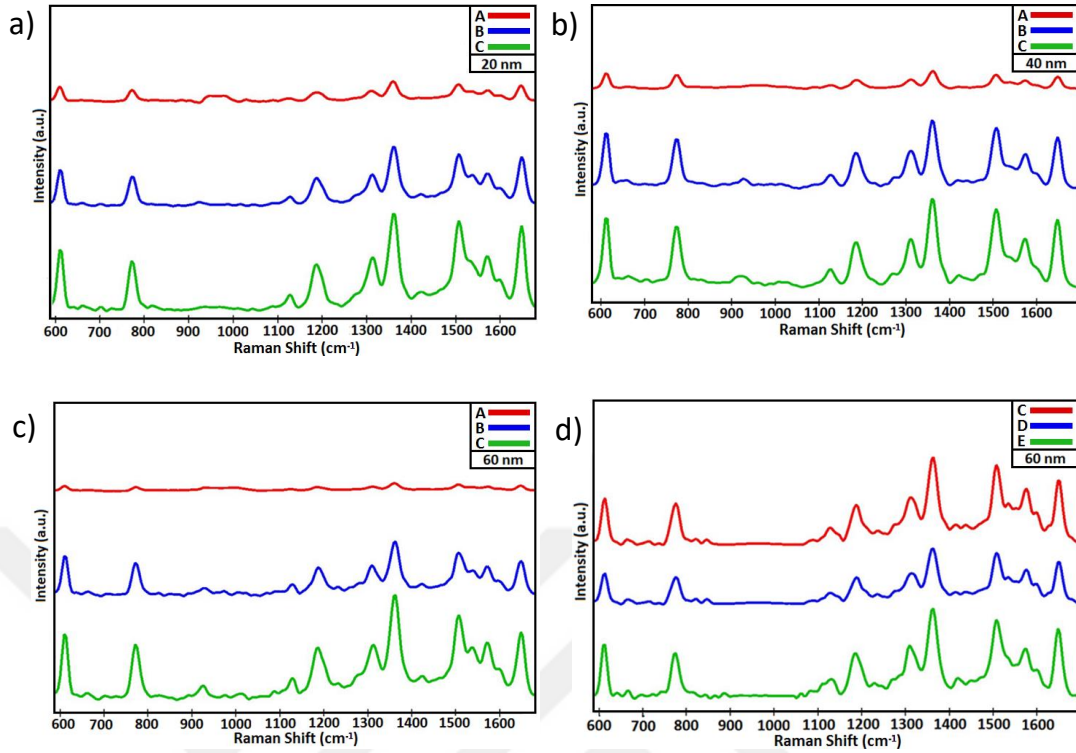


Şekil 3.7. İmmobilizasyon işleminin tekrarlanması için PEG ve P2VP fırçalar üzerinde sabitlenmiş NPLerin yoğunluğu üzerindeki etkisi. Altlık işlevselleştirmek için kullanılan fırçanın kimyası solda verilmiştir. İmmobilizasyon çevrimlerinin sayısı görüntülerin üstünde verilmiştir. Sitrata stabilize Au NPLerin çapı 20 nm'dir. PEG fırçalarındaki ortalama hareketsiz Au NP sayısı 238 NP / μm^2 (1 x), 513 NP / μm^2 (3 x), 841 NP / μm^2 (5 x) şeklindedir. P2VP fırçalarda ortalama hareketsiz Au NP sayısı 382 NP / μm^2 (1 x), 409 NP / μm^2 (3 x), 413 NP / μm^2 (5 x) şeklindedir. Ölçek çubuğu 200 nm'dir.

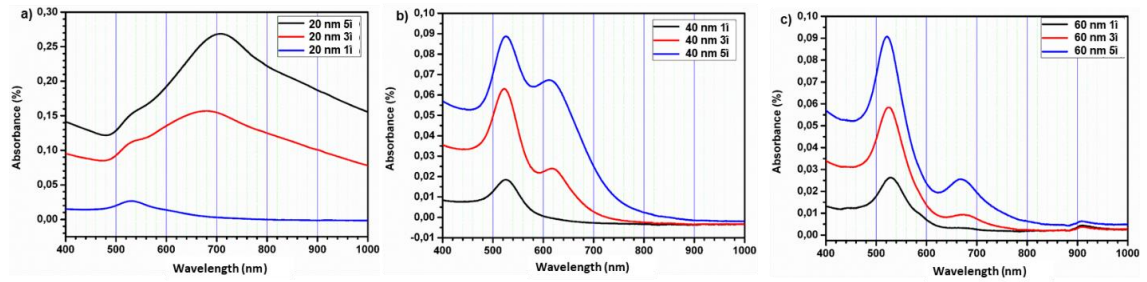
Farklı koşullar altında hareketsiz hale getirilen altın NPLerin plazmonik aktivitelerini belirlemek için, SERS yanıtlarını ve soğurulma spektrumlarını araştırdık. SERS'deki sinyallerin yoğunluğu, LSPRlerine bağlı elektromanyetik alan güçlendirmeleriyle orantılıdır. Bu tür bir artışın, özellikle yakın yerleştirilen NPLer arasında gerçekleşmesi beklenmektedir. Bu nedenle, immobilize edilmiş altın NPLerin SERS özellikleri, plazmonik özelliklerine dair fikir vermelidir. Analit molekül olarak rodamin 6G kullanarak SERS özelliklerini araştırdık. Etanol içinde çözölmüş bir damla rodamin 6G damlası, PEG fırça aşılı silikon substratlar üzerinde immobilize edilmiş altın NP'lerin üstüne damlatılarak tespit edilmiştir. Raman spektrumları, 532 nm dalga boylu bir lazer kullanılarak etanolün buharlaştırılmasının ardından ölçölmüştür. Farklı spektrumlar arasındaki karşılaştırma için baz olarak rodamin 6G'nin 1361 cm^{-1} civarında karakteristik Raman bandı kullanılmıştır. Au NPLerin arasındaki plazmonik birleşmenin derecesi

hakkında bilgi edinmek üzere PEG aşılı cam altlıklar üzerinde immobilize edilmiş NPLerin UV-Vis spektrometresi ile ölçümler gerçekleştirilmiştir.

İlk önce, 20 nm, 40 nm ve 60 nm çapındaki parçacıklar için biriktirme döngülerinin bir fonksiyonu olarak altın NP'lerin SERS özelliklerini inceledik. Rodamin 6G'den alınan piklerin yoğunluğu, her üç altın NP büyüklüğü için devir sayısına bağlı olarak büyük ölçüde değişmiştir (Şekil 3.8). Raman pikinin şiddeti 1361 cm^{-1} 'de, örneğin, 1'den 5'e kadar olan döngü sayısını değiştirerek 60 nm partiküller için 11 kat artmıştır. Partiküller 5 kereden az immobilize edildiğinde SERS özelliklerinde önemli bir gelişme gözlemlenemedik. Benzer boyutlarda farklı Au NPLer için de aynı durum gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri ile birlikte bu sonuçlar, altlıktan saçılan Raman sinyallerinin, immobilize edilmiş parçacıkların sayısındaki artışın yanı sıra, elektromanyetik alanın artan kuvvetine katkıda bulunan parçacıkların daha yakın yerleştirilmesinin bir sonucu olarak arttığını göstermektedir. Immobilize edilmiş Au NPLerin soğurma spektrumları da bu bulguyu desteklemektedir (bakınız Şekil 3.9). Au NP'lerin LSPR pikleri, üç farklı büyüklükteki NPLer için 520 nm ile 540 nm arasındaydı. Bu pikin soğurma şiddeti, immobilizasyon döngüleri sayısı 1'den 5'e arttıkça arttı. Uzun dalga boylarında ikinci bir pik, immobilizasyon işlemi bir kereden fazla tekrar edildiğinde ortaya çıktı. Bu ikinci tepe noktası, birbirlerine çok yakın konumlu olan NPLerin bir sonucudur (Jain & El-Sayed, 2010).

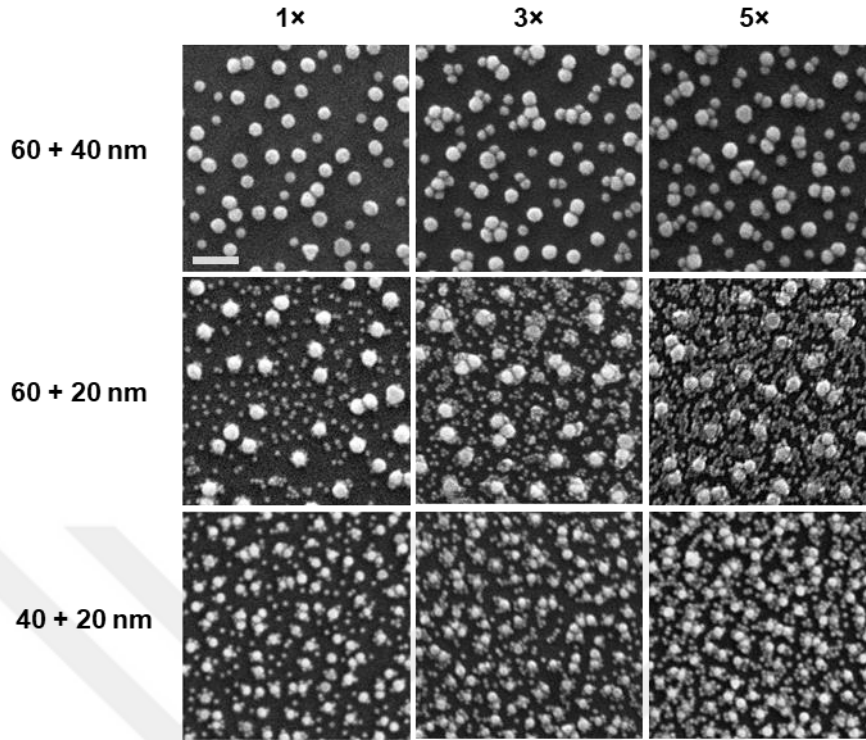


Şekil 3.8. a) 20 nm, b) 40 nm ve c-d) 60 nm çaplarında immobilize edilmiş Au NP'lerde rodamin 6G'nin Raman saçılma spektrumları. Açıklamada verilen harfler, Au NP'leri PEG fırçaları üzerinde sabitlemek için kullanılan biriktirme çevrimlerinin sayısını temsil eder. Her biriktirme çevrimi, bir Au NP çözeltisini düşürmek ve 1 dakika süreyle su altında sonikasyon altında yıkamak suretiyle immobilizasyondan oluşmaktadır. A: 1 döngü, B: 2 döngü, C: 5 döngü, D: 7 döngü, E: 9 döngü.



Şekil 3.9. a) 20 nm, b) 40 nm ve c) 60 nm çapındaki parçacıklar için PEG fırça aşılı cam altlıklar üzerinde immobilize edilmiş Au NP'lerin UV-spektrum spektrumları. Partikülün her boyutu için, immobilizasyon işlemi, açıklamada belirtildiği gibi 1, 3 ve 5 kez tekrar edildi.

Au NPLerin farklı boyutlardaki döngüsel birikimi, yüksek verimde HYler oluşmasını sağlar. Büyük ve küçük Au NPLerin, sırayla, PEG fırçalarına biriktirilmesiyle HYler hazırlandı. Elde ettiğimiz immobilize Au NPLerin yoğunluğu ve SERS özellikleri sonuçlarına dayanarak, büyük NPLeri biriktirme ve yıkama işlemini tekrarlayarak 5 kez immobilize ettik. Şekil 3.10'da, küçük NPLerin farklı sayıda immobilizasyon döngüsü kullanılarak immobilizasyonu ile üretilen HYlerin SEM görüntüleri görülmektedir. Yüksek yüzey kaplamasıyla farklı tipte HYler topluluğu oluşturulabilir. Büyük NPLerin ihmal edilebilir miktarda desorpsiyonuyla birlikte, immobilizasyon döngülerinin sayısının artırılmasıyla küçük NPLerin bağlanma yoğunluğu artırılmıştır. Küçük NPLerin topaklanmasının ve yoğunluğunun artması, büyük NPLerin yüzeyi ne kadar kapladığına bağlıdır. Sonuç olarak, 20 nm'lik NPLer, 40 nm'ye kıyasla 60 nm çaplı büyük partiküller durumunda daha güçlü bir toplanma seviyesi ile yüzeye daha yüksek yoğunluklarda bağlanmaktadır. İlginç bir şekilde, küçük NPLerin, büyük NPLere çok yakın bir yere yerleştirildiği görülmüştür; bu, 60 nm ve 40 nm çaplarında Au NPLerden oluşan HYlerde de gözlenmiştir. Buradaki büyük NPLer arasında, ikinci bir küçük NPnin bağlanması için yeterli bir boşluk mevcuttur. Büyük NPLerin yanındaki küçük NPLerin tercihli immobilizasyonu, PEG zincirlerinin Au NP'lerin yüzeyine doğrudan bağlanmak için zayıf bir şekilde bağlanmış olan sitrat ligandlarını yerinden ederek yüzeye bağlandığını göstermektedir. Sitrat moleküllerinin çıkarılması daha sonra van der Waals kuvvetleri vasıtasıyla Au NPLer arasında bir çekime yol açar. Bu davranış, sitratların aracılık ettiği elektrostatik itişin azalması için tuz konsantrasyonu artırıldığında, sabitlenmiş Au NPLerin arasındaki mesafelerin azaldığı bildiren çalışma ile benzerlik göstermektedir (Jiang et al., 2014).

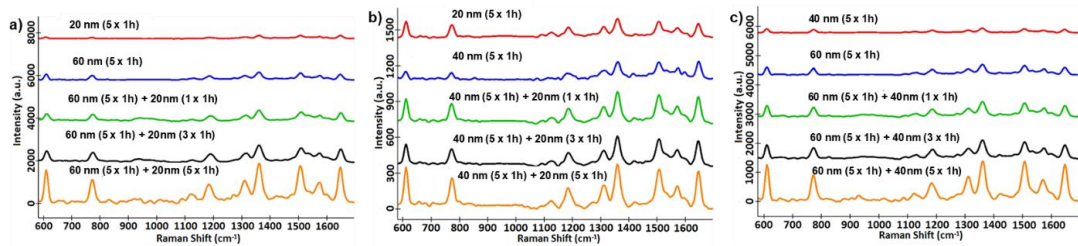


Şekil 3.10. PEG fırçalardaki Au NPlerin HYleri. Heteroyapı oluşturmak için kullanılan parçacıkların çapları SEM görüntülerinin solunda verilmiştir. Tüm çiftler için, büyük NPler ilk önce 1 saat süreyle bir Au NP çözeltisinin damlatılmasından sonra 2 dakika boyunca su altında yıkanarak ve azotla kurutularak oluşan immobilizasyon işleminin 5 kez tekrarı ile sabitlenmiştir. Küçük parçacık için immobilizasyon döngü sayısı görüntülerin üstünde verilmiştir. Ölçek çubuğu 200 nm'dir.

Au NP'lerin HYleri, SERS çalışmaları için oldukça uygun bir platform sergiler. HYlerin üstüne yerleştirilmiş olan rodamin 6G'nin Raman spektrumları, küçük NPlerin hareketsiz hale getirilmesinde kullanılan devir sayısını sistematik olarak değiştirerek araştırıldı. Karakteristik rodamin 6G pik noktalarının en yüksek şiddetleri, tipik olarak, her üç HY çifti için (60 nm + 40 nm, 40 nm + 20 nm, 60 nm + 20) 5 döngü kullanılarak hem büyük hem de küçük parçacıkların sabitlenmesiyle elde edildi (bakınız Şekil 3.11). Bu HYlerden elde edilen spektrumlar, tek boyutlu immobilize edilmiş NPlerden elde edilenlerle karşılaştırıldığında, analit molekülünden gelen sinyallerin güçlendiği açıkça görülmektedir (Şekil 3.12.a). HYler için 1361 cm^{-1} 'deki pik şiddeti, aynı pikin, HYyi oluşturan tek partikül boyutları üzerindeki şiddetlerinin toplamından daha büyüktür. Biriktirme ve yıkama işleminin 5 kez tekrarlanmasıyla immobilize edilmiş saf 60 nm ve saf 20 nm altın NP, sırasıyla 162 ve 367 miktarında Raman pik şiddetleri elde edilmiştir.

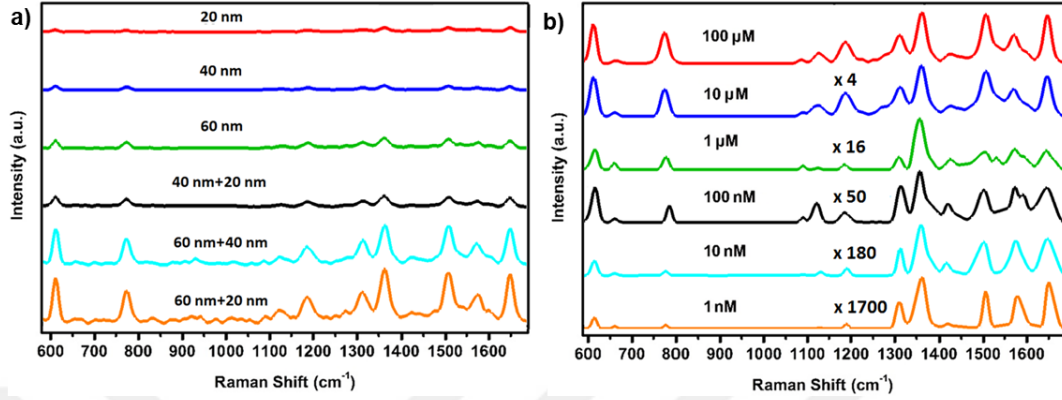
Öte yandan, 60 nm ve 20 nm NPLerin 5 döngü halinde sırayla immobilizasyonu sonucu oluşan HYler, saf bileşenlerin toplamından oldukça büyük olan 1874'lük bir pik şiddetine sebep olmaktadır.

60 nm ve 20 nm partiküllerden oluşan HYler için elde edilen güçlendirme faktörü (Enhancement Factor, EF) $\sim 2.0 \times 10^6$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.13'e bakınız, hesaplamalar bu bölümün sonunda verilecektir.). Bu değer tek bir boyuttan oluşan sabit NPLerden elde edilen EF değerlerinden daha yüksektir. Bu sonuçlar, farklı boyutlarda iki NP'nin birleştirilmesinin sinerjik etkisini teyit ederek Raman spektroskopisinden elde edilen sinyallerin güçlü bir şekilde artmasını sağlar. Farklı boyutlarda Au NPLerin arasındaki plazmonik eşleşme, HYlerin soğurma spektrumundan da görülmektedir (bakınız Şekil 3.14). Bu sinerji, Şekil 3.12.b'de gösterildiği gibi çok düşük seviyedeki molekül konsantrasyonlarının dahi tespitine izin vermektedir. Rodamin 6G, Raman spektroskopisindeki sinyallerin geniş amplifikasyonu nedeniyle, 60 nm ve 20 nm'den oluşan heteroyapılar üzerinde 1 nm'ye kadar bir konsantrasyonda tespit edilebilmektedir. HYlerle tespit edilebilecek konsantrasyon seviyeleri, püskürtme kaplı altın filmlere (Merlen et al., 2009), çekirdek kabuklu NYye (Cha et al., 2015), kendinden montajlı dimerler (Zheng et al., 2015) ve elektron ışını litografisine dayanan substratlarla karşılaştırılabilir veya daha iyidir (Abu Hatab, Oran, & Sepaniak, 2008).

