

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

**METALİK NANOPARTİKÜLLERİN SABİTLEŞTİRİLMESİ İÇİN
POLİMER FIRÇA KAPLI FONKSİYONEL YÜZEYLERİN
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Hazırlayan
Hatice YILMAZ**

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

Yüksek Lisans Tezi

**Mayıs 2016
KAYSERİ**

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

**METALİK NANOPARTİKÜLLERİN
SABİTLEŞTİRLMESİ İÇİN POLİMER FIRÇA KAPLI
FONKSİYONEL YÜZEYLERİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Hatice YILMAZ**

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

**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FYL - 2015 – 6126 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

Mayıs 2016

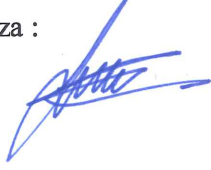
KAYSERİ

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.

Hatice YILMAZ

İmza :



YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI

Metalik nanopartiküllerin sabitleştirilmesi için polimer fırça kaplı fonksiyonel yüzeylerin üretilmesi ve karakterizasyonu adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Hatice YILMAZ



Danışman

Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES



Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD Başkanı

Doç. Dr. Mehmet HANÇER



Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES danışmanlığında **Hatice YILMAZ** tarafından hazırlanan “**Metalik Nanopartiküllerin Sabitleştirilmesi İçin Polimer Fırça Kaplı Yüzeylerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

13/05/2016

JÜRİ:

Danışman :Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

Üye :Doç. Dr. Mehmet HANÇER

Üye :Yrd. Doç. Dr. Evren MUTLUGÜN

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 17/05/2016 tarih ve 2016/23-08 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü



TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen, değerli hocam Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bilimsel çalışmaların yanında her aşamada bir hoca bir arkadaş olarak destek olan Arş.Gör. Doğan ERDEMİR ve Arş. Gör. Sami PEKDEMİR'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince imkânlarından faydalandığım ERNAM (Erciyes Nanoteknoloji Araştırma Merkezi) çalışanlarına ve Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü hocalarıma teşekkür ederim.

Yaşamımın her döneminde, her türlü desteği gösteren her zaman yanımda olan, çok sevgili aileme; en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir: Proje Numarası: FYL-2015-6126

Hatice YILMAZ

Kayseri, Mayıs 2016

METALİK NANOPARTİKÜLLERİN SABİTLEŞTİRİLMESİ İÇİN POLİMER FIRÇA KAPLI FONKSİYONEL YÜZEYLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Hatice YILMAZ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Mayıs 2016

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

ÖZET

Metalik nanopartiküllerin (NPlerin) homojen yüzeyler üzerinde sabitleştirilmesi ve organizasyonu hem fonksiyonel yüzey ve cihaz üretimi gibi teknolojik uygulamalar hem de nanoyapı-özellik ilişkilerinin incelenmesi gibi temel bilimsel çalışmalar açısından önem arz etmektedir. Islak kimyasal sentez yaklaşımlarıyla istenen boyut, şekil, yapı ve kompozisyonda hassas ve ölçeklenebilir bir şekilde üretilen metalik NPlerin birçok teknolojik uygulama ve bilimsel çalışma için yüzey üzerinde sabitleştirmeleri gerekmektedir. NPlerin yüzeyler üzerinde sabitleştirilmesi ve organizasyonu için uçlarından yüzeye aşılınmış polimer molekülleri oldukça umut verici bir platform vaat etmektedir. Polimer fırçalar olarak adlandırılan bu moleküler kaplamalar, NPlerin yüzeyler üzerinde sabitleştirilmesinde çeşitli avantajlar sunmaktadır. Polimer fırçalar ile partiküller arasındaki etkileşim hem içsel hem de dışsal etkilerle değiştirilebilmekte, böylece metalik NPlerin kolektif özelliklerinin kontrol edilebilmesine olanak tanımaktadır. İlginç özelliklerine rağmen, polimer fırçaların metalik NPlerin sabitleştirilmesiyle ilgili uygulama ve bilimsel çalışmalarda kullanımının önünde çeşitli zorluklar bulunmaktadır. Bu zorluklar aşılma şartlarının özel ortamlar gerektirmesi, uzun proses zamanları ve ticari olarak mevcut olmayan kimyasalların kullanımını içermektedir. Önceki çalışmalarda polimer fırçalarının yüzeye tutunması işlemi vakum fırınları gibi kontrollü ortamlarda ve uzun sürelerde (ör: 24 saat) gerçekleştirilmiştir. Bu koşullar hem uygulamalar açısından ölçeklenmenin hem de bilimsel açıdan yöntemin kullanımının yaygınlaşmasının önünde engel teşkil etmektedir. Bundan dolayı, bu tez çalışmasında ıslak kimyasal yöntemlerle yüksek hacimde üretilen NPlerin özelliklerinden yararlanılmasında etkin bir platformun