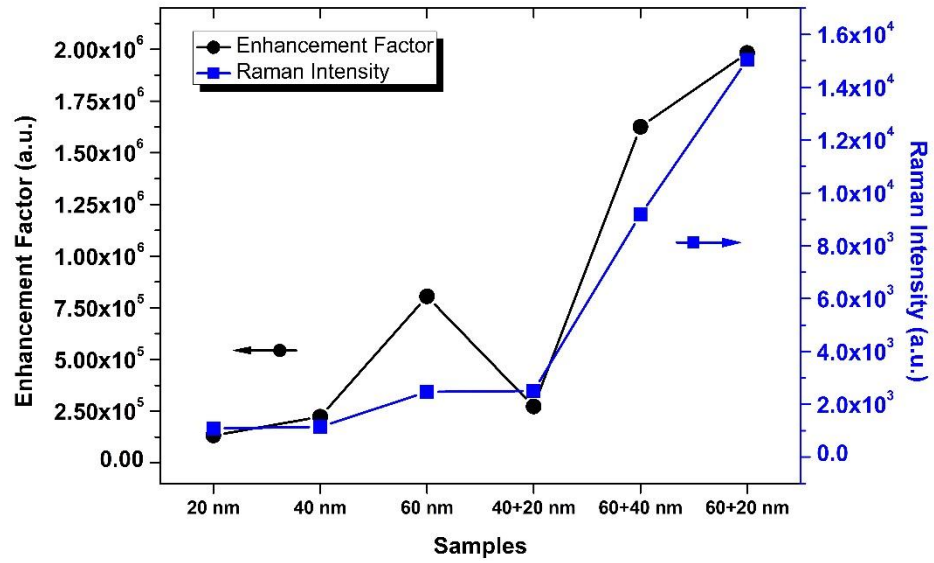


Şekil 3.11. a) 60 nm ve 20 nm, b) 40 nm ve 20 nm, c) 60 nm ve 40 nm'den oluşan Au NP'lerden oluşan heteroyapılar üzerinde rodamin 6G'nin Raman saçılma spektrumları. Her parça için beş farklı spektrum dahil edildi: Her bir parçanın birinci ve ikinci tayfı sırasıyla beş biriktirme ve yıkama çevrimi ile sabitlenmiş küçük ve büyük Au NPLere karşılık gelir. Kalan üç spektrum, büyük NPLerin 5 biriktirme ve yıkama devresinde immobilizasyonu ve ardından küçük partikülün sırasıyla 1, 3 ve 5 biriktirme içerisinde immobilizasyonu ve yıkama döngüleri ile üretilen heteroyapılardan oluşur. Her bir grafikteki spektrum, 1361 cm^{-1} konumundaki en yüksek pik şiddetine sahip spektruma

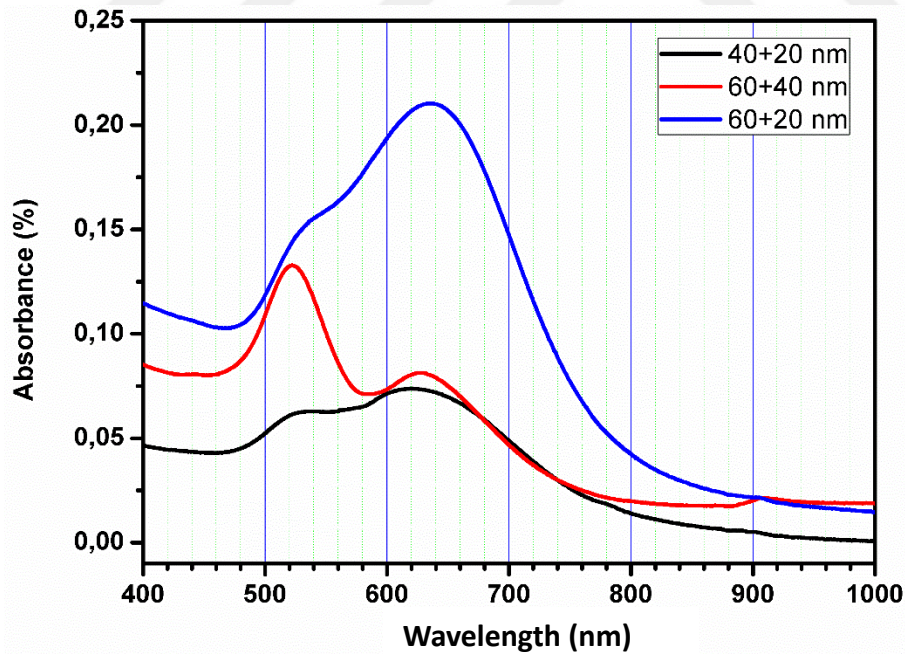
göre ayarlandığını belirlemek gerekir. Bu ayarlama nedeniyle, aynı durumdaki grafikler (örneğin, 20 nm 5 x 1 s), kısım b ve kısım c'de farklı görünmektedir.



Şekil 3.12 HYlerde elde edilen rodamin 6G SERS sinyalleri. a) HYlerden elde edilen rodamin 6G Raman spektrumlarının, tek boyutlu NPlerden oluşan immobilize Au NPlerden elde edilenlerle karşılaştırılması. Bütün NPler, immobilizasyon işleminin 5 kez tekrarlanmasıyla biriktirildi. Rodamin 6G'nin konsantrasyonu, tüm spektrumlar için 100 μM 'dır. b) Rodamin 6G konsantrasyonunun molekülün karakteristik piklerin şiddetine etkisi, her spektrumun üzerinde ait olduğu konsantrasyon belirtilmiştir. Her spektrumun üstündeki ikinci sayı, 1361 cm^{-1} 'de pik şiddeti eşitlemek için her spekturuma uygulanan büyütme derecesini gösterir. Örneğin, 1361 cm^{-1} 'deki pik şiddetinin, 1 nM'a kıyasla 100 μM 'da rodamin 6G konsantrasyonunda 1700 kat daha yüksektir. Kullanılan numunelerdeki HYler 60 nm ve 20 nm partiküllerden oluşmaktadır.



Şekil 3.13. Farklı altlıklar için güçlendirme faktörü ve 1361 cm^{-1} pozisyonundaki Raman bandının şiddetleri.

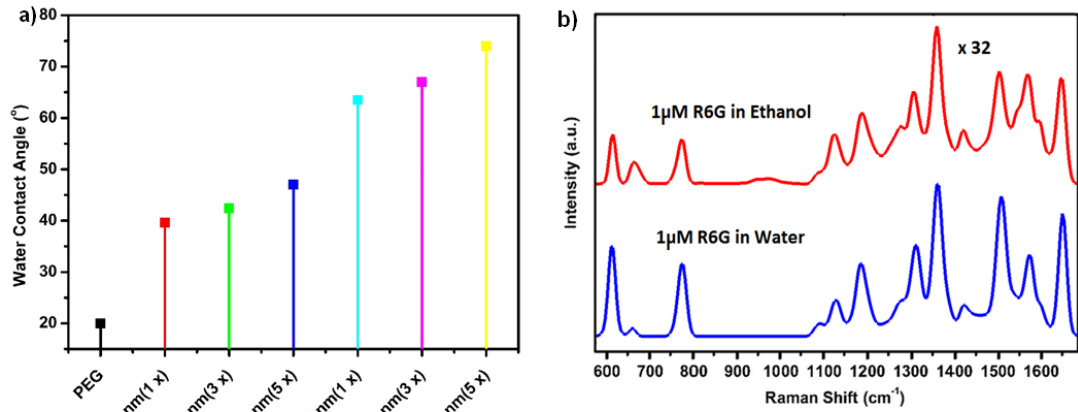


Şekil 3.14. PEG fırça aşılı cam altlıklar üzerine monte edilmiş HYlerin UV-vis soğurma spektrumları. Her bir NP boyutu için, sabitleme işlemi 5 kez tekrar edildi.

SERS uygulamaları için bu imalat planının doğal bir avantajı, substratın kendi kendine hidrofobiklik özelliği göstermesidir. Substratın hidrofobikliğinin, biriktirme

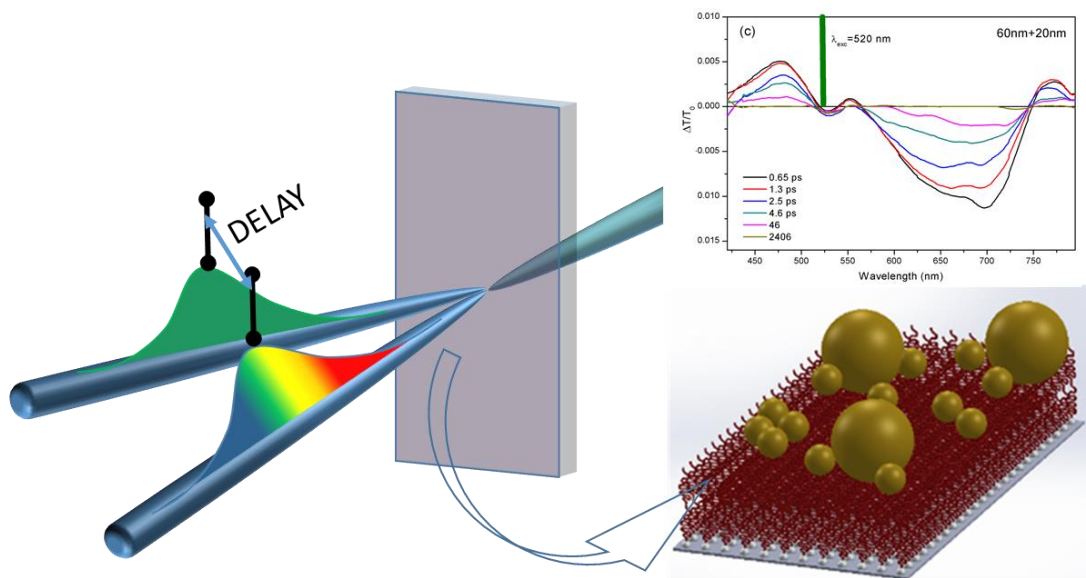
çevrimlerinin sayısının artmasıyla arttığını gördük (Şekil 6a). Silikon altlık, PEG zincirlerinin aşılmasından sonra oldukça hidrofilikti ($<20^\circ$). 60 nm Au NP'lerin ilk döngüsünün immobilizasyonu, su temas açısının $\sim 40^\circ$ 'ye yükselmesine neden oldu; bu, aynı partikül ile sonraki döngülerde yavaş yavaş artmaya devam etti. Altlık üzerinde immobilizasyon işleminde, 20 nm'lik NP'lerin ilk döngüsünde ve 60 nm'lik NP'lerin beşinci biriktirme döngüsünde temas açısında nispeten ani bir artış gözlenmiştir. Altlığın hidrofobikliği, 20 nm parçacıkları biriktirmek için kullanılan artan döngü sayısı ile 75° 'lik bir su temas açısına kadar yükselmiştir. Au NP'lerin döngüsel birikimi ile su temas açısının artması, yüzey topografyasının bir sonucudur. Düşük enerjili bu tip topografya sahip yüzey kaplamaları, su temas açıları 150° 'den büyük süper hidrofobik kaplamaları imal etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Javier Bravo, Lei Zhai, Zhizhong Wu, Robert E. Cohen, & Michael F. Rubner, 2007). Sitratla stabilize edilmiş Au NP'lerin hidrofilik olması nedeniyle, burada immobilize edilmiş Au NP'lerin arasındaki hava cepleri hidrofobik özelliğe sebep olduğu söylenebilir. Bu hipotez, küçük Au NP'lerin hareketsiz kalmasından dolayı daha fazla yakınlık durumuyla daha yüksek oranda yüzey kaplamasına sahip olması sebep olur. Bu da 60 nm olanlarına kıyasla 20 nm parçacıklarla aynı sayıda biriktirme döngüsünü izleyen altlıkların daha yüksek temas açılara sahip olmasına neden olur. Bu hidrofobikliğin, sudan çözünmüş moleküllerden alınan SERS sinyallerinin yoğunluğunu büyük ölçüde arttırdığını bulduk. Şekil 3.15.b, aynı konsantrasyonda etanol ve sudan HY'lerin üzerine biriktirilmiş olan rodamin 6G'nin SERS sinyalleri karşılaştırılmaktadır.

Çözücülerin buharlaşmasının ardından yüzeyi tamamen kurumuş altlıklarda SERS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Karakteristik pik şiddeti, etanol ile karşılaştırıldığında sudan biriken rodamin 6G için ~ 30 kat daha yüksektir. Bu etki, analit içeren sulu çözeltinin hidrofobik altlık üzerine yayılmamasından kaynaklanır, bu da moleküllerin konsantrasyonun sıcak noktalarda etkin bir artışına neden olur (De Angelis et al., 2011). Analit yoğunlaştırma etkisi, düşük yüzey gerilimi nedeniyle etanol durumunda gözlenmez. Plazmonik yapıların kendi kendine hidrofobikliği avantajlıdır ve suda çözünür moleküllerin tespiti ile ilgili çalışmalarda kullanılabilirlik potansiyeline sahiptir.



Şekil 3.15 Döngüsel birikimin, altlıkların su temas açısına etkisi ve SERS özellikleri. a) Prosesin farklı aşamalarından sonra yüzeylerin su temas açısı. PEG'nin aşılınması, 60 nm ve 20 nm partiküllerin immobilizasyonu sonrasında özdeş altlıklar üzerinde ölçümler yapıldı. b) 60 nm ve 20 nm NPlerin 5'er kez sabitleme işlemi yapılmasıyla oluşan HYlerin üzerine Etanol ve su içinde çözölmüş 1 μM rodamin 6G'nin Raman spektrumları. Etanol içindeki 1 μM rodamin 6G'den ölçölen spektrumunun üzerindeki sayı, 1361 cm⁻¹'deki pik şiddetinin eşitlenmesi için spektruma uygulanan büyötme derecesini göstermektedir.

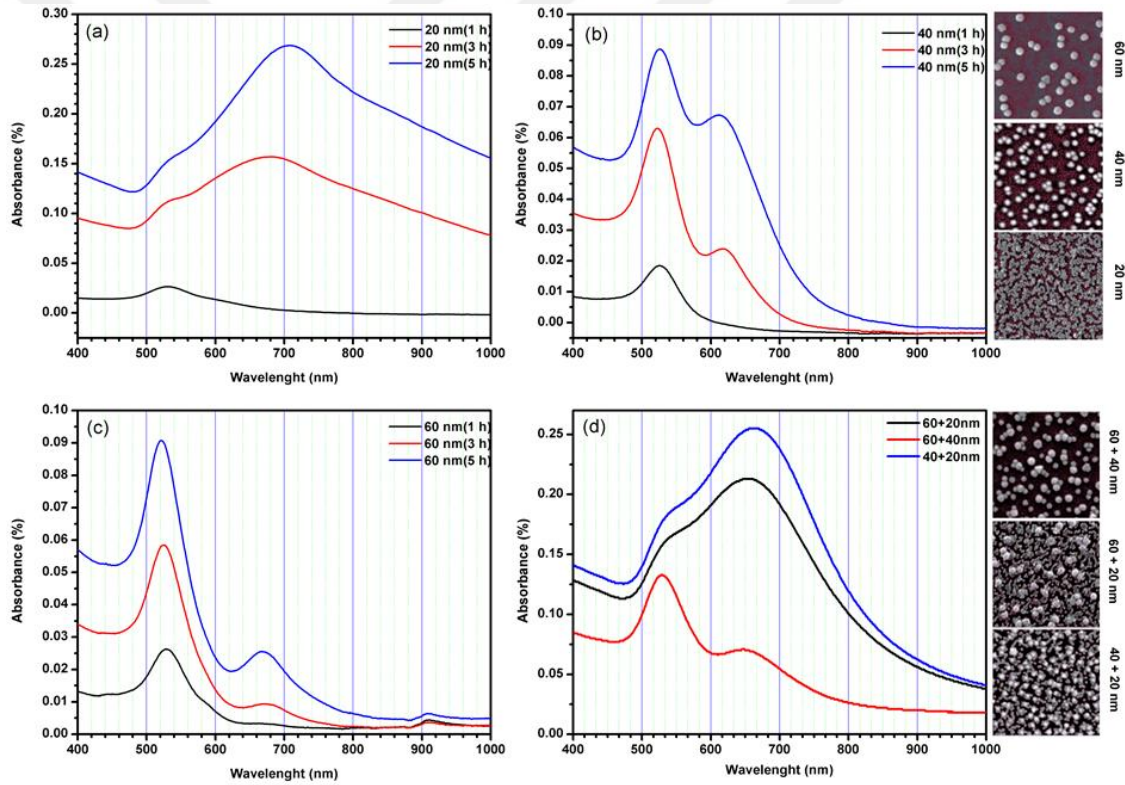
PEG fırçalara sabitlenmiş HYlerin plazmonik özelliklerini incelemek için şekil 3.16'da şematik olarak gösterildiğı üzere UFPPS ile incelemeler yapılmıştır.



Şekil 3.16. UFPPS ile analiz yapımının şematik gösterimi

PEG fırçalarda sabitlenmiş Hem Au NP'lerin hem de Au NP'lerin hetero-yapılarının doğrusal absorpsiyon spektrumu Şekil 3.17'de verilmiştir. Şekil 3.17'de görüldüğü gibi, iki plazmon emme bandının 520 nm ve 600 nm civarında pikleri vardır. 520 nm civarına yerleştirilen plazmon bandı enine yüzey plazmon rezonanslarına karşılık gelir ve aynı zamanda küresel Au NP'lerin plazmon rezonansları sulu bir solüsyonda 520 nm civarında soğurma yapar (Heilweil & Hochstrasser, 1985; Mulvaney, Giersig, & Henglein, 1992; Temer S. Ahmadi, Stephan L. Logunov, & El-Sayed, 1996). 40 nm Au NP'lerin ikinci plazmonik bandı 620 nm civarında bulunurken, 3 saatlik immobilizasyon işleminden sonra 20 nm ve 60 nm Au NP'ler için 680 nm civarında başka bir plazmon bandı bulunmaktadır. Literatürde, Au nanorodları için benzer rezonans bantları gözlemlenmektedir ve bu yüzey plazmon emiliminin enine ve boyuna modlarına atfedilmektedir (Bianca M. I. van der Zande, Marcel R. Böhmer, Lambertus G. J. Fokkink, & Christian Schönenberger†, 1997; Bohren & Huffman, 2004; Link, Burda, Mohamed, Nikoobakht, & El-Sayed, 2000; MILTON KERKER, 1969; Mona B. Mohamed, Kamal Z. Ismail, Stephan Link, & El-Sayed*, 1998; Yu-Ying Yu, Ser-Sing Chang, Chien-Liang Lee, & Wang*, 1997). Öte yandan, 1 saatlik immobilizasyon sonrasında 20 nm, 40 nm ve 60 nm Au NP'ler için 520 nm civarında sadece tek bir plazmonik bant vardır. Bununla birlikte, tüm Au NP'ler için immobilizasyon süreçlerinin sayısını arttırarak (1'den fazla) ikinci plazmon rezonans bantları ortaya çıkmaktadır. Immobilizasyon döngülerinin sayısını arttırarak, Au NP'ler birbirleriyle etkileşime girer ve düzenli olarak bir araya gelirler. Daha sonra bu işlem Au nanoşerit benzeri davranışlara neden olur. Boyuna yüzey plazmon rezonansları 700 nm civarında olan Au nanoşeritlerin tüm karakteristik davranışlarını gösterirler (Link, Burda, Nikoobakht, & El-Sayed, 1999). Bu nedenle, PEG fırçaları üzerindeki Au NP'lerin ikinci absorpsiyon piki, boyuna yüzey plazmon rezonanslarına atfedilebilir. İkinci absorpsiyon pikinin artışı, Şekil 3.17.a-c'de görüldüğü gibi immobilizasyon süreçlerinin sayısının arttırılmasıyla elde edilen sıkı paketlenmiş altın NP'lerin bir sonucudur. Dahası, ikinci pikin arttırılması, parçacık boyutunun değiştirilmesiyle kontrol edilebilir. Parçacık boyutunun (yani 20 nm) azaltılması, PEG fırçalarla güçlü etkileşimden ötürü yüksek yüzey kaplamaları kabiliyetinden dolayı daha büyük parçacıklara (yani, 40 nm ve 60 nm) kıyasla ikinci absorpsiyon tepesinin daha fazla arttırılmasını sağlar (Şekil 3.17).

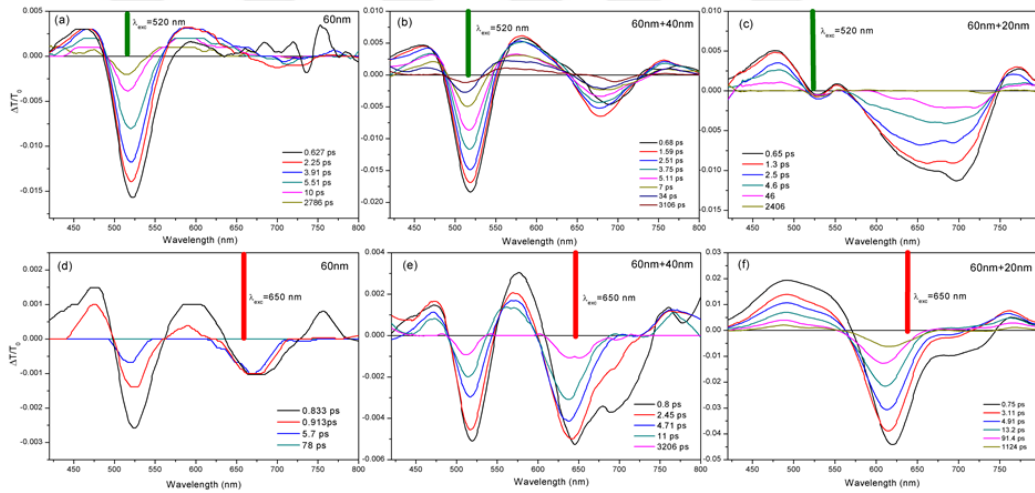
Bu çalışmada, PEG fırçaları üzerinde büyük ve küçük Au NP'lerin ardışık bir şekilde bir araya getirilmesiyle hazırlanan heteroyapıların doğrusal emilme özellikleri de araştırılmıştır. 20 nm Au NP'ler dahil olduğu plazmonik heteroyapılar, lineer absorpsiyon spektrumu (Şekil 3.17.d) ve SEM görüntülerinden görüldüğü üzere güçlü sıkı paketlenmiş yapılara sahiptir. Literatürde, altın nanodisklerin plazmon rezonansındaki kaymalar, altın nanodiskler arasındaki boşlukları ve altın katman kalınlığını değiştirerek ayarlanmaktadır (Harutyunyan et al., 2015). Bu yöntemle, farklı plazmon rezonanslarına sahip NY üretmek biraz zordur. Bu makalede, PEG fırçalarındaki Au NP'lerin immobilizasyon döngülerinin sayısı değiştirilerek ve hetero-yapılar üretmek için farklı Au NP boyutlarını kullanarak plazmon rezonansı kolayca değiştirilebilmektedir.



Şekil 3.17. Farklı hareketsiz kılma süresi olan PEG fırçalardaki Au NP'lerin a) 20 nm, b) 40 nm, c) 60 nm ve hetero yapılarına ait d) 60 + 20 nm, 60 + 40 nm ve 40 + 20 nm lineer absorpsiyon spektrumu. Şeklin sağ tarafı, incelenen Au NP'lerin SEM görüntülerini göstermektedir.

Au NP'lerden oluşan hetero yapılar hakkında yapılan farklı araştırmalara rağmen, plazmonik hetero yapıların ultra hızlı dinamiği çalışılmamıştır. Plazmonik Au NPs hetero-yapılarının ultra hızlı dinamiklerini araştırmak için ultra hızlı pompa-prob

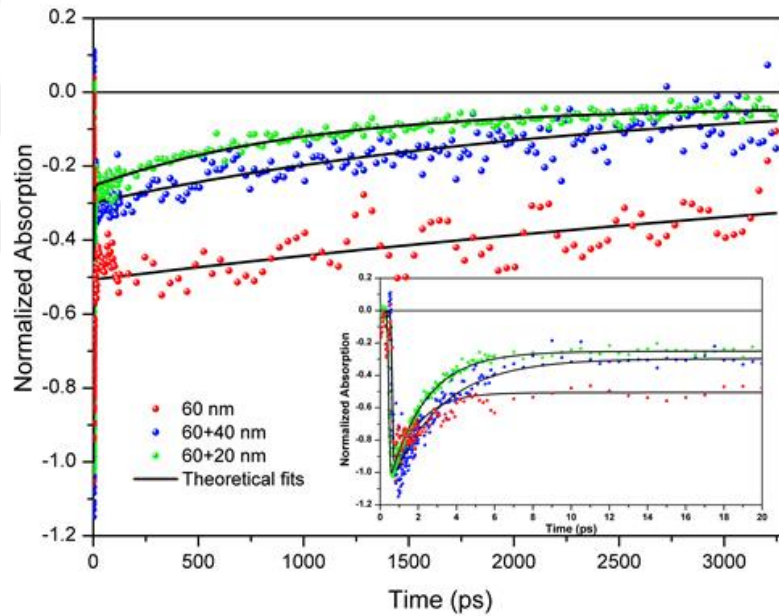
spektroskopi deneyleri yaptık. 520 nm ve 650 nm uyarım üzerine farklı zaman gecikmelerinde Au NPs ve Au NPs hetero yapılarının geçici (transient) absorpsiyon spektrumu Şekil 3'te verilmiştir. Lineer absorpsiyon spektrumunda görüldüğü gibi plazmon bantları (enine ve boyuna bantlar) ile uygun olan geçici spektrumlarda iki ağartma (bleach) sinyali gözlemlendi. Bu ağartma sinyallerinin oluşumu, pompalanan dalga boylarından bağımsızdır. Ultra-hızlı elektron transferi hem 520 nm hem de 650 nm'deki uyarım üzerine, enine ve boyuna plazmon bantları arasında oluşturur. Ultra hızlı elektron aktarım hızı (<100 fs), deney setinin zaman çözünürlüğünün altındadır (şekil 3.18). Bu nedenle, uyarıdan sonra iki ağartma sinyali aynı anda görünür. İki ağartma sinyali de içeren benzer geçici spektrumlar, küresel parçacıklara sahip olan kolloidal altın nanorodlarda yabancı maddeler olarak da gözlemlendi (Link et al., 2000). Ayrıca geçici absorpsiyon spektrumlarında, uyarılmış durum absorpsiyon sinyalleri gözlenmiştir. 600 nm civarında yerleştirilen uyarılmış durum absorpsiyon sinyali, her iki plazmon emme bandının spektral genişlemesi ile açıklanabilir (Link et al., 2000).



Şekil 3.18. 520 nm ve 650 nm'de uyarıma üzerine farklı zaman gecikmeli, Au NP'lerin ve plazmonik hetero-yapıların geçici absorpsiyon spektrumu.

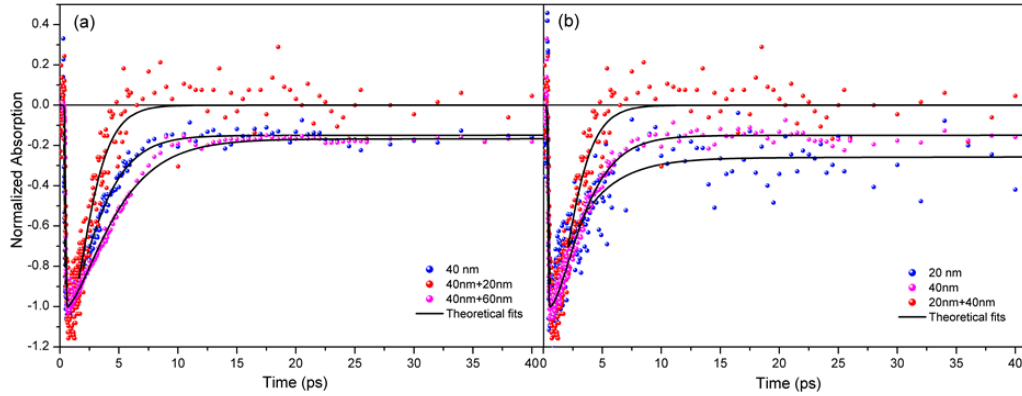
Şekil 3.19'da, uyarım dalga boyu 520 nm olduğunda, Au NP'ler (60 nm) ve plazmonik Au NPs hetero-yapıları (60 + 40 nm ve 60 + 20 nm) için 650 nm'de ağartma bozunumları karşılaştırılmıştır. Hetero-yapılarda kuvvetli elektron transferlerinden dolayı Au NP'lerin sönüm profili ile PEG fırçaları üzerindeki plazmonik Au NPs hetero-yapıları arasında belirgin bir fark vardır. Link ve arkadaşları, elektron fonon gevşeme süresinin Au nanorodlarının şekline bağlı olmadığını belirtmiş olmasına rağmen (Link et al., 2000),

hetero-yapıların sönüm profilleri (Şekil 4) plazmonik hetero-yapıların, Au NP'lerle karşılaştırıldığında daha hızlı gevşeme dinamiğine sahip olduğunu ortaya koymuştur. İncelenen örneklerin sönüm eğrilerinin üstel fitleri hızlı ve yavaş bileşenlere sahiptir. 60 nm Au NP, 60 + 40 nm, 60 + 20 nm Au NPs hetero yapılarının hızlı bileşenleri yaklaşık "2-3" ps'dir. Bu hızlı bileşenler, elektron fonon gevşeme süresine karşılık gelirken, yavaş bileşenler, fonon-fonon gevşemesi zamanına karşılık gelir (Link et al., 2000, 1999; Temer S. Ahmadi et al., 1996). Öte yandan, 60 + 20 nm Au NPs hetero yapısı, 60 + 40 nm Au hetero yapıdan daha hızlı bir rahatlama süresine sahiptir. Bu sonuçlar göstermektedir ki; Hetero yapılarda daha küçük Au NP'ler dahil olmak üzere, sıkı paketlenmiş 20 nm Au NP'ler nedeniyle gevşeme süresini daha hızlı hale getirir.



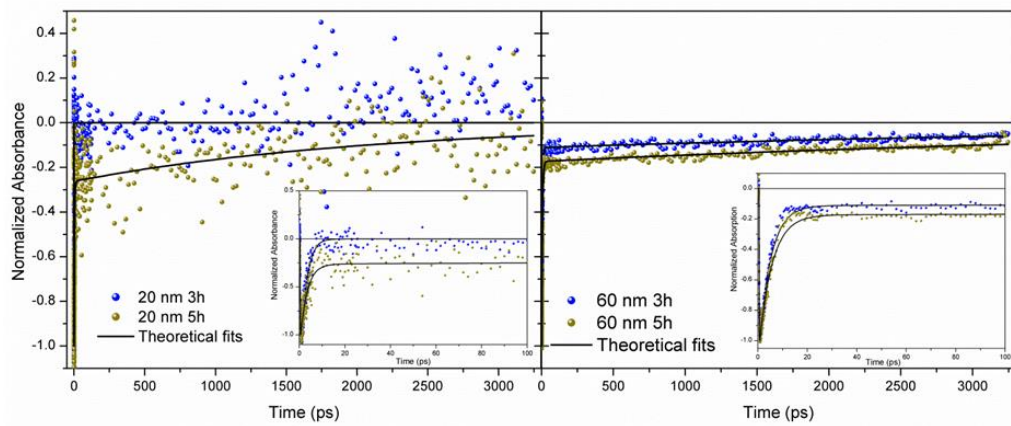
Şekil 3.19. 520 nm ile uyarılma üzerine 650 nm probunda 60 nm, 60 + 40 nm ve 60 + 20 nm Au NP'lerin plazmon ağartma sönüm eğrileri.

Buna karşılık, 60 + 40 nm hetero yapı, Şekil 3.20.a'da görüldüğü gibi 40 nm Au NP'lerden daha uzun gevşeme süresine sahiptir. Sonuçlar şunu göstermektedir ki; hetero yapının üretilmesiyle gevşeme süresinin azaltılması için, hetero yapının ana parçacığa (yani, 40 nm NP) kıyasla daha küçük nanopartiküllerin (yani 60 nm NP yerine 20 nm) içermesi gerekmektedir.



Şekil 3.20. PEG fırçaları üzerindeki a) 40 nm, 40 + 20 nm ve 40 + 60 nm Au NP'lerin, ve b) 20 nm, 40 nm ve 20 + 40 nm Au NP'lerin, 520 nm uyarım ile 525 nm prob dalga boyundaki plazmon ağartma sönüm eğrileri.

Au NPs'nin gevşeme süresine immobilizasyon döngülerinin sayısının etkisi de araştırılmıştır. Gevşeme zamanları, Şekil 3.21'de görüldüğü gibi, NP'lerin kapalı yakınlığından dolayı immobilizasyon döngülerinin sayısının artmasıyla daha uzun sürmektedir. Gevşeme süresinin 3 kez ile 5 kez biriktirme arasındaki fark, 20 nm Au NP'ler için 60 nm Au NP'lere göre daha açık bir şekilde görülmektedir. Bu deneysel sonuçlar, 20 nm NP'lerin birbirleriyle etkileşiminin, 60 nm NP'lerin birbirleriyle etkileşimden daha güçlü olduğunu da kanıtlamaktadır.



Şekil 3.21. Farklı immobilizasyon döngüleri ile PEG fırçaları üzerinde sabitlenen a) 20 nm Au NP'lerin ve b) 60 nm Au NP'lerin, 520 nm uyarım ile 525 nm prob dalga boyundaki plazmon ağartma sönüm eğrileri.

SERS Güçlendirme Faktörünün Hesaplanması

$$\text{Güçlendirme Faktörü (Enhancement Factor, EF)} = \frac{I_{SERS}}{I_{Pure}} \cdot \frac{N_{Pure}}{N_{SERS}}$$

I_{SERS} = Sabitlenmiş Au NPler üzerindeki rodamin 6G'nin 1361 cm^{-1} deki Raman sinyal şiddeti

I_{Pure} = Rodamin 6G'nin 1361 cm^{-1} deki Raman sinyal şiddeti

N_{SERS} = SERS altlığındaki saçılma hacminde bulunan rodamin 6G miktarının molekül sayısı

N_{Pure} = Toz örnekteki saçılma hacminde bulunan rodamin 6G miktarının molekül sayısı

$$N_{Pure} = \frac{\rho \cdot V}{M_w} \cdot N_A$$

ρ = Rodamin 6G'nin özkütlesi

V = Lazerin etkileştiği hacim

M_w = Rodamin 6G'nin moleküler ağırlığı

N_A = Avagadro sayısı

$$\begin{aligned} N_{Pure} &= \frac{1260 \text{ kg/m}^3 \times (2\mu\text{m})^3}{497.02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 6.02 \times \frac{10^{23}}{\text{mol}} \\ &= \frac{1260 \text{ kg/m}^3 \times 8 \times 10^{-18} \text{ m}^3}{0.497 \text{ kg/mol}} \times 6.02 \times 10^{23} / \text{mol} \\ &= 1.224 \times 10^{10} \end{aligned}$$

$$N_{SERS} = C_s A_p$$

C_s = Birim alandaki Rodamin 6G'nin molekül miktarı

A_p = Saçılma hacmindeki nanoparçacıkların toplam kullanılabilir yüzey alanı

$$C_s = \frac{N_{rhod}}{A_{sum}} = \frac{(C \times V_D \times N_A)}{A_{sum}}$$

$$A_{sum} = [1\mu m^2 - \pi(r_p)^2 \times N_p] + \left(\frac{1}{2}\right) [4\pi(r_p)^2 \times N_p] \times 1cm^2/1\mu m^2$$

$$A_p = \left(\frac{1}{2}\right) \times 4\pi(r_p)^2 \times N_p$$

N_{rhod} = Belli bir hacime sahip bir damla içerisindeki Rodamin 6G moleküllerinin sayısı

A_{sum} = cm^2 başına rodamin 6G ile kaplanabilecek mevcut yüzey yüzey alanı ve partikül yüzey alanının toplamı

r_p = Nanopartiküllerin yarıçapı

N_p = μm^2 başına nanopartikül sayısı

C = Rodamin 6G konsantrasyonu

V_D = Damlatılan rodamin 6G damlacıklarının hacmi

N_A = Avagadro sayısı

$$N_{rhod} = 10^{-4}M \times (4 \times 10^{-6}L) \times (6.02 \times 10^{23}molekül/mol)$$

$$N_{rhod} = 2.408 \times 10^{14} molekül$$

20 nm çapındaki sabitlenmiş NPler için hesaplama

$$N_p = 934 NP/\mu m^2$$

$$r_p = 0.010 \mu m$$

$$\begin{aligned} A_{sum} &= [1\mu m^2 - \pi(0.01\mu m)^2 \times 934] + \left(\frac{1}{2}\right) [4\pi(0.01\mu m)^2 \times 934] \times 10^8 \\ &= 1.293 \times 10^8 \mu m^2 \end{aligned}$$

$$C_s = \frac{2.408 \times 10^{14} molekül}{1.293 \times 10^8 \mu m^2} = 1.86 \times 10^6 molekül/\mu m^2$$

$$A_p = \left(\frac{1}{2}\right) \times 4\pi(0.01\mu m)^2 \times 934 = 0.587 \mu m^2$$

$$N_{SERS} = C_s A_p = 1.86 \times 10^6 \times 0,587$$

$$= 1.093 \times 10^6$$

40 nm çapındaki sabitlenmiş NPler için hesaplama

$$N_p = 131 NP/\mu m^2$$

$$r_p = 0.020 \mu m$$

$$\begin{aligned} A_{sum} &= [1\mu m^2 - \pi(0.02\mu m)^2 \times 131] + \left(\frac{1}{2}\right) [4\pi(0.02\mu m)^2 \times 131] \times 10^8 \\ &= 1.165 \times 10^8 \mu m^2 \end{aligned}$$

$$C_s = \frac{2.408 \times 10^{14} \text{ molekül}}{1.165 \times 10^8 \mu m^2} = 2.07 \times 10^6 \text{ molekül}/\mu m^2$$

$$A_p = \left(\frac{1}{2}\right) \times 4\pi(0.02\mu m)^2 \times 131 = 0.33 \mu m^2$$

$$N_{SERS} = C_s A_p = 2.07 \times 10^6 \times 0,33$$

$$= 0.683 \times 10^6$$

60 nm çapındaki sabitlenmiş NPler için hesaplama

$$N_p = 33 NP/\mu m^2$$

$$r_p = 0.030 \mu m$$

$$\begin{aligned} A_{sum} &= [1\mu m^2 - \pi(0.03\mu m)^2 \times 33] + \left(\frac{1}{2}\right) [4\pi(0.03\mu m)^2 \times 33] \times 10^8 \\ &= 1.093 \times 10^8 \mu m^2 \end{aligned}$$

$$C_s = \frac{2.408 \times 10^{14} \text{ molekül}}{1.093 \times 10^8 \mu m^2} = 2.20 \times 10^6 \text{ molekül}/\mu m^2$$

$$A_p = \left(\frac{1}{2}\right) \times 4\pi(0.03\mu m)^2 \times 33 = 0.185 \mu m^2$$

$$N_{SERS} = C_s A_p = 2.20 \times 10^6 \times 0.185$$

$$= 0.407 \times 10^6$$

40 nm ve 20 nm çaplı NPlerden oluşan heterojen yapılar için hesaplama

$$N_p = N_{p_{20\text{ nm}}} + N_{p_{40\text{ nm}}} = (562 + 131) \text{ NP}/\mu m^2$$

$$r_{p_{20\text{ nm}}} = 0.010 \mu m$$

$$r_{p_{40\text{ nm}}} = 0.020 \mu m$$

$$\begin{aligned} A_{sum} &= [1\mu m^2 - \pi(0.01\mu m)^2 \times 562 - \pi(0.02\mu m)^2 \times 131] \\ &\quad + \left(\frac{1}{2}\right) [4\pi(0.01\mu m)^2 \times 562 + 4\pi(0.02\mu m)^2 \times 131] \times 10^8 \\ &= 1.341 \times 10^8 \mu m^2 \end{aligned}$$

$$C_s = \frac{2.408 \times 10^{14} \text{ molekül}}{1.341 \times 10^8 \mu m^2} = 1.795 \times 10^6 \text{ molekül}/\mu m^2$$

$$A_p = \left(\frac{1}{2}\right) \times [4\pi(0.01\mu m)^2 \times 562 + 4\pi(0.02\mu m)^2 \times 131] = 0.68 \mu m^2$$

$$N_{SERS} = C_s A_p = 1.795 \times 10^6 \times 0.68$$

$$= 1.221 \times 10^6$$

40 nm ve 60 nm çaplı NPlerden oluşan heterojen yapılar için hesaplama

$$N_p = N_{p_{40\text{ nm}}} + N_{p_{60\text{ nm}}} = (73 + 33) \text{ NP}/\mu m^2$$

$$r_{p_{40\text{ nm}}} = 0.020 \mu m$$

$$r_{p_{60\text{ nm}}} = 0.030 \mu m$$

$$\begin{aligned}
A_{sum} &= [1\mu m^2 - \pi(0.03\mu m)^2 \times 33 - \pi(0.02\mu m)^2 \times 73] \\
&\quad + \left(\frac{1}{2}\right) [4\pi(0.03\mu m)^2 \times 33 + 4\pi(0.02\mu m)^2 \times 73] \times 10^8 \\
&= 1.185 \times 10^8 \mu m^2
\end{aligned}$$

$$C_s = \frac{2.408 \times 10^{14} \text{ molekül}}{1.185 \times 10^8 \mu m^2} = 2.032 \times 10^6 \text{ molekül}/\mu m^2$$

$$A_p = \left(\frac{1}{2}\right) \times [4\pi(0.03\mu m)^2 \times 33 + 4\pi(0.02\mu m)^2 \times 73] = 0.37 \mu m^2$$

$$\begin{aligned}
N_{SERS} &= C_s A_p = 2.032 \times 10^6 \times 0.37 \\
&= 0.752 \times 10^6
\end{aligned}$$

60 nm ve 20 nm çaplı NPlerden oluşan heterojen yapılar için hesaplama

$$N_p = N_{p_{20 \text{ nm}}} + N_{p_{60 \text{ nm}}} = (548 + 33) \text{ NP}/\mu m^2$$

$$r_{p_{20 \text{ nm}}} = 0.010 \mu m$$

$$r_{p_{60 \text{ nm}}} = 0.030 \mu m$$

$$\begin{aligned}
A_{sum} &= [1\mu m^2 - \pi(0.03\mu m)^2 \times 33 - \pi(0.01\mu m)^2 \times 548] \\
&\quad + \left(\frac{1}{2}\right) [4\pi(0.03\mu m)^2 \times 33 + 4\pi(0.01\mu m)^2 \times 548] \times 10^8 \\
&= 1.265 \times 10^8 \mu m^2
\end{aligned}$$

$$C_s = \frac{2.408 \times 10^{14} \text{ moleküle}}{1.265 \times 10^8 \mu m^2} = 1.903 \times 10^6 \text{ molekül}/\mu m^2$$

$$A_p = \left(\frac{1}{2}\right) \times [4\pi(0.03\mu m)^2 \times 33 + 4\pi(0.01\mu m)^2 \times 548] = 0.53 \mu m^2$$

$$N_{SERS} = C_s A_p = 1.903 \times 10^6 \times 0.53$$

$$= 1.009 \times 10^6$$

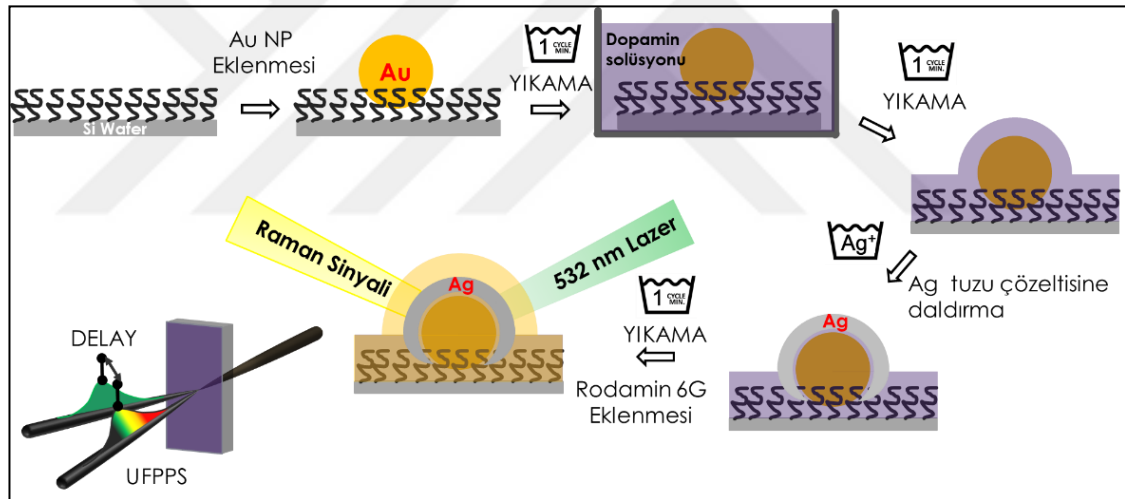
Tablo 4. NP boyutlarına ve boyut bileşimlerine göre oluşturulmuş HYlerin Raman sinyallerinden hesaplanmış olan güçlendirme faktörü değerleri ve hesaplanmasında kullanılan parametreler.