pratik süre ve koşullarda, ölçeklenebilir bir şekilde hazırlanması hedeflenmiştir. Alttaş yüzeylerinin polimer fırçalarla fonksiyonlandırılması, uç fonksiyonlu polimerlerin yüzeye kimyasal olarak tutundurulması yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla polimer olarak hidroksil fonksiyonlu poli(2-vinilpiridin) ve poli(etilen glikol) ince filmleri, silisyum alttaş üzerine, farklı kaplama yöntemleri kullanılarak biriktirildi. Biriktirme işleminin ardından polimerin yüzeye bağlanması için gerekli ısıtma işleminin ortamı, süresi ve sıcaklığı konusunda sistematik çalışmalar gerçekleştirildi. Polimerlerin yüzeye bağlanması ve reaksiyona girmemiş fazla polimerin yıkama ile ortamdan uzaklaştırılmasının ardından elde edilen polimer fırçalar elipsometre, goniometre ve AFM (atomik kuvvet mikroskobu) ile karakterize edildi. Elipsometre ile yüzey üzerindeki film kalınlığı, goniometre ile su temas açısı ve AFM ile de yüzey pürüzlüğü belirlendi. Hazırlanan yüzeyler küresel Au NPLeri ile muamele edildi ve partikül bağlanma yoğunlukları SEM (taramalı elektron mikroskobu) resimlerinden hesaplandı. Küresel Au NPLerinin yüzeye sabitleştirilmesi prosesinin gerçek zamanlı bir şekilde izlenebilmesine imkan tanınması nedeniyle disipasyon ölçümlü kuartz kristal mikroterazi ile ölçümler gerçekleştirildi. Küresel Au NPLerinin plazmonik özellikleri Raman spektroskopisinde yüzey zenginleştirilmiş Raman saçılması etkilerinin ölçülmesiyle incelendi. Polimer fırçaların ve yüzeye sabitleştirilmiş NPLerin mekanik dayanımlarının test edilmesi için kum ve yapışkan bant aşınma testleri kullanıldı. Bu tez çalışmasında sunulan sonuçlar, poli(2-vinilpiridin) fırçalarla fonksiyonlandırılmış alttaşların hava ortamında ve kısa sürelerde farklı kaplama teknikleri kullanılarak hazırlanabileceğini göstermiştir. Yüzeye aşılınmış poli(2-vinilpiridin) fırçaları çapları 20 nm olan Au NPLerini ~ 600 partikül/ μm^2 'ye kadar varan yoğunluklarda yüzeye sabitleştirebilmiştir. Moleküler kaplamaların hava koşullarında ticari olarak mevcut kimyasallar ile farklı kaplama yöntemleri ile hazırlanabilmesi sunulan platformun pratik uygulamalarda ve bilimsel çalışmalarda kullanımı için oldukça umut vaat etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Polimer fırça, metalik nanopartiküller, fonksiyonel yüzeyler, polimer ince filmler

**FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF FUNCTIONAL SURFACES
COATED WITH POLYMER BRUSHES FOR IMMOBILIZATION OF
METALLIC NANOPARTICLES**

Hatice YILMAZ

Erciyes University, Institute of Science and Technology

Master Thesis, May 2016

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

ABSTRACT

The immobilization and organization of metallic nanoparticles (NPs) on surfaces are important for technological applications and scientific studies such as fabrication of functional devices and investigation of structure property relationships. Colloidal metallic NPs can now be synthesized in a scalable manner using wet chemistry approaches with precise control over their size, geometry, structure and composition. It is often necessary to immobilize colloidal metallic NPs on the surface of substrates for technological applications and scientific studies. Polymer molecules that are end-grafted to solid substrates show great promise for the immobilization of colloidal NPs. Termed as polymer brushes, these molecular coatings have inherent advantages in the immobilization of NPs. The interaction between the brushes and NPs can be tuned with the intrinsic properties of the particle and polymer. This interaction can be further varied by external stimuli allowing control over the collective properties of NPs. Despite all these advantages, practical difficulties prevent wide usage of polymer brushes in immobilization of NPs for practical applications and scientific studies. These difficulties include grafting conditions that require specific environment and equipment, long processing times and chemical formulations that are not commercially available. In previous studies, grafting of polymer brushes to the surfaces has been performed in a controlled atmosphere such as a vacuum oven by annealing at long times (e.g. 24 h). These difficulties prevent scalable fabrication of polymer brush functionalized surfaces for applications and wide spread usage of these materials in scientific studies. The objective of this thesis was preparation of polymer brush grafted substrates using practical conditions and short processing times, and presenting an effective platform for immobilization of NPs that are available at bulk quantities through wet chemistry