Numune içeriği	Raman Şiddeti (a.u.)				
	I_{SERS}	I_{pure}	N_{SERS}	N_{pure}	(EF)
20 nm	1083	92	1.089×10^6	1.22×10^{10}	0.13×10^6
40 nm	1143	92	0.682×10^6	1.22×10^{10}	0.22×10^6
60 nm	2466	92	0.407×10^6	1.22×10^{10}	0.81×10^6
40+20 nm	2506	92	1.221×10^6	1.22×10^{10}	0.27×10^6
60+40 nm	9182	92	0.752×10^6	1.22×10^{10}	1.62×10^6
60+20 nm	15030	92	1.009×10^6	1.22×10^{10}	1.98×10^6

3.2. PEG Fırçalara Sabitlenmiş Au NPLerin PD Yardımı İle Ag Nano Yapılarla Modifiye Edilmesi Ve Karakterizasyonu

Au-Ag HYlerin üretimi için izlenen prosedür Şekil 3.22'deki gibidir. 35000 kg/mol moleküler ağılığa sahip PEG klorobenzen içinde kütlece %2 oranında hazırlandı. Hazırlanan solüsyon döndürerek kaplama (spin coating) yöntemi ile altlık üzerine kaplandı. PEG solüsyonu ile kaplanan altlık, Argon atmosferindeki eldivenli kabinde (glove box) 180 °C'de 5 dk ısıtıldı. Isıtılan numune eldivenli kabinden çıkarılarak ultrasonik banyoda kloroform içinde 3 dk 3 kez yıkanarak altlık yüzeyine bağlanmamış olan PEG zincirleri uzaklaştırılarak, yüzeye aşılınmış PEG fırçalar elde edilmiştir. PEG fırçalarla modifiye edilmiş olan altlıklara Au NP'ler sabitlenmiştir. Au NP sabitlenmiş olan altlıklar dopamin çözeltisine daldırılarak yüzeyde PD filmi oluşturulmuştur. PD oluşturmak için öncelikle tampon çözelti hazırlanmaktadır. Bu tampon çözeltisi saf su ile % 2 oranında Tris-EDTA'nın karıştırılmasıyla elde edilmektedir. PD büyötmek için dopamine-HCl ve bu tampon çözelti 1 mg/ml oranında karıştırılmıştır. Kaplama işlemi için numuneler belli sürelerde (2, 4, 6, 8, 14 saat) bekletilerek farklı kaplama

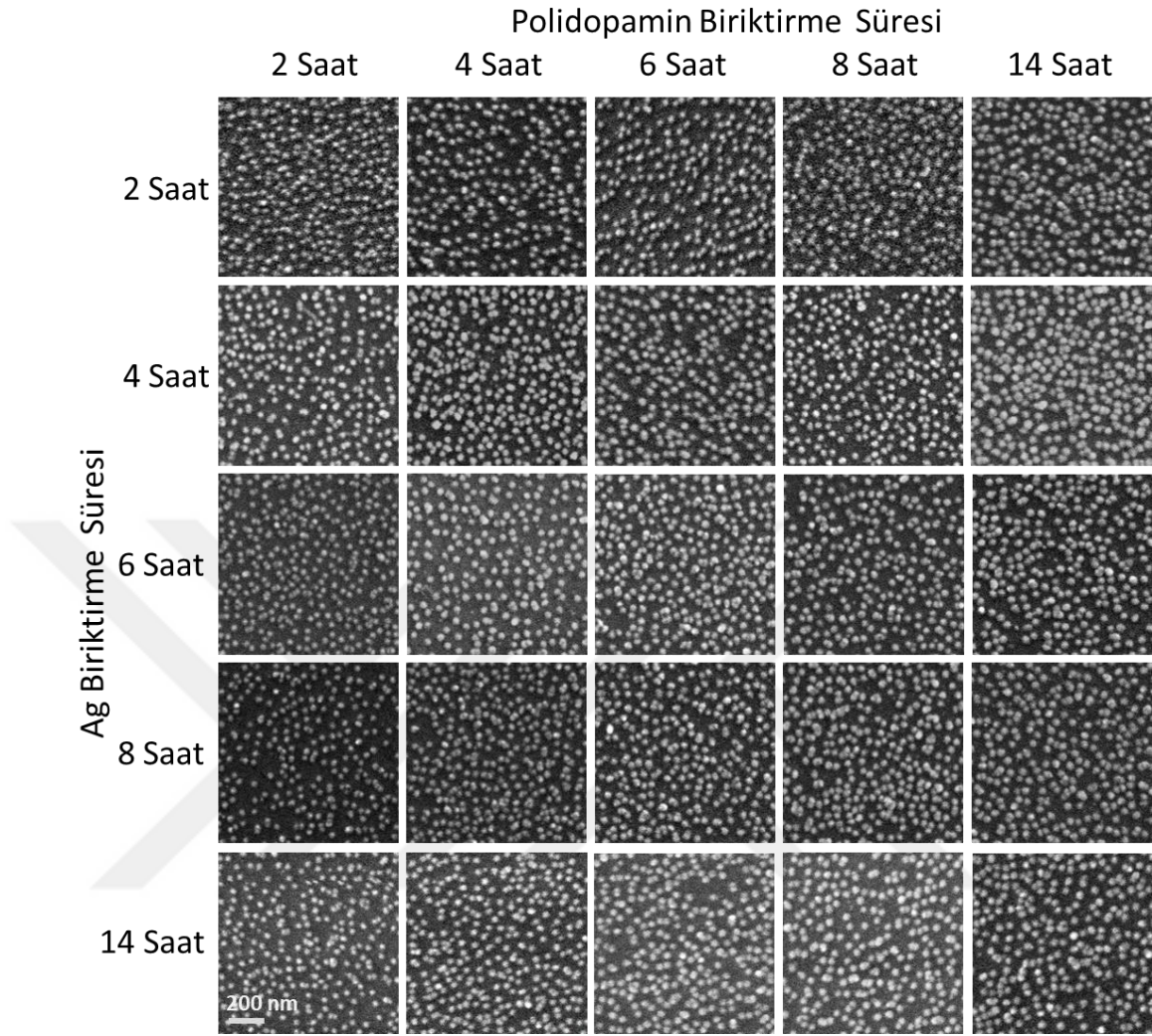
kalınlıklarına sahip PD filmler oluşturulmuştur. PD kaplanmış olan altlık 50 mM'lık konsantrasyondaki AgNO_3 metal tuzu çözeltisine daldırılarak, belli sürelerde (2, 4, 6, 8, 14 saat) bekletilerek altlık üzerindeki Au NP'ler üzerinde metalik Ag NYler büyütülmüştür. Bu Au-Ag HY'lerin sentezinde PD film kalınlığı ve metal tuzunda bekleme süreleri değiştirilerek optimizasyon yapılmıştır. PD ile sentezlenen HY'lerin plazmonik özelliklerini incelemek için Raman spektroskopisi ile SERS özellikleri incelenmiştir. Yapı karakterizasyonu için SEM ve TEM kullanılmıştır. HY'lerin uyarılma dalga boyları saydam altlıklar üzerine büyütülmüş numunelerin UV-vis spektrofotometresinde analiziyle yapılmıştır. Ayrıca PEG ile modifiye edilmiş saydam altlık üzerine bu yapılar oluşturularak UV-vis spektrofotometrede soğurma spektrumları ve UFPPS ile NYler arası enerji ve elektron geçişleri ölçülerek doğrusal olmayan optik özellikleri karakterize edilmiştir.



Şekil 3.22. Au-Ag HY'lerin üretim ve karakterizasyon şeması

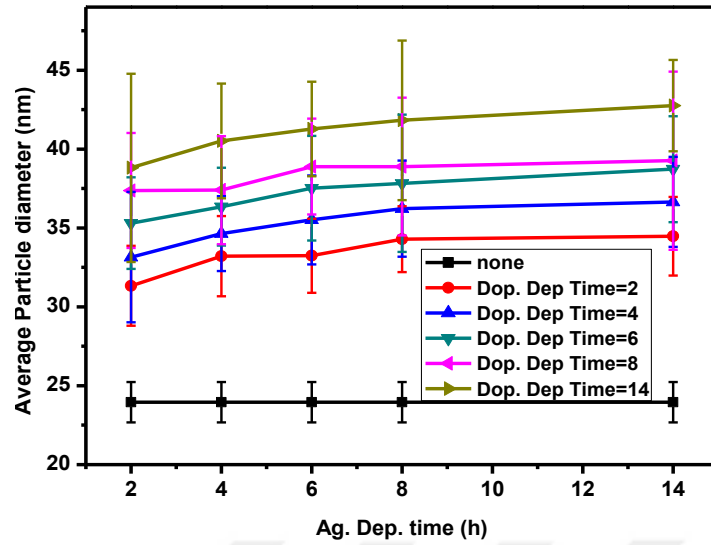
Yapısal karakterizasyon

Yüzeye sabitlenmiş olan Au NPlerin üzerine farklı sürelerde (2, 4, 6, 8, 14 saat) PD kaplamalar ve farklı sürelerde (2, 4, 6, 8, 14 saat) Ag biriktirmeler yapılmıştır. Büyütme yapılan numuneler SEM ile karakterize edilmiştir (şekil 3.23).



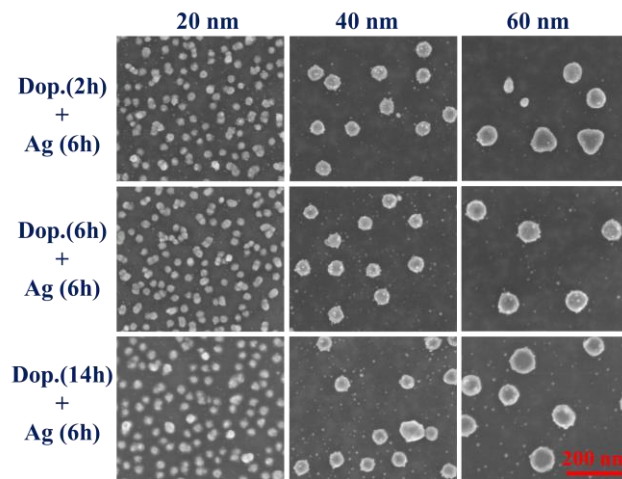
Şekil 3.23. Farklı biriktirme sürelerinde elde edilmiş SEM görüntüleri

SEM görüntülerinden yapılan boyut analizlerinde çapları 20 nm Au NPLerin üzerine büyütülen PD ve Ag kaplamaların NPLeri boyutlarını nasıl değiştirdikleri incelenmiştir. Büyütme süresi değişimine göre NYlerin çaplarının değişimi şekil 3.24'te verilen grafikteki gibi değişmektedir. Grafik incelendiğinde 2 saatlik PD büyütme süresine sahip numune için NPLerin etrafında yaklaşık 7 nm kalınlığında bir katman oluştuğu görülmektedir. Bu kalınlık PD biriktirme süresi ve Ag biriktirme süresi arttıkça artmaktadır. Bu yapıların daha yüksek çözünürlükte incelenmesi için FESEM ve TEM görüntüleri alınmıştır.



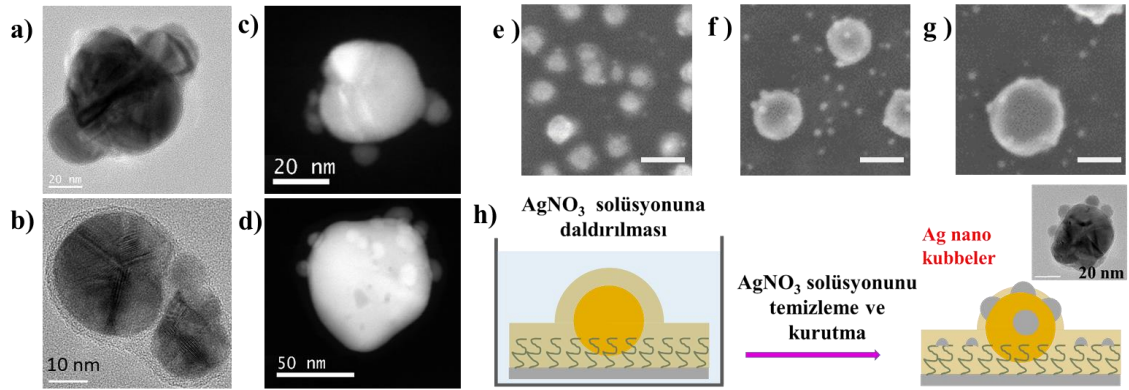
Şekil 3.24. NY çaplarının biriktirme sürelerine göre değişimi.

Burada karakterizasyon imkanlarını ve iş gücünü verimli kullanmak adına tüm numune setleri yerine belli bir ön sonuç alınmış numune setindeki parametrelerle hazırlanmış numunelerin FESEM ve TEM görüntü analizleri yapılmıştır. Ölçü alınan numuneler 20, 40, 60 nm boyuta sahip ve yüzeye sabitlenmiş Au NPlerin üzerine farklı PD biriktirme sürelerine (2 , 6 ve 14 saat) sahip 6 saat Ag büyütülmüş numunelerdir. Şekil 3.25'e bakıldığında FESEM görüntülerinde NPlerin üzerinde ve çevresindeki bölgelerde küçük Ag NYler görülmektedir.



Şekil 3.25. Farklı boyutlardaki Au NPlerin üzerine büyütülmüş olan Ag NYlerin SEM görüntüleri

Bu yapılar daha da yakından incelendiğinde (Şekil 3.26) Au NPLerin üzerinde küçük (7 nm – 10 nm arasındaki boyutlarda dağılım gösteren) Ag NYlerin olduğu görülmektedir. Bu NYler, AgNO_3 solüsyonu içindeki Ag^+ iyonlarının PDde bulunan amin grubu tarafından indirgenerek büyümesiyle oluşmaktadır. Dopamin solüsyonu içerisine daldırılmış numunede Au NPLer de dahil olmak üzere bütün yüzey PD ile kaplanmaktadır. İndirgenen Ag^+ iyonlarının oluşturduğu Ag NYler Şekil 3.26.a ve b’de net bir şekilde görülmektedir. Bu resimlerdeki orta kısımda bulunan ve kontrast olarak nispeten koyu tonda olan kısım Au NPdir. Çevresindeki kontrast olarak daha açık tonda olan kısım ise Ag NYlerdir. Şekil 3.26.b incelendiğinde PDnin oluşturduğu organik ince film tabakası Au NPnin etrafında görülmektedir. Şekil 3.26.c ve d’de alınmış olan FESEM görüntülerinde de görüldüğü üzere NP boyutu değiştiğinde de büyüyen Ag NYlerin boyutları değişmemektedir. Şekil 3.26.e-g’deki FESEM görüntüleri incelendiğinde büyümenin sadece NPLer üzerinde değil aynı zamanda HYlerin çevresinde de gerçekleştiği görülmektedir. FESEM ve TEM analizlerinden yola çıkarak büyüme mekanizmasının Şekil 3.22’de gösterildiği gibi çekirdek-kabuk şeklinde olmadığını göstermektedir. Bunun yerine Şekil 3.26.h’de gösterildiği üzere Au NP üzerinde küçük nano kubbecikler şeklini oluşturduğunu göstermektedir.

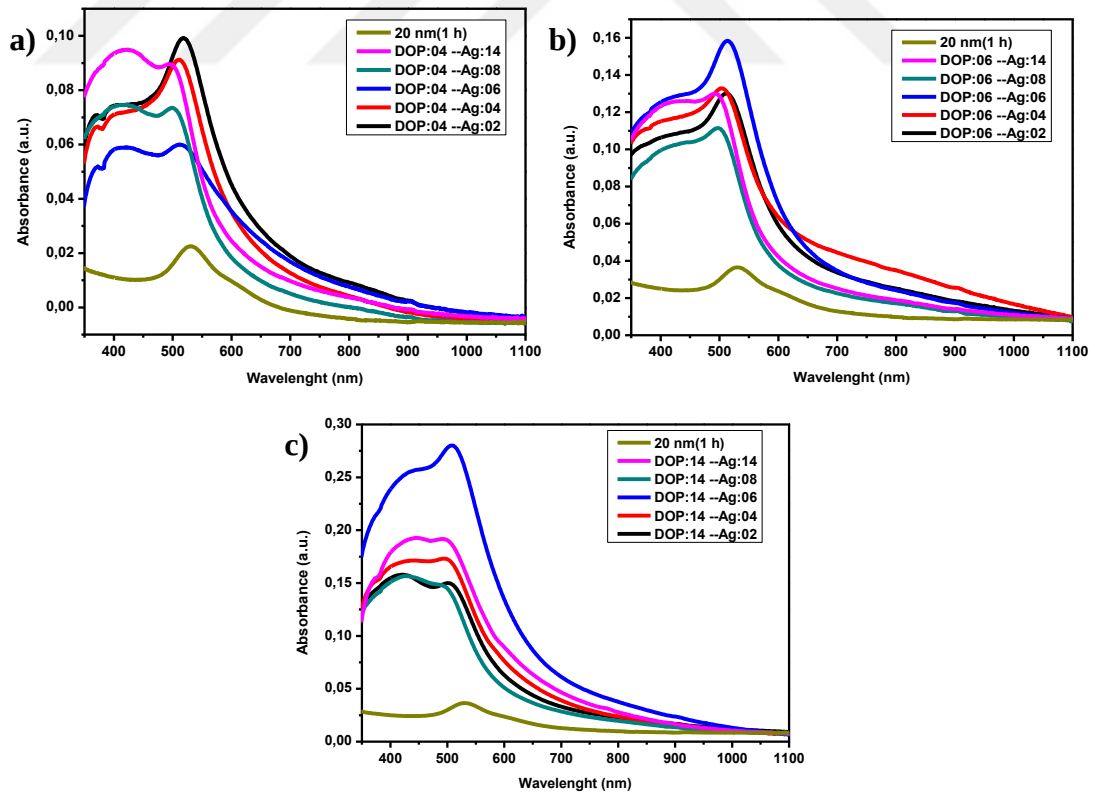


Şekil 3.26. Büyütülen HYlerin TEM ve FESEM analizleri. a) – b) Farklı boyutlardaki (a) 60 nm, b) 20 nm) Au NPLerin üzerine büyütülmüş olan Ag NYlerin TEM görüntüleri, c) – d) Farklı boyutlardaki (a) 20 nm, b) 60 nm) Au NPLerin üzerine büyütülmüş olan Ag NYlerin FESEM görüntüleri, e) – g) Farklı boyutlardaki (e) 20 nm , f) 40 nm, g) 60 nm) Au NPLerin üzerinde ve çevresinde büyüyen Ag NYlerin SEM görüntüleri (ölçü birimi 50 nm), h) büyüme mekanizmasının şematik gösterimi.

Yapısal karakterizasyondan sonra HYlerin optik özellikleri üzerinde incelemeler yapılmıştır. Bu yüzden PD film büyütme süresinin ve Ag büyütme süresinin, büyütülen

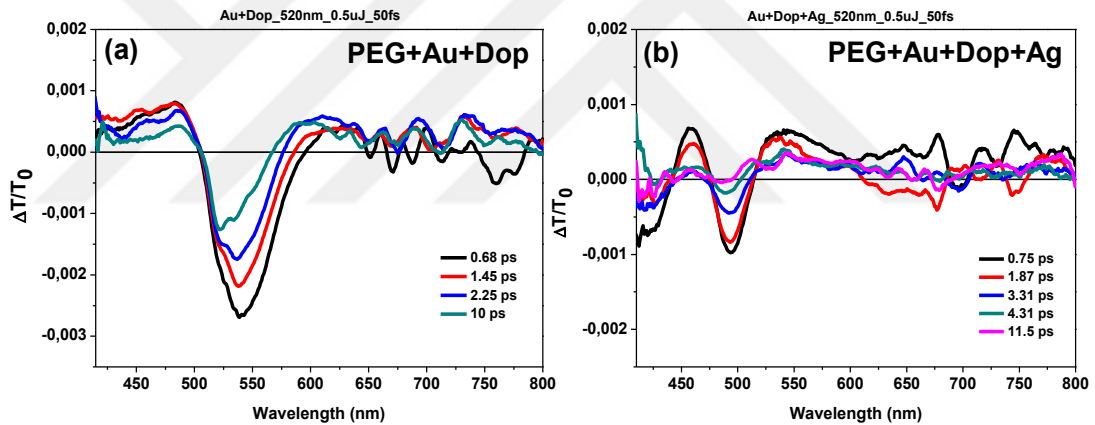
Au-Ag HYlerin uyarılma dalga boyu aralığı, SERS özellikleri ve plazmonik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Uyarılma dalga boyu aralığını belirlemek için UV-vis spektrofotometre kullanılmıştır. Cam altlıklar üzerine hazırlanmış olan Au-Ag HYler UV-vis spektrometreye yerleştirilerek 350-1100 nm aralığındaki dalga boyları ile karakterize edilmiştir. Şekil 3.27’de farklı PD biriktirme süresine (4, 6, 14 saat) sahip ve farklı sürelerde (2, 4, 6, 8, 14 saat) Ag biriktirilmiş numunelerin UV-vis spektrometresi ile optik soğurma spektrumları ölçülmüştür. Soğurma spektrumlarının hepsinde 530 nm civarındaki Au NPlere ait soğurma piki görülmektedir. Bu soğurma pikleri Ag NYlerin büyütülmesiyle 494 nm’ye kadar kaymaktadır (şekil 3.27’de 4 saat PD büyütme süresi ve 14 Ag biriktirme süresinde). Soğurma bandındaki kayma dopamin kalınlığı azaldıkça artmaktadır. Bu da Au NPlar ile Ag HYler arasındaki etkileşimin PD kalınlığı ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu durumu daha iyi anlamak için UFPPS ile numunelerin karakterizasyonunu gerçekleştirdik.



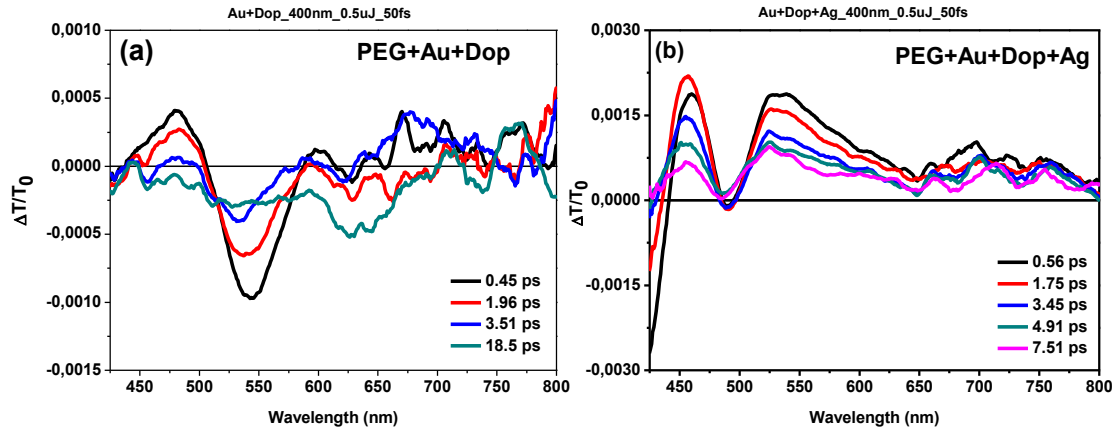
Şekil 3.27. Optik soğurma Dalga boyu aralıklarının ölçülmesi. a) 4 saat PD süresi, b) 6 saat PD süresi, c) 14 saat PD süresi.

Seçilen iki farklı PD biriktirme süresi (6 saat ve 14 saat) için 14 saat Ag biriktirme süresinde hazırlanmış olan numuneler UFPPS ile 532 nm dalga boyu ile uyarılarak görünür bölge spektrumundaki (400-700 nm) geçici absorpsiyon spektrumları ölçülmüştür. Şekil 3.28'de PD kaplı Au NP'lerin (PEG + Au + DOP) ve Au - Ag HYlerinin (PEG + Au + DOP + Ag) 520 nm'de uyarılmasıyla farklı zaman gecikmelerindeki geçici absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. İlginç şekilde, Au-Ag HYler için 425 nm ve 500 nm civarında iki ağartma sinyali gözlenirken, PD kaplı Au NP'ler için 530 nm civarında tek bir plazmon ağartma sinyali görülmüştür. Bu iki ağartma sinyali, uyarma işleminden sonra aynı anda ortaya çıkmaktadır ve Au-Ag HYlerin plazmon bantlarına karşılık gelmektedir. İkinci ağartıcı sinyallerin daha yüksek enerji aralığında (400 nm) ortaya çıkması, elektron transferinin Au NP ve Ag NYleri arasında 520 nm uyarımından sonra meydana geldiğini göstermektedir.



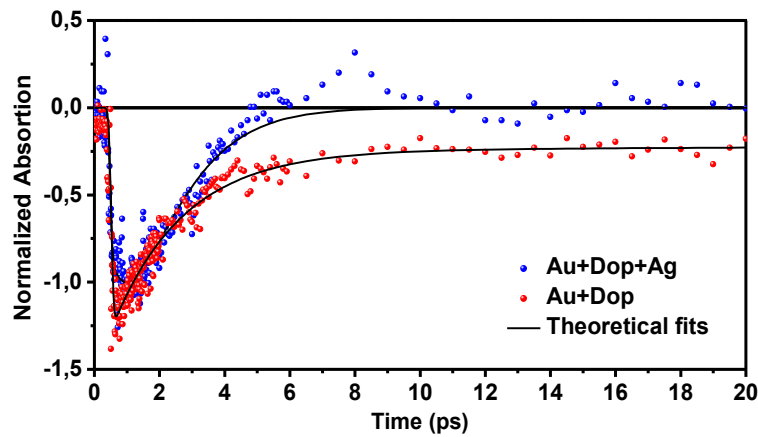
Şekil 3.28. 520 nm dalga boyunda uyarma üzerine farklı zaman gecikmeleri olan a) PEG fırçalarında PD kaplı Au NP'lerin geçici absorpsiyon spektrumları ve b) PEG fırçaları üzerindeki Au-Ag HYlerin geçici absorpsiyon spektrumları.

Öte yandan, Şekil 3.29'da görüldüğü gibi 400 nm'lik uyarımla benzer geçici absorpsiyon spektrumları da elde edildi. Hem Au hem de Ag NYlerin plazmon bantları, 400 nm'lik bir pompa ışınıyla uyarıldı. PD kaplı Au NP'lerin geçici absorpsiyon spektrumları 520 nm uyarma deneyleriyle (Şekil 3.29.a'da görüldüğü gibi) neredeyse aynı çıkmaktadır. Bununla birlikte, Au-Ag HYler için, Au NP'lerin plazmon ağartma sinyali (yaklaşık 500 nm), 520 nm'de uyarılması üzerine geçici spektrumlarındakinden daha zayıftır. Bu sonuç, Au NP'lerin 400 nm pompa ışını ile zayıf uyarılmasıyla açıklanabilir.



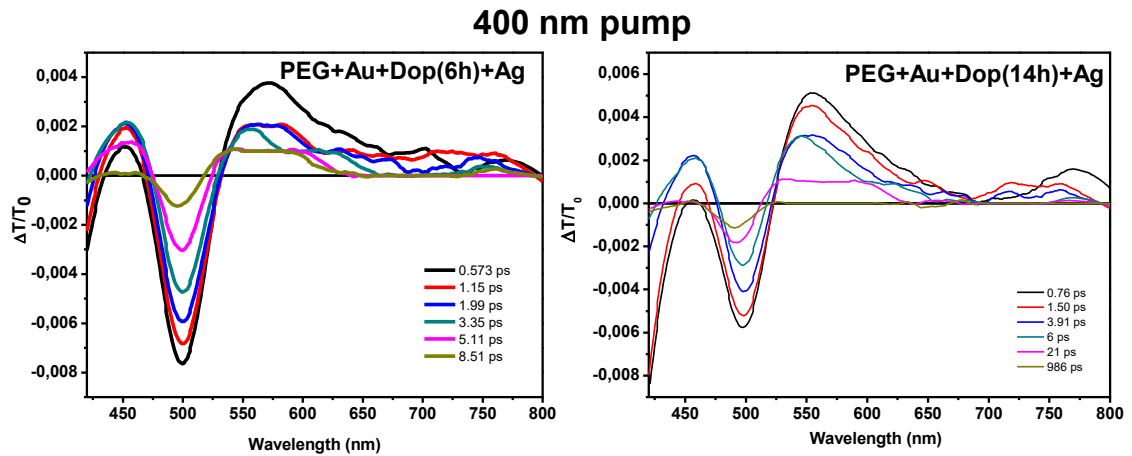
Şekil 3.29. 400 nm dalga boyunda uyarma üzerine farklı zaman gecikmeleri olan a) PEG fırçalarında PD kaplı Au NP'lerin geçici absorpsiyon spektrumları ve b) PEG fırçaları üzerindeki Au-Ag HYlerin geçici absorpsiyon spektrumları.

PD kaplı Au NP'lerin ve Au-Ag HYlerin sönümlenme eğrileri ayrıca Au ve Ag NYlerin arasındaki elektron transferlerinin oluşumu hakkındaki geçici absorpsiyon sonuçlarını da desteklemektedir. PD kaplı Au NP'lerin ve Ag NYlerle kaplı Au NP'lerin ağarma sinyallerinin sönümlenmeleri karşılaştırıldı ve Şekil 3.30'da görüldüğü gibi bu iki HYnin bozulma oranları arasında önemli bir fark olduğu görülmektedir. Au-Ag HYler, HYlerdeki güçlü elektron transferleri nedeniyle PD kaplı Au NP'lerin gevşeme dinamiğine göre daha hızlı gevşeme dinamiğine sahiptir. Bu bulgu bize Au-Ag HYlerin ultra hızlı dinamikleri ve Au ve Ag nanoyapıların arasındaki elektron transferleri hakkında güçlü kanıtlar sunmaktadır.

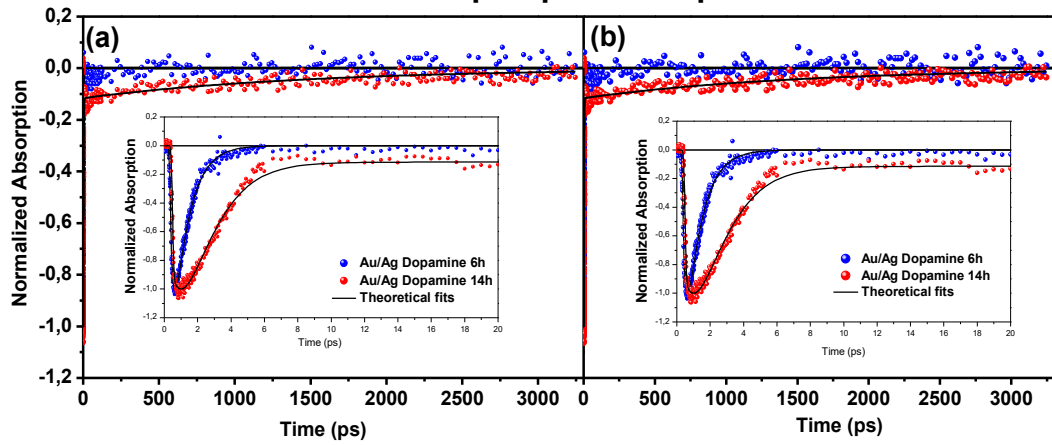


Şekil 3.30. Au-Ag NYlerin ve dopamin kaplı Au NP'lerin plazmon ağartıcılarının 520 nm dalga boyu ile uyarılması üzerine sönümlenme eğrileri (yaklaşık 520 nm).

Ayrıca, Au-Ag HYlerde PD kaplama süresinin elektron transfer hızına ve verimliliğine etkisini araştırmak için, farklı dopamin kaplama süreleriyle (6 saat ve 14 saat olarak) iki Au-Ag HY hazırlanmıştır. Bu iki HYNin geçici absorpsiyon spektrumları, Şekil 3.31'de verilmiştir. Bu uyarma 400 nm'deki Au ve Ag NYlerin plazmon bantlarına karşılık gelen iki karakteristik ağartma sinyalini göstermektedir. İlginçtir ki, ağartma sinyallerinin yoğunluğu farklıdır ve bu sinyallerin yoğunluğu elektron transferlerinin verimliliğine bağlıdır. Ag plazmon ağartma sinyalinin yoğunluğu (yaklaşık 425 nm), 6h PD kaplamalı Au-Ag HYler için Au plazmon ağartma sinyaline kıyasla daha zayıftır. Bu yoğunluk karşılaştırması, 400 nm'de uyarılma üzerine 14 saat PD kaplamalı Au-Ag HYlerin zıttıdır. Bu sonuçlar kaplama sürelerinde PD artmasının elektron transferlerinin verimini düşürdüğünü göstermektedir. Şekil 3.32'de, artan PD kaplama süresinin sadece elektron transferlerinin verimliliğini düşürmekle kalmayıp aynı zamanda elektron transfer oranlarını da düşürdüğü açıkça görülmektedir. Au-Ag HYlerin 14 saat PD kaplamalı gevşeme dinamikleri, 6 saat PD kaplı HYlerden daha yavaştır. Bu sonuçlar, PD kaplama kalınlığıyla Au-Ag HYlerin elektron transferlerinin verimliliğini ve oranının kolayca kontrol edilebileceğini göstermektedir.

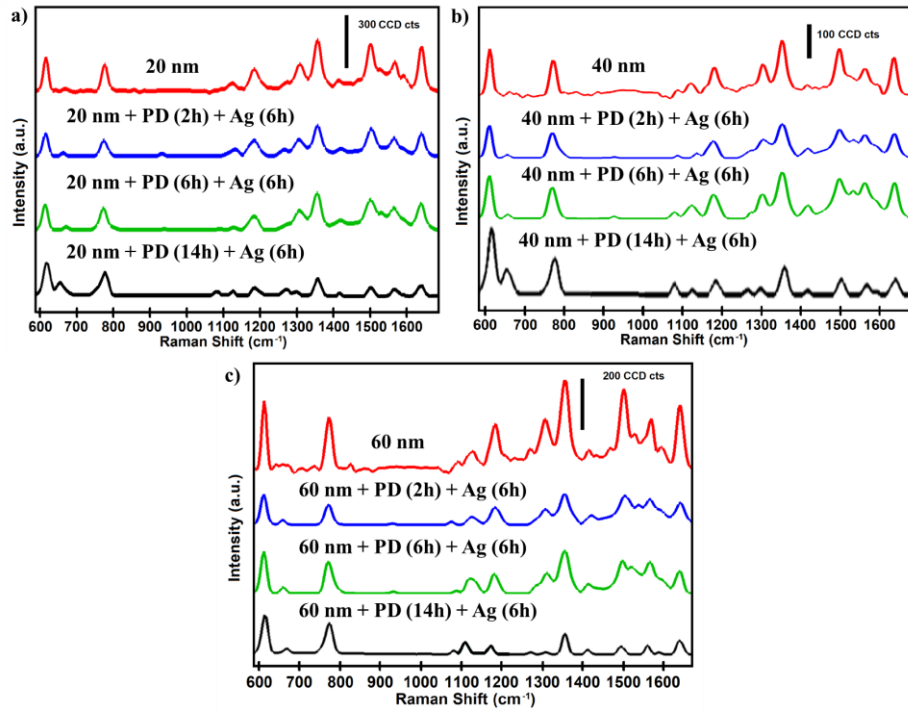


Şekil 3.31. Au-Ag NYlerin a) 6 saat PD kaplı, b) 14 saat PD kaplı olan numunelerin 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla farklı zaman gecikmelerindeki geçici absorpsiyon spektrumları.



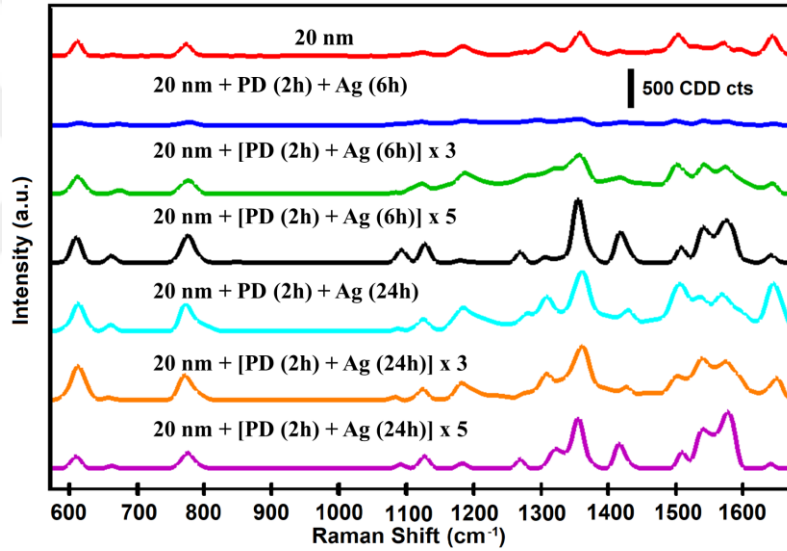
Şekil 3.32. Farklı PD kaplama sürelerine sahip Au-Ag NYlerin 400 nm dalga boyunda uyarılmasıyla a) 400 nm’de ve b) 500 nm’de zamanla değişiminin incelenmesi.

Plazmonik özellikler sonucu ortaya çıkan SERS sinyallerinin şiddetleri numunelerin plazmonik özelliklerine hakkında bilgi vermektedir. Bu yüzden şekil 3.33’te gösterildiği gibi seçilmiş olan numunelerin üstüne rodamin 6G damlatılarak Raman spektroskopisi ile SERS ölçümleri yapılmıştır. Farklı boyutlardaki (20, 40 , 60 nm) Au NPlerin üzerinde farklı (2, 6, 14 saat) sürelerde PD kaplandıktan sonra 6 saat Ag NYler büyütülmüştür.



Şekil 3.33. Farklı boyuttaki Au NPlerin üzerine büyütülmüş HYlerin SERS sinyalleri, a) 20 nm, b) 40 nm, c) 60 nm.

Şekil 3.33'teki grafiklerde de görüldüğü gibi PD kaplama kalınlığı arttıkça ölçülen sinyal şiddetleri düşmektedir. Bu sonuç UFPPS sonuçları ile paralellik göstermektedir. Bu yüzden PD kalınlığını düşük tutarak Ag biriktirme işleminin tekrarlanmasıyla SERS sinyallerindeki değişim incelenmiştir. Şekil 3.34'te 20 nm Au NPler üzerine farklı proses tekrar sayılarıyla 2 saat PD kaplama sonrası farklı sürelerde (6, 24 saat) Ag biriktirme uygulanmıştır. 24 saat gümüş biriktirme sürelerinde elde edilen Raman spektrumlarındaki 1361 cm^{-1} 'deki pik şiddetleri neredeyse aynı iken 6 saat gümüş biriktirme sürelerinde ise bu pikdeki sinyal şiddetlerinde artış görülmektedir. Buradan yola çıkarak tabakalı yapıların arasındaki PD kontrolü sağlanarak daha iyi plazmonik özellik gösterebilecek HYler üretmek mümkündür.



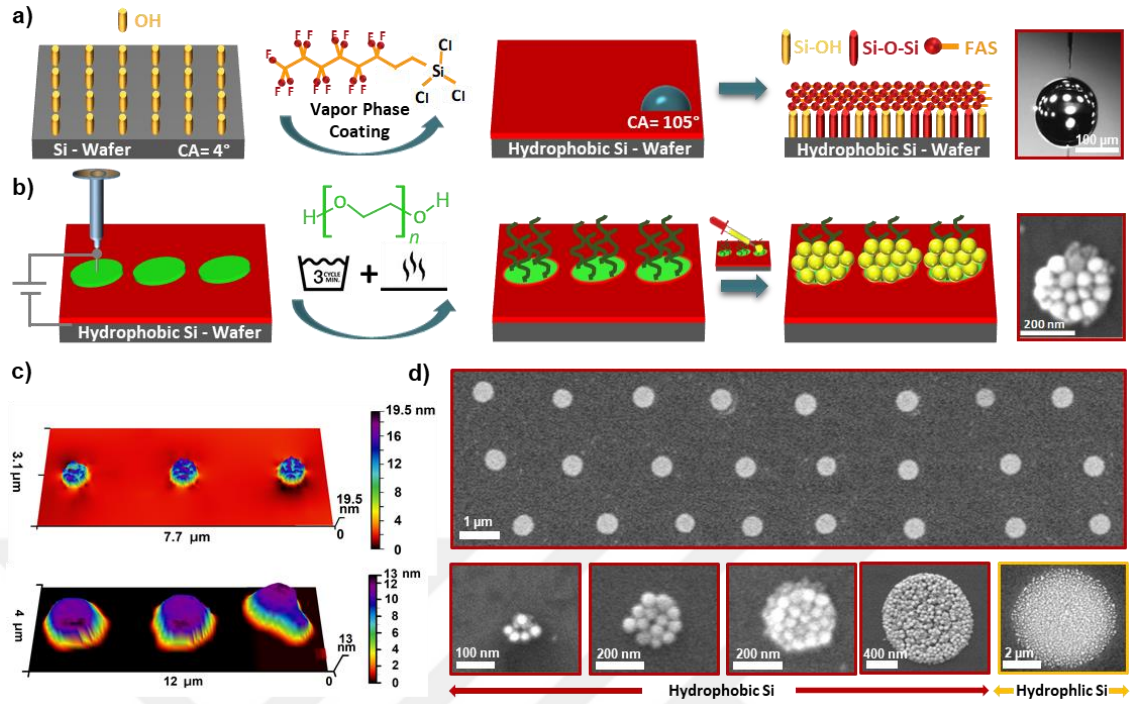
Şekil 3.34. Farklı proses tekrarlama sayılarıyla (1, 3, 5 kez), 2 saat PD kaplama sonrasında farklı sürelerde (6, 24 saat) Ag biriktirilmiş HYlerin rodamin 6G damlatıldıktan sonra Raman spektrokopsi ile ölçülmüş olan SERS spektrumları.

3.3. Plazmonik Desenler İçin Elektrohידrodinamik Jet Baskılama Yöntemiyle Mikron Altı Polimer Fırça Desenlerin Üretilmesi Ve Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu kısmında, mikron altı büyüklükteki desenler şeklinde düzenli bir şekilde polimer fırçalar üretmek için e-jet baskılama tekniği kullanılmıştır. Bu çalışma, e-jet baskı kullanılarak üretilen desenli mikron altı ölçekli PEG fırçaların literatürdeki ilk örneğidir. Altlık yüzeyini baskıdan önce hidrofobik olacak şekilde modifiye ederek e-jet

desenlerinin uzaysal çözünürlüğünü geliştirdik. İç çapı küçük boyutlu (1 μm) bir nozül kullanılarak yüzey modifikasyonu ve e-jet baskısının birleştirilmesiyle, çapı $\sim 300\text{ nm}$ 'ye kadar olan boyutlarda polimer fırça desenlerinin üretilmesine imkân vermektedir. Bu desenli aşılınmış polimer nokta dizileri, DNA, kuantum noktaları, plazmonik parçacıklar, vb. yapıları sabitlenmek için şablonlar olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Burada, Au NP bu desenler üzerine sabitlenerek plazmonik özellikleri geliştirilip SERS uygulamaları için potansiyelleri gösterilmektedir.

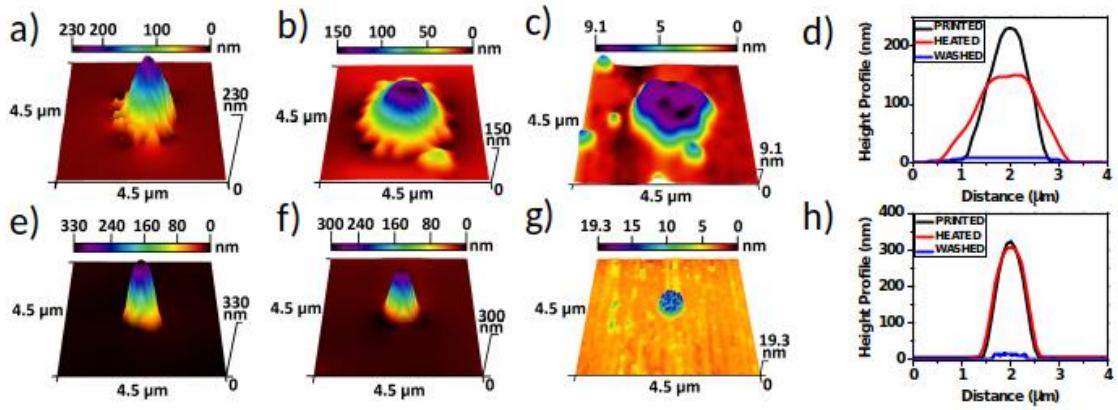
Şekil 3.35'de desenli PEG fırçalarının hidrofilik ve modifiye edilmiş hidrofobik yüzey üzerine E-jet baskıyla üretme işleminin şematik gösterimini bulunmaktadır. Her iki yüzeyi hazırlamak için ilk olarak, bir Si altlık PEG'nin kimyasal olarak bağlandığı silanol gruplarının (-Si-OH) miktarını arttırmak için UV-ozonla muamele edilerek temizlenir. Elde edilen hidrofilik Si yüzeyin temas açısı $\sim 4^\circ$ olarak ölçülmüştür. Hidrofobik fonksiyonelleştirme, Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-trichlorosilane'nin (FAS'ın) buhar fazında ince bir tabaka halinde kaplanmasıyla sağlanmaktadır. Bir petri kabı içerine damlatılan FAS molekülünün tam karşısına denk gelecek şekilde yerleştirilmiş Si altlığın kapatılmasıyla kaplama işlemi gerçekleştirilmektedir. FAS'ın biriktirilmesiyle altlık yüzeyi hidrofobik hale getirilmiştir (temas açısı $\sim 106^\circ$). Daha sonra, sulu solüsyonunu hazırlanmış PEG (% 0,25'lik) mürekkep E-jet ile altlık yüzeyine damlacıklar halinde baskılanmıştır. En son aşama olarak desenli altlıklar eldivenli kabinde 120°C 'de 5 dakika ısıtılmıştır. Isıtma işleminden sonra 3 dk. 3 kez suyla ultrasonik temizleyicide yıkandıktan sonra azot ile kurutulmuştur. Desenli PEG fırçalar üzerine plazmonik Au NPlar sabitlendikten sonra SERS ile rodamin 6G'nin spektrumları ölçülmüştür. Au NP sabitlenmesi için ilk kısımda anlatılmış olan damlatma tekniği kullanılmıştır.



Şekil 3.35. E-jet baskı kullanılarak hidrofobik olarak değiştirilmiş yüzeyin modellenmesinin şematik gösterimi. a) Si altlığın temizlenmiş ve UV-ozonla muamele edilmiş yüzeyi, hidrofobik hale getiren bir FAS tabakası ile kaplandı. Burada tüm yüzeydeki OH gruplarının FAS tarafından tüketilmediğini vurgulamak gerekir. b) Hazırlanmış PEG çözeltisi, modifiye Si yüzeyine e-jet ile baskılandı, ardından ısıtıldı ve yıkandı, böylece polimer fırçaların üzerine Au NPLerin sabitlenmesi sağlanmıştır. c) Hidrofobik (üst) ve hidrofilik (alt) yüzey üzerinde desenli yıkanmış PEG yapılarının AFM görüntüleri. d) Desenli PEG dizileri üzerinde hidrofobik yüzey üzerinde hareketsizleştirilmiş 60 nm Au NPLerin SEM görüntüleri. Ayrıca, şekilde işaretlendiği gibi hidrofobik ve hidrofobik yüzeylere basılmış çeşitli boyutlarda tekli noktaların SEM görüntüleri de gösterilmiştir.

Şekil 3.36'daki AFM görüntülerinde gösterildiği gibi her ana işlem basamağında (baskılama-ısıtma-yıkama) Si altlığın ıslanma özelliğinin etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Hidrofilik yüzeyde, baskılı desenlerin taban çapı $\sim 1,7 \mu\text{m}$ 'dir (Şekil 3.36.a). 120°C 'de ısıtıldıktan sonra desen çapı $2,5 \mu\text{m}$ 'ye (Şekil 3.36.b) kadar genişlemektedir. Bu arada PEG kubbenin yüksekliği, ilk yüksekliği olan $\sim 230 \text{ nm}$ 'den 150 nm 'ye düşmektedir (şekil 3.36.d). Bu nedenle, PEG'in altlık üzerine aşılması için gerekli ısıtma basamağında % 47'ye varan istenmeyen bir yayılma etkisi ortaya çıkmaktadır. Diğer yandan, hidrofobik yüzeyde baskılanmış olan PEG damlacıkları,

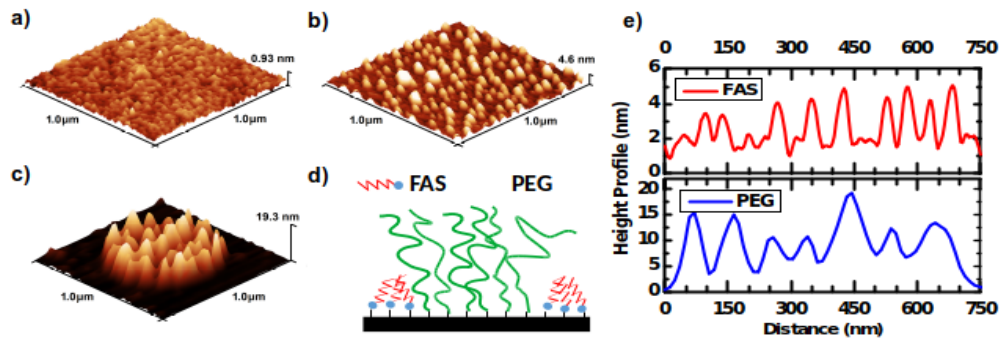
kılcal iğne (iç çapı $\sim 1 \mu\text{m}$) ile aynı taban çapına sahiptir ve ısıtma işlemi sonrasında gözle görülür bir yayılma meydana gelmemektedir (Şekil 3.36.e-h). Ayrıca, hidrofobik yüzeyde ısıtma sonrasında PEG kubbe yüksekliğinin önemli ölçüde azalmadığı görülmektedir. Yüzeye aşılınmış ve aşılınmamış PEG polimer zincirlerin yıkandıktan sonra, aşılınmış PEG desenlerin taban çapı, hidrofilik yüzeyde $2 \mu\text{m}$ 'ye ve hidrofobik yüzeylerde ise $\sim 700 \text{ nm}$ 'ye düşmektedir (Şekil 3.36.d ve 3.36.h). Genel olarak, hidrofobik yüzeydeki aşılınmış PEG spot büyüklüğü hidrofilik yüzeyden neredeyse üç kat daha küçüktür, bu nedenle E-jet baskı ile altlık yüzeyinin hidrofobik modifikasyonunun birleştirilmesi yüksek çözünürlükte desenlerin üretilmesine imkân sağlamaktadır.



Şekil 3.36. Hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerdeki çeşitli işlemlerden sonra tek bir PEG noktasının AFM görüntüleri. Üst sıra (hidrofilik yüzey): PEG'in a) ilk baskılanmış hali, b) ısıtıldıktan sonra, c) tepkimeye girmemiş ve fazla PEG'nin yıkanmasından sonra. d) Aşılama işlemleri boyunca kesit profili değişimi. Alt sıra (hidrofobik yüzey): PEG'in e) ilk baskılanmış hali, f) ısıtıldıktan sonra, g) tepkimeye girmemiş ve fazla PEG'nin yıkanmasından sonra. h) Aşılama işlemleri boyunca kesit profili değişimi.

Yıkandıktan ve kurutulduktan sonra, her iki yüzeyde de PEG fırça desenler oluşmaktadır. Hidrofilik yüzeyde desenlenmiş olan PEG polimer fırçaların ortalama yüksekliği $6,9 \text{ nm}$ iken, hidrofobik yüzeydekilerin ortalama yüksekliği $12,5 \text{ nm}$ 'dir (Şekil 3.36.c ve 3.36.g). Desenli noktalarındaki PEG'lerin aşılama yoğunluğu $0,24 \text{ zincir/nm}^2$ dir. Bu değer daha önceki çalışmalarda (Sakir et al., 2017) “fırça” konfigürasyonunda olan homojen olarak aşılınmış PEG'lerin aşılama değeri olan $0,21 \text{ zincir/nm}^2$ değeriyle kıyaslandığında FAS ile hidrofobik fonksiyonelleştirmenin aşılama yoğunluğunu arttırdığı söyleyebilir. Buna göre, hidrofobik yüzey üzerindeki desenli yapılarıdaki PEG'lerin de “fırça” rejiminde

olduğuna, ancak biraz farklı konfigürasyona sahip oldukları çıkarımında bulunabilir (Şekil 3.37.d). FAS ile modifiye edilmiş olan altlıkta, FAS molekülleri Cl atomlarının ayrılması ile altlıktaki hidroksil uçlara bağlanmışlardır. Nemli koşullarda FAS molekülleri birbirleriyle bağlanarak oligomerleri oluşturmaktadır. Bu altlıklara desenlenmiş PEGlerin ısıtılması ile FAS oligomerlerinin ıslatmama kararsızlığı ile belirli bölgelere toparlandığı ve yüzeyde şekil 3.37.b'deki gibi yapılar oluştuğu görülmektedir. PEG molekülleri de bu esnada yüzeyde FAS molekülleri ile bağlanmamış hidroksil uçları ile etkileşime girerek yüzeye aşılantılmaktadırlar. Bu aşılantma işlemi esnasında PEG fırçalar FAS moleküllerin oluşturduğu NYlerin arasına sıkıştıkları için yüzeye daha yoğun aşılantmıştır. Şekil 3.37.e'deki grafikler incelendiğinde FAS moleküllerinin oluşturduğu yapıların yarı güç eğri genişlikleri (FWHM) ile e-jet ile oluşturulmuş PEG desenlerin içerisindeki PEG olmayan boşlukların FWHM değerlerinin birbirleriyle örtüştüğü görülebilir. Bu da aşılantma yoğunluğu üzerinde olumlu etkiler meydana getirmektedir. Daha önce bahsettiğimiz aşılantma yoğunluğunun artması da bu sonucu desteklemektedir. Bu konfigürasyon PEG zincirlerin daha az yayılması ve dolayısıyla da e-jet ile oluşturulan desenlerin daha dar bir çerçevede kalmasına imkân vermektedir.

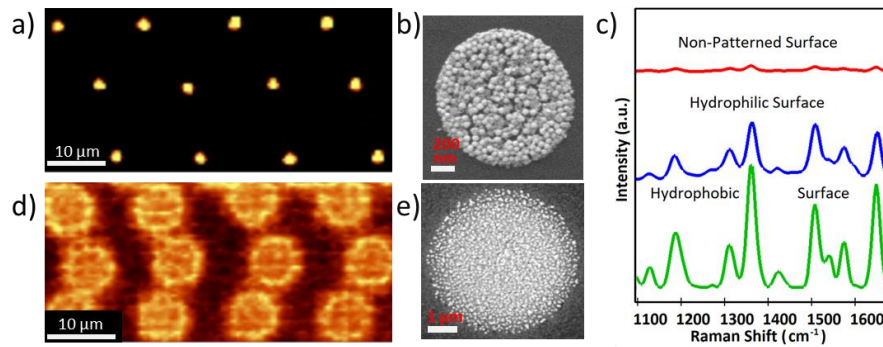


Şekil 3.37. FAS kaplı yüzeylerde PEG aşılantması. a) Fas kaplama ve yıkama sonrasında alınan AFM görüntüsü. b) ısıtmadan (120 ° C) sonra alınan AFM görüntüsü. c) Tavlama sonrası tek bir PEG noktasının AFM görüntüsü. d) FAS modifiye Si altlığın yüzeyi üzerindeki PEG konfigürasyonunun gösterimi. e) Isıtmanın ardından FAS (b'deki) ve PEG'in (c'deki) AFM kesit profili.

Hidrofobik yüzeydeki aşılantmış PEG desenleri, hem homojen PEG fırçalarından hem de hidrofilik yüzeydeki desenli PEG fırçalarından belirgin şekilde farklı olan ilginç bir topografya (Şekil 3.37.c) sergilemektedir. Hidrofobik yüzeyde aşılantmış PEG polimer fırçalar, FAS yapıların oluşturduğu 4,6 nm yüksekliğindeki yapıların araya girmesiyle

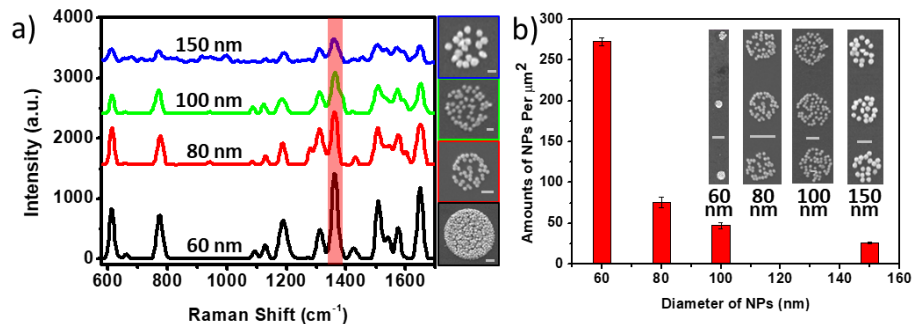
kalınlıkları 19.3 nm'yi bulan fırça demetlerini oluşturmaktadırlar (Şekil 3.37.e). Bu benzersiz konfigürasyon, önceki çalışmalarda gözlemlendiği gibi ısıtma işlemi sırasında FAS moleküllerinin höyük adaları şeklinde yapılar oluşturmalarının bir sonucudur (Bunker et al., 2000; Gnanappa et al., 2008; Gong, Wang, Zhang, Ng, & Gates, 2012). Sonuç olarak, PEG'lerin yüzeye aşılması için mevcut olan FAS moleküllerinin oluşturduğu höyüklerin arasında reaksiyona girmemiş Si-OH grupları olduğu söyleyebiliriz. Böylece, Si altlık yüzeyinin hidrofobik hale getirilmesi sadece PEG desenlerin baskı ve ısıtma işlemi üzerine yayılmasını engellemekle kalmaz, aynı zamanda eşsiz topografik değişiklikleri ortaya çıkarmaktadır.

E-jet baskıdan önceki yüzey modifikasyonunun avantajları, üretilen desenlerin görüntüleri karşılaştırıldığında daha iyi anlaşılmaktadır. Şekil 3.38'de gösterilen, hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerde e-jet baskı ile imal edilmiş desenli PEG nokta dizileri üzerinde sabitlenmiş 60 nm Au NPLerin üzerine rodamin 6G damlatıldıktan sonra ölçülmüş olan SERS Raman haritalandırma görüntüleridir. Şekil 3.38.a'ya bakıldığında, hidrofobik yüzeyde desenli PEG desenleri küçüktür (Şekil 3.38.b) ve arka planla arasında kuvvetli bir kontrast vardır, şekil 3.38.d'de gösterilen hidrofilik yüzeydeki desenlerin sınırları belirsiz ve daha büyüktür (Şekil 3.38.e). Şekil 3.38.c'de gösterilen ortalama (10 noktadan alınan) SERS spektrumu, hidrofobik yüzeydeki rodamin 6G'nin SERS yoğunluğunun, hidrofilik yüzeydeki SERS sinyalinden daha kuvvetli (iki kat) olduğunu, bunun, desenlenmemiş yüzeydeki SERS sinyalinden daha güçlü olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuç, az miktardaki hedef moleküllerin tespit edilmesi için gerekli olan sinyal güçlendirmenin önemli olduğu sensör uygulamalarında için çok kritiktir.



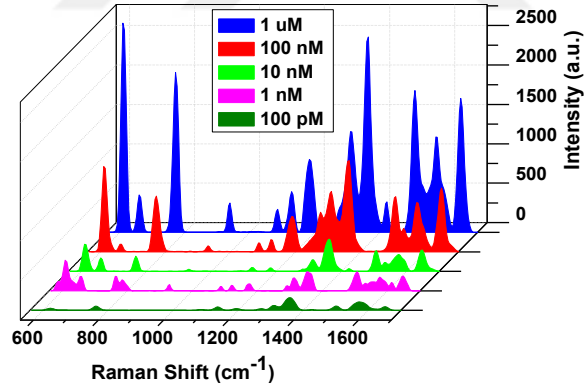
Şekil 3.38. PEG noktalarının desenli dizileri üzerinde 60 nm Au NPlar sabitlenmiştir. Hidrofobik yüzeylerde a) Nokta dizilerinin Raman haritalaması ve b) Tek noktadan alınmış SEM görüntüsü. c) Si yüzeydeki desenlenmemiş PEG üzerinde sabitlenmiş 60 nm Au NPlardan (üstte kırmızı), hidrofilik yüzeyde sabitlenmiş 60 nm Au NPlardan (merkez mavi) ve hidrofobik yüzeyde sabitlenmiş 60 nm Au NPlardan (altta yeşil) ortalama (10 nokta) ölçülmüş rodamin 6G'nin (100 μ M) SERS sinyalleri. Hidrofilik yüzeylerde d) Dizilerin Raman haritalaması ve e) Tek noktadan alınmış SEM görüntüsü.

Önceki çalışmalarda, Au NPlerin PEG fırçalarına bağlanmasının NPnin boyutuna bağlı olduğu gösterilmiştir (Onses & Nealey, 2013; Pekdemir et al., 2017). Bu yüzden, SEM görüntülerinde gösterildiği gibi, 60 nm ila 150 nm arasında değişen çeşitli boyutlardaki Au NPlerin yüzeye bağlanma özelliklerini inceledik. Şekil 3.39.a'da görüldüğü gibi küçük NPlerin yüksek yoğunlukta bağlandığı ve hareketsiz küçük Au NPlerin morfolojisinin, basılmış PEG desenlerin dairesel şeklini aldığı görülmektedir. 60 nm Au NP'lerinin bağlama yoğunluğu o kadar yüksektir ki bireysel parçacıkları ayırt etmek zorlaşmaktadır (Şekil 3.39.a). NPlerin boyutu büyüdükçe, sabitlenmiş Au NPlerin oluşturduğu şekil bir daireden saparken, bağlama yoğunluğu da azalmaktadır (şekil 3.39.b'deki SEM görüntülerinde görülmektedir). Bununla birlikte, farklı noktalarda immobilize edilmiş Au NPlerin sayısındaki standart sapma, NP boyutu arttıkça daha tutarlıdır. Immobilize edilmiş Au NPlerin bu bağlanma özellikleri, analit molekülünün SERS spektrumları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin, 60 nm Au NPlerin rodamin 6G'nin 1361 cm^{-1} 'deki SERS sinyal yoğunluğu, 150 nm NPlerinkinden üç kat fazladır. 60 nm partiküllerin bağlanma yoğunluğu daha yüksek olduğundan NPler arasındaki mesafe daha küçüktür. Bu da NPler arasında sıcak noktaların (hot spots) oluşmasına imkan sağlayarak daha güçlü SERS sinyallerinin oluşmasına imkan vermektedir (Kleinman, Frontiera, Henry, Dieringer, & Van Duyne, 2013; Le et al., 2008; Yan et al., 2009).



Şekil 3.39. Hidrofobik yüzey üzerinde rodamin 6G'nin çeşitli boyutlarda sabitlenmiş Au NPLerin SEM görüntüleri ve SERS spektrumları a) Sabitleştirilmiş Au NP boyutunun SERS sinyali üzerindeki etkisi. Ayrıca her bir boyut için tek bir noktanın SEM görüntüsü de gösterilmiştir. b) Alan başına (μm^2) düşen Au NP sayısı (her bir değer 20 noktadan alınan değerlerin ortalamasıyla hesaplanmıştır) ve farklı NPLerin hizalanmış hallerini gösteren SEM görüntüsü.

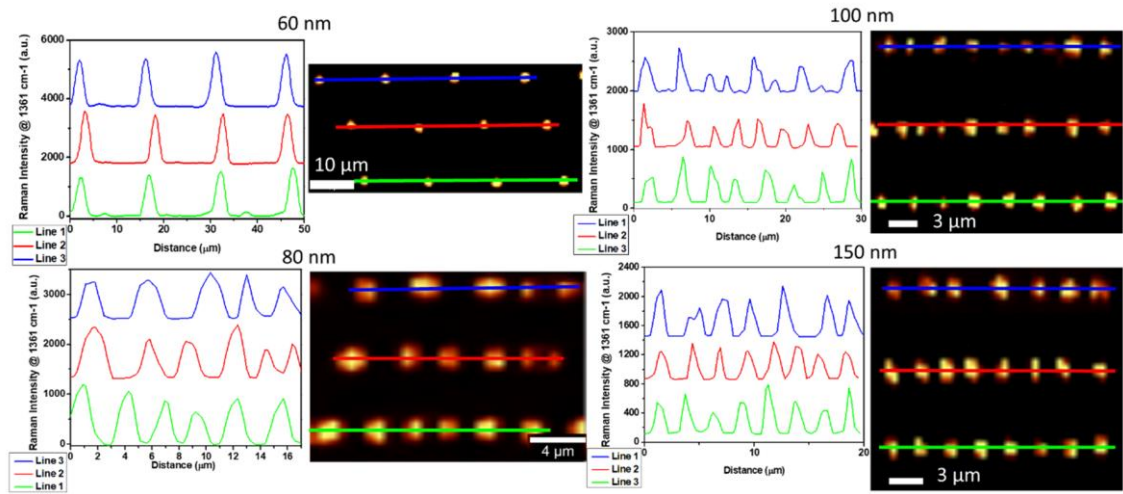
Tespit kabiliyetini araştırmak için, e-jet baskı kullanarak hidrofobik yüzeyde aşılınmış PEG noktalarından oluşan diziler oluşturduk ve 60 nm boyutlu Au NPLeri üzerlerine sabitledik. SERS spektrumunu analiz etmek ve tespit limitini değerlendirmek için çeşitli konsantrasyonlarda rodamin 6G'yi bu altlıkların üzerine uyguladık. Şekil 3.40, çeşitli rodamin 6G konsantrasyonlarında SERS sinyal yoğunluğunun değişimini göstermektedir. Görülebileceği gibi, konsantrasyon 1 μM 'den 100 pM'ye azaldıkça, rodamin 6G'nin SERS sinyalinin görülebilirliği devam etmektedir. Böylece, bu çalışmada belirtilen hidrofobik modifikasyon ile üretilen altlık kullanılarak 100 pM gibi düşük rodamin 6G konsantrasyonlarında bile SERS spektrumu kolayca tespit edilebilmektedir.



Şekil 3.40. Desenlenmiş yüzeylerde immobilize edilmiş 60 nm Au NPLerin boyutu için çeşitli konsantrasyonlarda rodamin 6G'nin SERS spektrumları.

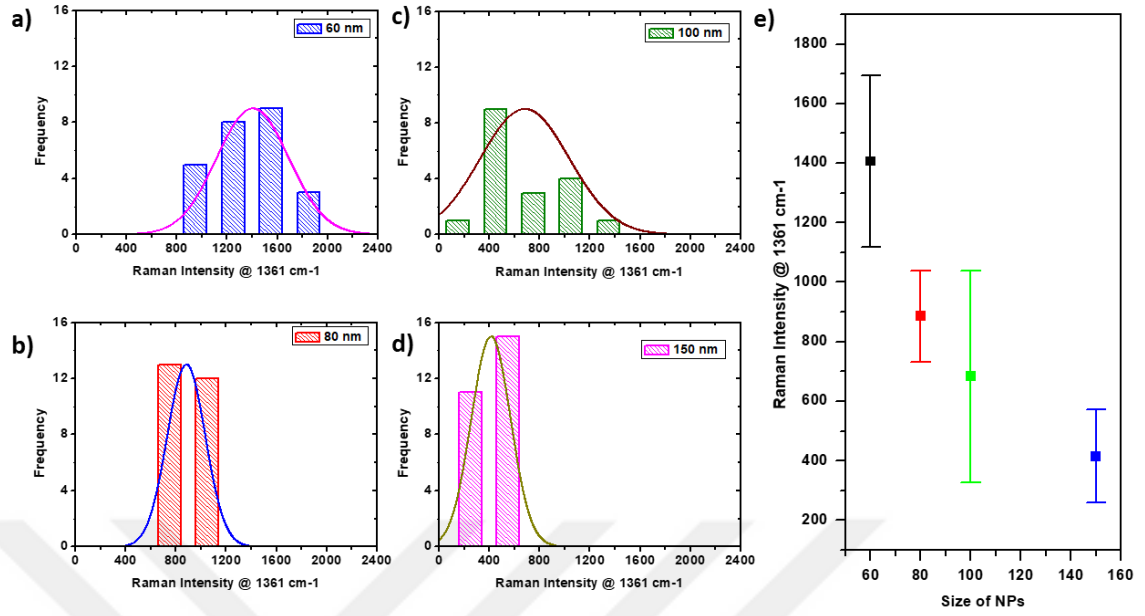
Farklı boyutlarda Au NPLerin desenlenmiş bölgelerdeki plazmonik aktivitelerini incelemek için Raman spektroskopisi ile Raman haritalamaları yapılmıştır. Haritalamaların yapılması için yüzey üzerine damlatılmış ve kurutulmuş olan rodamin 6G molekülünün 1361 cm^{-1} pik pozisyonu kullanılmıştır. Farklı NP boyutları için elde edilen Raman haritalama görüntüleri Şekil 3.41'de gösterilmektedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi NP boyutu büyüdükçe, 1361 cm^{-1} pik pozisyonundaki şiddetler daha fazla

değişken hale gelmektedir bu da standart sapmanın büyümesi anlamına gelmektedir. Şekil 3.39.b'deki SEM görüntülerinde NP boyutu büyüdükçe desenlerin sınırlarındaki belirsizliğin artması ve desenlenmiş bölgeye bağlanan NP sayısının azalması bu düzensizliğin nedenini oluşturmaktadır. Bağlanan NP sayısı azaldıkça NPlerin oluşturdukları sıcak noktalar da azalmaktadır. Ayrıca NPlerin birbirlerine göre olan konumlarındaki düzensizlikler de LSPR'nın düzensizleşmesine sebep olacağı için NYlerin plazmonik özelliklerinin olumsuz etkilendiği söylenebilir.



Şekil 3.41. Desenlenmiş farklı NP boyutlarının Raman haritalama görüntüleri ve belirtilen bölgelerin 1361 cm^{-1} pik pozisyonundaki şiddetlerinin değişimlerini gösteren kesit grafikleri.

Raman haritalama görüntülerinden kesit alınarak elde edilen 1361 cm^{-1} pik pozisyonundaki şiddetlerin dağılımı değerlendirilerek, elde edilen NYlerin ne kadar homojen elde edildiği dair istatistiksel veriler elde edilmiştir. Şekil 3.42'de NP boyutuna bağlı olarak elde edilen Raman pik şiddetlerinin histogramları ve onlara eşlik eden normal dağılım fonksiyonları görülmektedir. 1361 cm^{-1} pik pozisyonundaki ortalama şiddet değerleri incelendiğinde bağlanma oranı en yüksek olan 60 nm boyutundaki Au NPler ile oluşturulan desenler, diğerler NP boyutlarına göre daha yüksek SERS sinyali vermiştir. Belirli bir geometride organize edilmiş NPlerin hacim küçüldükçe yüzey alanı, yani LSPRlerin oluşması için daha fazla yüzey alanının oluşmasına imkân sağlayarak aynı geometride büyük NPlere nazaran daha fazla sıcak noktanın oluşması sağlanmıştır. Bu sıcak nokta oluşumunda aynı alan içerisinde daha fazla partikülün bulunması ve dolayısıyla daha fazla sayıda partikül-partikül etkileşiminin bulunması yatmaktadır.



Şekil 3.42. NP boyutuna bağlı olarak elde edilen Raman pik şiddetlerinin histogramları ve onlara eşlik eden normal dağılım fonksiyonları. a) 60 nm b) 80 nm c) 100 nm d) 150 nm boyutundaki NPlerden elde edilen Raman spektralleri ve 1361 cm⁻¹ pik pozisyonundaki ortalama şiddet değerleri. e) Farklı boyutlardaki Au NPlerden elde edilen Raman şiddetlerinin ortalama değerleri.

4. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, farklı uygulamalar için bir altlık olarak plazmonik HYlerin geniş alanda üretimine yönelik çok yönlü bir yüzey fonksiyonelleştirme yaklaşımını yapılmıştır. Bu yaklaşımın gücü, plazmonik yapıların geniş ve büyük ölçüde montajı için ıslak kimya vasıtasıyla temin edilebilen sitratla stabilize edilmiş koloidal Au NP'lerin doğrudan kullanımına imkan vermesidir. Sitratla stabilize Au NP'lerin bu şekilde birleştirilmesine imkan veren bu işlemin her yönü ile anlaşılması için NP'lerin PEG fırça aşılı altlıklar üzerinde immobilizasyon prosesi ve modüle edilebilme yeteneği araştırılmıştır. Birleştirilen heteroyapılar, Raman spektroskopisindeki sinyallerin etkili bir şekilde güçlendirilmesi ve model molekülün çok düşük konsantrasyonlarda tespit edilmesini sağlamıştır. NP'lerin birleştirilmesiyle oluşan HYlerin plazmonik özelliklerinin anlaşılması için uygulanan UFPPS tekniğiyle karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu karakterizasyonla, Au NP'lerin plazmonik özelliklerinin ve ultrafast dinamiklerinin boyut ve yapı değiştirilerek kolayca ayarlanabileceği gösterilmiştir. Artan immobilizasyon döngüsünün sayısı, Au NP'lerin nanoçubuklar gibi davranarak karakteristik davranışından farklı özellikler gösterdiği görülmüştür. Bu şekilde, PEG fırçalarla sabitlenmiş Au NP'lerin optik özelliklerinde kolayca değişiklik yapmak için bize iyi bir fırsat vermektedir. Ayrıca, artan immobilizasyon döngüsü sayısı, yakınlık nedeniyle numunelerin elektron rahatlatma süresini etkilemektedir. İncelenen boyutlarda en küçük NP'lere (20 nm) sahip olan HYler, daha hızlı gevşeme sürelerine yol açan yakın sıkı bir paketlenme göstermektedir. Bu deneysel sonuçlar geniş alan uygulamalarında, NP'lerin boyutlarının ve yapılarının numunelerin gevşeme sürelerine etkisini anlamak için ilginç sonuçlar vermiştir. Farklı geometrilere sahip koloidal NP'lerin hazırlanması ve PEG fırçaları ile etkileşime girecek şekilde uyarlanmış ligandlara sahip NP'ler, yüzeyler üzerinde birleştirilmiş NY'lerin plazmonik özelliklerinin daha da iyi bir şekilde ayarlanabilmesi için umut verici sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar, koloidal NP'lerin aşılınmış polimer zincirleri ile fonksiyonel hale getirilmiş altlıklara adsorpsiyonu üzerine kazanılan görüşler, nanomalzemelerin montajı üzerinde çalışan geniş araştırma topluluğu için faydalı bilgiler içermektedir. HY'lerin plazmonik özellikleri, farklı

uygulamalar için ayrı ayrı parçacıkların kompozisyonu, geometrisi ve büyüklüğü değiştirilerek daha da ayarlanabilir. PD ile fonksiyonelleştirilmiş Au NPlerin üzerine büyütülmüş olan Ag NYler ile yapılmış olan çalışmalar bu işlem için öncü olabilecek sonuçlara sahiptir. Bu çalışmada kritik bir bilgi olan, PD organik tabakasının elektron transferine etkisi ve plazmonik özelliklere yansımaları UFPPS ile SERS analizleri ile orta konulmuştur.

PEG zincirlerin e-jet ile desenlenmesi, yüzeyler üzerinde oluşturulan plazmonik HYlerin aygıt uygulamalarının yolunu açmıştır. PEG zincirlerinin istenilen geometride desenlenebilmesiyle, belirli bölgelerde Au NPlerin desenlenmiştir ve desenlenmiş plazmonik yapılar oluşturulmuştur. Bu yapılar FAS hidrofobik fonksiyonelleştirme uygulaması ile bir üst seviyeye taşınarak mikron-altı boyutlarda (700, 500, 200 nm çaplarında) plazmonik yapılar oluşturulmuştur. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ile farklı tip polimer zincirler yüzeyler üzerine belirli desenler şeklinde aşılansak, farklı çeşitlerde ve kompozisyonlarda NPlerin yüzeyler üzerinde sabitlenebilecektir. Geliştirilen bu platformun sahtecilik önleyici barkodlardan, çoklu molekül tayinine imkan tanıyan sensörlere kadar geniş bir alanda kullanılma potansiyeli bulunmaktadır.

KAYNAKÇA

- Abu Hatab, N. A., Oran, J. M., & Sepaniak, M. J. 2008. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates Created *via* Electron Beam Lithography and Nanotransfer Printing. **ACS Nano**, **2**(2), 377–385. <https://doi.org/10.1021/nn7003487>
- Advincula, Rigoberto C., William J. Brittain, Kenneth C. Caster, J. R. 2004. Polymer brushes : synthesis, characterization, applications, Wiley Press.
- Alvarez-Puebla, R. A., & Liz-Marzán, L. M. 2010. SERS-based diagnosis and biodetection. **Small**, **6**(5), 604–610.
- Auroy, P., & Auvray, L. 1992. Collapse-stretching transition for polymer brushes: preferential solvation. **Macromolecules**, **25**(16), 4134–4141.
- Azzam, R. M. A. (n.d.). ELLIPSOMETRY, Handbook of Optic, OSA Press.
- Basaran, O. A. 2002. Small-scale free surface flows with breakup: Drop formation and emerging applications. **AIChE Journal**, **48**(9), 1842–1848.
- Ben Haddada, M., Huebner, M., Casale, S., Knopp, D., Niessner, R., Salmain, M., & Boujday, S. 2016. Gold Nanoparticles Assembly on Silicon and Gold Surfaces: Mechanism, Stability, and Efficiency in Diclofenac Biosensing. *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**(51), 29302–29311.
- Bhushan, B., & Fuchs, H. (Harald). 2006. Applied scanning probe methods II : scanning probe microscopy techniques. Springer.
- Bianca M. I. van der Zande, Marcel R. Böhmer, Lambertus G. J. Fokkink, and, & Christian Schönenberger. 1997. Aqueous Gold Sols of Rod-Shaped Particles. **J. Phys. Chem. B**, **101**, 6, 852-854.
- Bidault, S., García de Abajo, F. J., & Polman, A. 2008. Plasmon-Based Nanolenses Assembled on a Well-Defined DNA Template. **Journal of the American Chemical Society**, **130**(9), 2750–2751.
- Biswas, S., Liu, X., Jarrett, J. W., Brown, D., Pustovit, V., Urbas, A., Knappenberger, Jr., K. L., Nealey, P. F. & Vaia, R. A. 2015. Nonlinear Chiro-Optical Amplification by Plasmonic Nanolens Arrays Formed via Directed Assembly of Gold Nanoparticles. **Nano Letters**, **15**(3), 1836–1842.
- Bohren, C. F., & Huffman, D. R. 2004. Absorption and scattering of light by small

particles, John Wiley and Sons press.

- Brown, L. V, Sobhani, H., Lassiter, J. B., Nordlander, P., & Halas, N. J. 2010. Heterodimers: Plasmonic Properties of Mismatched Nanoparticle Pairs. **ACS Nano**, **4**(2), 819–832.
- Bu, Y., & Lee, S. 2012. Influence of Dopamine Concentration and Surface Coverage of Au Shell on the Optical Properties of Au, Ag, and Ag core Au shell Nanoparticles. **ACS Applied Materials & Interfaces**, **4**(8), 3923–3931.
- Bunker, B. C., Carpick, R. W., Assink, R. A., Thomas, M. L., Hankins, M. G., Voigt, J. A., Sipola D., Boer M. P., Gulley, G. L. 2000. Impact of solution agglomeration on the deposition of self-assembled monolayers. **Langmuir**, **16**(20), 7742–7751.
- Cha, S. K., Mun, J. H., Chang, T., Kim, S. Y., Kim, J. Y., Jin, H. M., Lee, J. Y., Shin, J., Kim, K.H. & Kim, S. O. 2015. Au–Ag Core–Shell Nanoparticle Array by Block Copolymer Lithography for Synergistic Broadband Plasmonic Properties. **ACS Nano**, **9**(5), 5536–5543.
- Chen, J., Alonzo, J., Yu, X., Hong, K., Messman, J. M., Ivanov, I., Lavrik, N. V., Banerjee, M., Rathore, R., Sun, Z., Li, D., Mays, J. W., Sumpter, B. G., Kilbey II, S. M. 2013. Grafting density effects, optoelectrical properties and nano-patterning of poly(para-phenylene) brushes. **Journal of Materials Chemistry A**, **1**(43), 13426.
- Clayfield, E. J., & Lumb, E. C. 1966a. A theoretical approach to polymeric dispersant action I. Calculation of entropic repulsion exerted by random polymer chains terminally adsorbed on plane surfaces and spherical particles. **Journal of Colloid And Interface Science**, **22**(3), 269–284.
- Clayfield, E. J., & Lumb, E. C. 1966b. A theoretical approach to polymeric dispersant action II. Calculation of the dimensions of terminally adsorbed macromolecules. **Journal of Colloid And Interface Science**, **22**(3), 285–293.
- Compagnini, G., Messina, E., Puglisi, O., & Nicolosi, V. 2007. Laser synthesis of Au/Ag colloidal nano-alloys: Optical properties, structure and composition. **Applied Surface Science**, **254**(4), 1007–1011.
- Cui, Y. 2001. Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled Using Silicon Nanowire Building Blocks. **Science**, **291**(5505), 851–853.
- Cullity, B. D. Bernard D., & Graham, C. D. Chad D. 2009. Introduction to magnetic

materials. IEEE/Wiley.

- De Angelis, F., Gentile, F., Mecarini, F., Das, G., Moretti, M., Candeloro, P., Coluccio, Cojoc, M. L., G., Accardo, A., Liberale, C., Zaccaria, R. P., Perozziello, G., Tirinato, L., Toma, A., Cuda, G., Cingolani, R., Di Fabrizio, E. 2011. Breaking the diffusion limit with super-hydrophobic delivery of molecules to plasmonic nanofocusing SERS structures. **Nature Photonics**, 5(11), 682–687.
- De Gennes, P. G. 1980. Conformations of Polymers Attached to an Interface. **Macromolecules**, 13(5), 1069–1075.
- Diamanti, S., Arifuzzaman, S., Genzer, J., & Vaia, R. A. 2009. Tuning Gold Nanoparticle–Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Brush Interactions: From Reversible Swelling to Capture and Release. **ACS Nano**, 3(4), 807–818.
- Dixon, M. C. 2008. Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring: enabling real-time characterization of biological materials and their interactions. **Journal of Biomolecular Techniques : JBT**, 19(3), 151–158.
- Egerton, R. F. 2005. Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM, Springer.
- 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(3), 209–217.
- Farmer, S. C., & Patten, T. E. 2001. Photoluminescent Polymer/Quantum Dot Composite Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, 13(11), 3920–3926.
- Geoffrey Ingram Taylor. 1964. Disintegration of water drops in an electric field. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, 280(1382), 383–397.
- Gnanappa, A. K., O'Murchu, C., Slattery, O., Peters, F., O'Hara, T., Aszalós-Kiss, B., & Tofail, S. A. M. 2008. Effect of annealing on improved hydrophobicity of vapor phase deposited self-assembled monolayers. **Journal of Physical Chemistry C**, 112(38), 14934–14942.
- Gong, Y., Wang, M. C. P., Zhang, X., Ng, H. W., & Gates, B. D. 2012. Optimizing the quality of monoreactive perfluoroalkylsilane-based self-assembled monolayers.

- Langmuir**, **28**(32), 11790–11801. <https://doi.org/10.1021/la301742s>
- Goodhew, P. J., Humphreys, J., & Humphreys, J. 2014. *Electron Microscopy and Analysis*, Third Edition, CRC Press.
- Halas, N. J., Lal, S., Chang, W.-S., Link, S., & Nordlander, P. 2011. Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures. **Chemical Reviews**, **111**(6), 3913–3961.
- Halperin, A., Tirrell, M., & Lodge, T. P. 1992. Tethered chains in polymer microstructures. In *Macromolecules: Synthesis, Order and Advanced Properties* (pp. 31–71).
- Han, E., Kang, H., Liu, C.-C., Nealey, P. F., & Gopalan, P. 2010. Graphoepitaxial Assembly of Symmetric Block Copolymers on Weakly Preferential Substrates. **Advanced Materials**, **22**(38), 4325–4329.
- Han, E., Kim, M., & Gopalan, P. 2012. Chemical Patterns from Surface Grafted Resists for Directed Assembly of Block Copolymers. **ACS Nano**, **6**(2), 1823–1829.
- Han, E., Leolukman, M., Kim, M., & Gopalan, P. 2010. Resist Free Patterning of Nonpreferential Buffer Layers for Block Copolymer Lithography. **ACS Nano**, **4**(11), 6527–6534.
- Harutyunyan, H., Martinson, A. B. F., Rosenmann, D., Khorashad, L. K., Besteiro, L. V., Govorov, A. O., & Wiederrecht, G. P. 2015. Anomalous ultrafast dynamics of hot plasmonic electrons in nanostructures with hot spots. **Nature Nanotechnology**, **10**(9), 770–774.
- Heilweil, E. J., & Hochstrasser, R. M. 1985. Nonlinear spectroscopy and picosecond transient grating study of colloidal gold. **The Journal of Chemical Physics**, **82**(11), 4762–4770.
- Höök, F., Rodahl, M., P. Brzezinski, and, & Kasemo, B. 1998. Energy Dissipation Kinetics for Protein and Antibody–Antigen Adsorption under Shear Oscillation on a Quartz Crystal Microbalance, **Langmuir**, **14**, 729–734.
- Inkson, B. J. 2016. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 17–43).
- Jain, P. K., & El-Sayed, M. A. 2010. Plasmonic coupling in noble metal nanostructures.

Chemical Physics Letters, **487**(4–6), 153–164.

- Javier Bravo, Lei Zhai, Zhizhong Wu, Robert E. Cohen, and, Michael F. Rubner, 2007. Transparent Superhydrophobic Films Based on Silica Nanoparticles, **Langmuir**, **23** (13), 7293-7298 .
- Jayasinghe, S. N., & Edirisinghe, M. J. 2004. Electric-field driven jetting from dielectric liquids. **Applied Physics Letters**, **85**(18), 4243–4245.
- Jiang, L., Zou, C., Zhang, Z., Sun, Y., Jiang, Y., Leow, W., Liedberg, B., Li, S., Chen, X. 2014. Synergistic Modulation of Surface Interaction to Assemble Metal Nanoparticles into Two-Dimensional Arrays with Tunable Plasmonic Properties. **Small**, **10**(3), 609–616.
- Kang, C., Crockett, R. M., & Spencer, N. D. 2014. Molecular-Weight Determination of Polymer Brushes Generated by SI-ATRP on Flat Surfaces. **Macromolecules**, **47**(1), 269–275.
- 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, **J. Phys. Chem. B**, **310**(73), 668-677.
- Kim, K., Xu, X., Guo, J., & Fan, D. L. 2014. Ultrahigh-speed rotating nanoelectromechanical system devices assembled from nanoscale building blocks. **Nature Communications**, **5**(1), 3632.
- 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.
- Kleinman, S. L., Frontiera, R. R., Henry, A. I., Dieringer, J. A., & Van Duyne, R. P. 2013. Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots. **Physical Chemistry Chemical Physics**, **Vol. 15**, pp. 21–36.
- Lai, P. Y., & Halperin, A. 1991. Polymer brush at high coverage. **Macromolecules**, **24**(17), 4981–4982.
- Lassiter, J. B., Sobhani, H., Knight, M. W., Mielczarek, W. S., Nordlander, P., & Halas, N. J. 2012. Designing and Deconstructing the Fano Lineshape in Plasmonic Nanoclusters. **Nano Letters**, **12**(2), 1058–1062.

- Le, F., Brandl, D. W., Urzhumov, Y. A., Wang, H., Kundu, J., Halas, N. J., ... Nordlander, P. 2008. Metallic nanoparticle arrays: A common substrate for both surface-enhanced Raman scattering and surface-enhanced infrared absorption. **ACS Nano**, **2**(4), 707–718.
- Lee, H., Dellatore, S. M., Miller, W. M., & Messersmith, P. B. 2007. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. **Science**, **318**(5849), 426–430.
- Link, S., Burda, C., Mohamed, M. B., Nikoobakht, B., & El-Sayed, M. A. 2000. Femtosecond transient-absorption dynamics of colloidal gold nanorods: Shape independence of the electron-phonon relaxation time. **Physical Review B**, **61**(9), 6086–6090.
- Link, S., Burda, C., Nikoobakht, B., & El-Sayed, M. A. 1999. How long does it take to melt a gold nanorod?: A femtosecond pump–probe absorption spectroscopic study. **Chemical Physics Letters**, **315**(1–2), 12–18. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01214-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01214-2)
- Liu, N., Tang, M. L., Hentschel, M., Giessen, H., & Alivisatos, A. P. 2011. Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus. **Nature Materials**, **10**(8), 631–636.
- Liu, X., Biswas, S., Jarrett, J. W., Poutrina, E., Urbas, A., Knappenberger, K. L., Vaia, R. A., Nealey, P. F. 2015. Deterministic Construction of Plasmonic Heterostructures in Well-Organized Arrays for Nanophotonic Materials. **Advanced Materials**, **27**(45), 7314–7319. <https://doi.org/10.1002/adma.201503336>
- Lloyd, J. A., Ng, S. H., Liu, A. C. Y., Zhu, Y., Chao, W., Coenen, T., Etheridge, J., Gómez, D.E., Bach, U. 2017. Plasmonic Nanolenses: Electrostatic Self-Assembly of Hierarchical Nanoparticle Trimers and Their Response to Optical and Electron Beam Stimuli. **ACS Nano**, **11**(2), 1604–1612. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07336>
- Mackor, E. 1951. A theoretical approach of the colloid-chemical stability of dispersions in hydrocarbons. **Journal of Colloid Science**, **6**(5), 492–495.
- Mackor, E. , & van der Waals, J. 1952. The statistics of the adsorption of rod-shaped molecules in connection with the stability of certain colloidal dispersions. **Journal of Colloid Science**, **7**(5), 535–550.

- Mallin, M. P., & Murphy, C. J. 2002. Solution-Phase Synthesis of Sub-10 nm Au–Ag Alloy Nanoparticles. **Nano Letters**, **2**(11), 1235–1237.
- Man, Y. K. 2019. Instrumental Methods of Analysis and Laboratory Lecture 3 Microscopy (II): scanning electron microscopy & scanning probe microscopy. Retrieved September 5, 2019, from http://www.cityu.edu.hk/phy/appkchu/AP5301/AP5301_lecture3_SEM.pdf
- Melnikau, D., Govyadinov, A. A., Sánchez-Iglesias, A., Grzelczak, M., Liz-Marzán, L. M., & Rakovich, Y. P. 2017. Strong Magneto-Optical Response of Nonmagnetic Organic Materials Coupled to Plasmonic Nanostructures. **Nano Letters**, **17**(3), 1808–1813.
- Merlen, A., Gadenne, V., Romann, J., Chevallier, V., Patrone, L., & Valmalette, J. C. 2009. Surface enhanced Raman spectroscopy of organic molecules deposited on gold sputtered substrates. **Nanotechnology**, **20**(21), 215705.
- Milner, S. T. 1991. Polymer Brushes. **Science**, **251**(4996), 905–914.
- Kerker, M. 1969. The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation, Academic Press.
- Min, S. Y., Kim, T. S., Kim, B. J., Cho, H., Noh, Y. Y., Yang, H., Cho, J. H., Lee, T. W. 2013. Large-scale organic nanowire lithography and electronics. **Nature Communications**, **4**(1), 1773.
- Mironov, V. L. 2004. Fundamentals of Scanning Probe Microscopy. In the Russian Academy of Sciences Institute of Physics of Microstructures, NT-MDT.
- Moh, L. C. H., Losego, M. D., & Braun, P. V. 2011. Solvent Quality Effects on Scaling Behavior of Poly(methyl methacrylate) Brushes in the Moderate- and High-Density Regimes. **Langmuir**, **27**(7), 3698–3702.
- Mohammadi, M., Salehi, A., Branch, R. J., Cygan, L. J., Besirli, C. G., & Larson, R. G. 2017. Growth Kinetics in Layer-by-Layer Assemblies of Organic Nanoparticles and Polyelectrolytes. **ChemPhysChem**, **18**(1), 128–141.
- Mona B. Mohamed, Kamal Z. Ismail, , Stephan Link, and, & El-Sayed, M. A. (1998). Thermal Reshaping of Gold Nanorods in Micelles.
- Mulvaney, P., Giersig, M., & Henglein, A. 1992. Surface chemistry of colloidal gold:

deposition of lead and accompanying optical effects. *The Journal of Physical Chemistry*, **96**(25), 10419–10424.

Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. 2004. Retrieved from https://royalsociety.org/media/Royal_Society_Content/policy/publications/2004/9693.pdf

Nepal, D., Onses, M. S., Park, K., Jespersen, M., Thode, C. J., Nealey, P. F., & Vaia, R. A. 2012. Control over Position, Orientation, and Spacing of Arrays of Gold Nanorods Using Chemically Nanopatterned Surfaces and Tailored Particle–Particle–Surface Interactions. *ACS Nano*, **6**(6), 5693–5701.

O’Sullivan, C. K., & Guilbault, G. G. 1999. Commercial quartz crystal microbalances – theory and applications. *Biosensors and Bioelectronics*, **14**(8–9), 663–670.

Olsson, A. L. J., Quevedo, I. R., He, D., Basnet, M., & Tufenkji, N. 2013. Using the Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring to Evaluate the Size of Nanoparticles Deposited on Surfaces. *ACS Nano*, **7**(9), 7833–7843.

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.

Park, J.-U., Hardy, M., Kang, S. J., Barton, K., Adair, K., Mukhopadhyay, D. kishore, Lee, C. Y., Strano, M. S., Alleyne, A. G., Georgiadis, J. G., Ferreira, P. M., Rogers, J. A. 2007. High-resolution electrohydrodynamic jet printing. *Nature Materials*, **6**(10), 782–789.

Patil, R. R., Turgman-Cohen, S., Šrogl, J., Kiserow, D., & Genzer, J. 2015. On-Demand Degrafting and the Study of Molecular Weight and Grafting Density of Poly(methyl methacrylate) Brushes on Flat Silica Substrates. *Langmuir*, **31**(8), 2372–2381.

Patze, S., Huebner, U., Weber, K., Cialla-May, D., & Popp, J. 2016. TopUp Plasmonic Arrays for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Advanced Materials Interfaces*, **3**(19), 1600549.

- 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**, 2114–2122.
- Pikul, J. H., Gang Zhang, H., Cho, J., Braun, P. V., & King, W. P. 2013. High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes. **Nature Communications**, **4**(1), 1732.
- Rao, W., Wang, D., Kups, T., Baradács, E., Parditka, B., Erdélyi, Z., & Schaaf, P. 2017. Nanoporous Gold Nanoparticles and Au/Al₂O₃ Hybrid Nanoparticles with Large Tunability of Plasmonic Properties. **ACS Applied Materials & Interfaces**, **9**(7), 6273–6281.
- Robenek, H. 1990. Colloidal gold: Principles, methods, and applications vols. I and II (vol. III in preparation) Edited by M. A. Hayat Academic Press, Inc., New York, 1989 ISBN 0-12-333927-8, Vol. I, 536 pages ISBN 0-12-333928-6, Vol. II, 484 pages. **Scanning**, **12**(4), 244–244.
- Romo-Herrera, J. M., Alvarez-Puebla, R. A., & Liz-Marzán, L. M. 2011a. Controlled assembly of plasmonic colloidal nanoparticle clusters. **Nanoscale**, **3**(4), 1304–1315.
- Sakir, M., Pekdemir, S., Karatay, A., Küçüköz, B., Ipekci, H. H., Elmali, A., Demirel, G., Onses, M. S. 2017. Fabrication of Plasmonically Active Substrates Using Engineered Silver Nanostructures for SERS Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, **9**(45), 39795–39803.
- Serhiy Malynych, Igor Luzinov, and, & Chumanov, G. 2002. Poly(Vinyl Pyridine) as a Universal Surface Modifier for Immobilization of Nanoparticles, **J. Phys. Chem. B**, **106**(6), 1280-1285.
- Sharma, M., Pudasaini, P. R., Ruiz-Zepeda, F., Vinogradova, E., & Ayon, A. A. 2014. Plasmonic Effects of Au/Ag Bimetallic Multispiked Nanoparticles for Photovoltaic Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, **6**(17), 15472–15479.
- Sheen Mers, S. V., Umadevi, S., & Ganesh, V. 2017. Controlled Growth of Gold Nanostars: Effect of Spike Length on SERS Signal Enhancement. **ChemPhysChem**, **18**(10), 1358–1369.
- Sheikholeslami, S., Jun, Y., Jain, P. K., & Alivisatos, A. P. 2010. Coupling of Optical

- Resonances in a Compositionally Asymmetric Plasmonic Nanoparticle Dimer. **Nano Letters**, **10**(7), 2655–2660.
- Stolarczyk, J. K., Deak, A., & Brougham, D. F. 2016. Nanoparticle Clusters: Assembly and Control Over Internal Order, Current Capabilities, and Future Potential. **Advanced Materials**, **28**(27), 5400–5424.
- Sutanto, E., Shigeta, K., Kim, Y. K., Graf, P. G., Hoelzle, D. J., Barton, K. L., Alleyne, A. G., Ferreira, P. M., Rogers, J. A. 2012. A multimaterial electrohydrodynamic jet (E-jet) printing system. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, **22**(4), 045008.
- Sweat, D. P., Kim, M., Yu, X., & Gopalan, P. 2013. A Single-Component Inimer Containing Cross-Linkable Ultrathin Polymer Coating for Dense Polymer Brush Growth. **Langmuir**, **29**(11), 3805–3812.
- Sweat, D. P., Kim, M., Yu, X., Schmitt, S. K., Han, E., Choi, J. W., & Gopalan, P. 2013. A Dual Functional Layer for Block Copolymer Self-Assembly and the Growth of Nanopatterned Polymer Brushes. **Langmuir**, **29**(41), 12858–12865.
- Tan, S. J., Campolongo, M. J., Luo, D., & Cheng, W. 2011. Building plasmonic nanostructures with DNA. **Nature Nanotechnology**, **6**(5), 268–276.
- Temer S. Ahmadi, †, Stephan L. Logunov, and, & El-Sayed, M. A. 1996. Picosecond Dynamics of Colloidal Gold Nanoparticles, **J. Phys. Chem.**, **100**(20), 8053-8056.
- Trindade, T., O'Brien, P., & Pickett, N. L. 2001. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. **Chemistry of Materials**, **13**(11), 3843–3858.
- Turek, V. A., Francescato, Y., Cadinu, P., Crick, C. R., Elliott, L., Chen, Y., Urland, V., Ivanov, A. P., Velleman, L., Hong, M., Maier, S. A., Giannini, V., Edel, J. B. 2016. Self-Assembled Spherical Supercluster Metamaterials from Nanoscale Building Blocks. **ACS Photonics**, **3**(1), 35–42.
- Van der Waarden, M. 1951. Adsorption of aromatic hydrocarbons in nonaromatic media on carbon black. **Journal of Colloid Science**, **6**(5), 443–449.
- Voinova, M. V., Jonson, M., & Kasemo, B. 2002. ‘Missing mass’ effect in biosensor’s QCM applications. **Biosensors and Bioelectronics**, **17**(10), 835–841.

- Wei, H., Hossein Abtahi, S. M., & Vikesland, P. J. 2015. Plasmonic colorimetric and SERS sensors for environmental analysis. **Environmental Science: Nano**, 2(2), 120–135.
- Wu, T., Efimenko, K., & Genzer, J. 2002. Combinatorial Study of the Mushroom-to-Brush Crossover in Surface Anchored Polyacrylamide. **Journal of the American Chemical Society**, 124(32), 9394–9395.
- Xu, R., Wen, L., Wang, Z., Zhao, H., Xu, S., Mi, Y., Xu, Y., Sommerfeld, M., Fang, Y., Lei, Y. 2017. Three-Dimensional Plasmonic Nanostructure Design for Boosting Photoelectrochemical Activity. **ACS Nano**, 11(7), 7382–7389.
- Xu, X. J., Chow, P. Y., & Gan, L. M. 2002. Nanoparticles of Latexes from Commercial Polystyrene. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 2(1), 61–65.
- Yan, B., Thubagere, A., Premasiri, W. R., Ziegler, L. D., Negro, L. D., & Reinhard, B. M. 2009. Engineered SERS substrates with multiscale signal enhancement: nanoparticle cluster arrays. **ACS Nano**, 3(5), 1190–1202.
- Yilmaz, H., Pekdemir, S., Ipekci, H. H., Kiremitler, N. B., Hancer, M., & Onses, M. S. 2016. Ambient, rapid and facile deposition of polymer brushes for immobilization of plasmonic nanoparticles. **Applied Surface Science**, 385, 299–307.
- Yu-Ying Yu, Ser-Sing Chang, Chien-Liang Lee, and, & Wang, C. R. C. 1997. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties, **J. Phys. Chem. B**, 101(34), 6661-6664.
- Zeng, G., Duan, Y., Besenbacher, F., & Dong, M. 2012. Nanomechanics of Amyloid Materials Studied by Atomic Force Microscopy. In Atomic Force Microscopy Investigations into Biology - From Cell to Protein, Christopher L. Frewin, IntechOpen, DOI: 10.5772/37622.
- Zhang, M., Large, N., Koh, A. L., Cao, Y., Manjavacas, A., Sinclair, R., Nordlander, P., Wang, S. X. 2015. High-Density 2D Homo- and Hetero- Plasmonic Dimers with Universal Sub-10-nm Gaps. **ACS Nano**, 9(9), 9331–9339.
- Zhang, N., Liu, K., Liu, Z., Song, H., Zeng, X., Ji, D., Cheney, A., Jiang, A., Gan, Q. 2015. Ultrabroadband Metasurface for Efficient Light Trapping and Localization: A Universal Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrate for “All” Excitation Wavelengths. **Advanced Materials Interfaces**, 2(10), 1500142.

- Zhao, B., & Brittain, W. 2000. Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. **Progress in Polymer Science**, 25(5), 677–710.
- Zheng, Y., Rosa, L., Thai, T., Ng, S. H., Gómez, D. E., Ohshima, H., & Bach, U. 2015. Asymmetric gold nanodimer arrays: electrostatic self-assembly and SERS activity. **Journal of Materials Chemistry A**, 3(1), 240–249.
- Zhou, J., Duan, B., Fang, Z., Song, J., Wang, C., Messersmith, P. B., & Duan, H. 2014. Interfacial Assembly of Mussel-Inspired Au@Ag@ Polydopamine Core-Shell Nanoparticles for Recyclable Nanocatalysts. **Advanced Materials**, 26(5), 701–705.
- Zhou, J., Xiong, Q., Ma, J., Ren, J., Messersmith, P. B., Chen, P., & Duan, H. 2016. Polydopamine-Enabled Approach toward Tailored Plasmonic Nanogapped Nanoparticles: From Nanogap Engineering to Multifunctionality. **ACS Nano**, 10(12), 11066–11075.
- Zhu, J., Li, J., & Zhao, J. 2014. The Study of Surface Plasmon Resonance in Au-Ag-Au Three-Layered Bimetallic Nanoshell: The Effect of Separate Ag Layer. **Plasmonics**, 9(2), 435–441.
- Zhulina, E. B., Borisov, O. V., Pryamitsyn, V. A., & Birshtein, T. M. 1991. Coil-globule type transitions in polymers. 1. Collapse of layers of grafted polymer chains. **Macromolecules**, 24(1), 140–149.
- Zou, Y., Sun, C., Gong, W., Yang, X., Huang, X., Yang, T., Lu, W., Jiang, J. 2017. Morphology-Controlled Synthesis of Hybrid Nanocrystals via a Selenium-Mediated Strategy with Ligand Shielding Effect: The Case of Dual Plasmonic Au–Cu 2– x Se. **ACS Nano**, 11(4), 3776–3785.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Sami PEKDEMİR
Uyruğu: Türkiye (T.C)

Doğum Tarihi ve Yeri: 05.09.1985 - DARENDE
Medeni Durum: Evli
e-mail: samipekdemir@erciyes.edu.tr
Yazışma Adresi: Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Melikgazi/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üni., Malzeme bil. Müh.	2015
Lisans	Hacettepe Üni., M.F. Fizik Müh.	2010
Lise	Prof. Dr. Orhan Oğuz lisesi(YDA), Eskişehir	2003

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2013-Halen	Erciyes Üni., Malzeme bil. Müh.	5 yıl
2011-2013	Anadolu Üni. İleri Teknoloji ince film Lab	2 yıl
2010-2011	Eskişehir Osmangazi Üni. Plazma fiziği Lab.	1 yıl

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1. Karabel Ocal, S., Pekdemir, S., Serhatlioglu, M., Ipekci, H.H., Sahmetlioglu, E., Narin, I., Duman, F., Elbuken, C., Demirel, G., and Onses, M.S. (2019) Eco-Friendly Fabrication of Plasmonically Active Substrates Based on End-Grafted Poly(ethylene glycol) Layers. ACS Sustain. Chem. Eng., 7 (4), 4315–4324.
2. Karabel Ocal, S., Patarroyo, J., Kiremitler, N.B., Pekdemir, S., Puentes, V.F., and Onses, M.S. (2018) Plasmonic assemblies of gold nanorods on nanoscale patterns of poly(ethylene glycol): Application in surface-enhanced Raman spectroscopy. J. Colloid Interface Sci., 532, 449–455.

3. Karatay, A., Küçüköz, B., Pekdemir, S., Onses, M.S., and Elmali, A. (2017) Size and structure dependent ultrafast dynamics of plasmonic gold nanosphere heterostructures on poly (ethylene glycol) brushes. *Opt. Mater. (Amst)*, 73, 83–88.
4. Sakir, M., Pekdemir, S., Karatay, A., Küçüköz, B., Ipekci, H.H., Elmali, A., Demirel, G., and Onses, M.S. (2017) Fabrication of Plasmonically Active Substrates Using Engineered Silver Nanostructures for SERS Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (45), 39795–39803.
5. Pekdemir, S., Karabel, S., Kiremitler, N.B., Liu, X., Nealey, P.F., and Onses, M.S. (2017) Modulating the Kinetics of Nanoparticle Adsorption for Simple and High-Yield Fabrication of Plasmonic Heterostructures as SERS Substrates. *ChemPhysChem*.
6. Kiremitler, N.B., Pekdemir, S., Patarroyo, J., Karabel, S., Torun, I., Puentes, V.F., and Onses, M.S. (2017) Assembly of Plasmonic Nanoparticles on Nanopatterns of Polymer Brushes Fabricated by Electrospin Nanolithography. *ACS Macro Lett.*, 6 (6).
7. Pekdemir, S., Onses, M.S., and Hancer, M. (2017) Low temperature growth of graphene using inductively-coupled plasma chemical vapor deposition. *Surf. Coatings Technol.*, 309, 814–819.
8. Yilmaz, H., Pekdemir, S., Ipekci, H.H., Kiremitler, N.B., Hancer, M., and Onses, M.S. (2016) Ambient, rapid and facile deposition of polymer brushes for immobilization of plasmonic nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*, 385, 299–307.
9. Kürüm, U., Yaglioglu, H.G., Küçüköz, B., Oksuzoglu, R.M., Yıldırım, M., Yağcı, A.M., Pekdemir, S., and Elmali, A. (2014) Excited state dynamics of nanocrystalline VO₂ with white light continuum time resolved spectroscopy. *Opt. Commun.*, 333, 109–114.