methods. Functionalization of the substrates with polymer brushes was performed by chemical attachment of end-functional polymers to the surface using grafting to approach. For this purpose, thin films of hydroxyl-terminated poly(2-vinylpyridine) and poly(ethylene glycol) were deposited on silicon substrates using different coating methods. Systematic studies were performed on the atmosphere, temperature and time of the thermal annealing step which is necessary for grafting of the polymer chains to the surface of the substrate. The removal of the unreacted and excess polymers resulted in polymer brush grafted substrates which were characterized by different techniques. The thickness of the brushes were measured using an ellipsometer. The water contact angle of the substrate was determined by a goniometer. The surface roughness was measured using an atomic force microscopy. Following the immobilization of Au NPs on the polymer brush grafted substrates, the number of immobilized particles were determined by SEM imaging. A quartz crystal microbalance with dissipation monitoring was used for real-time investigation of the immobilization process. Surface enhanced Raman scattering effects on the immobilized Au NPs were studied as a measure of the plasmonic properties of the particles. The tape and sand abrasion tests were used to investigate the mechanical robustness of the polymer brushes and immobilized NPs. The results presented here demonstrate the ability to prepare substrates functionalized with poly(2-vinylpyridine) brushes at ambient conditions at short processing times using a range of different coating techniques that include spin-coating, spray-coating and drop-casting. The grafted poly(2-vinylpyridine) brushes can immobilize spherical Au nanoparticles that are 20 nm in diameter, on the surface of substrates with densities as high as ~ 600 particles/ μm^2 . The ability to prepare such molecular coatings in ambient conditions using commercially available reagents with different deposition methods appears highly promising for wide spread usage of the presented platform in practical applications and scientific research.

Keywords: Polymer brush, metallic nanoparticles, functional surfaces, polymer thin films

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI	ii
KABUL ONAY SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
GİRİŞ	1

1.BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Nanopartiküller	5
1.2. Au Nanopartiküller(AuNPlar).....	6
1.2.1. AuNPlerin Tarihçesi	7
1.2.2. AuNPlerin Özellikleri	7
1.3. Polimer Fırçaların Tarihi Geçmişi	8
1.3.1. Polimer Fırçaların Genel Özellikleri	9
1.4. Yüzey Aşılı Polimer Fırçaların Oluşumu.....	11
1.4.1. Yüzeye Aşılama Metodu	11
1.4.2. Yüzeyden Aşılama Metodu	13
1.5. Literatür Çalışmaları	14
1.5.1. Metal Biriktirme ve Litografi	14
1.5.2. Kendiliğinden Düzenlenen Tek Tabakalar	15
1.5.3. Polimer Fırçalar	16

2.BÖLÜM

YÖTEM VE MATERYAL

2.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler	17
2.2.Silisyum Yüzeylerin Temizlenmesi	17
2.3.Polimer Fırçalarla Fonksiyonlandırılmış Yüzeylerin Hazırlanması	18
2.3.1.Poli(etilen glikol) Fırçalarla Fonsiyonlandırılmış Altaşların Hazırlanması.....	18
2.3.2. Metalik NPlerin PEG Fırçalar Üzerinde Sabitleştirilmesi ve Organizasyonu	20
2.3.3.Poli(2-vinil piridin) Fırçalarla Fonsiyonlandırılmış Altaşların Hazırlanması.....	21
2.3.4.Uç Fonksiyonlu Polimerlerin Yüzey Üzerine Biriktirilmesi	21
2.3.4.1. Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin- Coating)	21

2.3.4.2. Püskürtme ile Kaplama Yöntemi (sprey kaplama)	23
2.3.4.3. Damlama ile Kaplama (Drop - Casting) :	25
2.3.5. Metalik NPLerin P2VP Fırçalar Üzerinde Sabitleştirilmesi ve Organizasyonu	26
2.4. Polimer Fırçalarla Fonksiyonlandırılmış Altaşların Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar ve Teknikler	26
2.4.1. Elipsometre	27
2.4.2. Uv-Ozone.....	28
2.4.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	30
2.4.4. Goniometre	31
2.4.5. Disipasyon Ölçümlü Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM-D).....	33
2.4.5.1. QCM-D Sensor Üzerinde P2VP Fırçalarla Fonsiyonlandırılmış Altaşların Hazırlanması	34
2.4.5.2. Au NPLerin P2VP fırçalarla fonksiyonlandırılmış QCM-D Sensor Üzerinde Üzerinde Sabitleştirilmesi	35
2.4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	37
2.4.7. Raman Spektroskopisi.....	39
2.5. Kum Testi.....	42
2.6. Bant Testi.....	43

3.BÖLÜM

BULGULAR

3.1. PEG İle İlgili Deneysel Çalışmalar	44
3.1.1. Goniometre, Elipsometre ve SEM Analizler	44
3.2. P2VP ile İlgili Deneysel Çalışmalar	51
3.2.1. Goniometre, Elipsometre ve SEM Analizleri	51
3.2.2. Farklı Kaplama Yöntemleri ile P2VP Fırçalarının Biriktirilmesi	57
3.2.3. NPileMuamele Süresinin Partikül Bağlanma Yoğunluğuna Etkisi	62
3.2.4. Raman Spektroskopisi Analizleri	64
3.2.5. Yapışkan Bant ve Kum Aşınma Testleri	66

4.BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma ve Sonuç.....	68
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	81

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Nanopartiküllerin doğası ve sahip olabileceği özellikler.....	6
Şekil 1.2. Tanecik boyutu ile değişen kolloidal altın çözeltisi renkleri.....	8
Şekil 1.3. Polimer fırçaların şematik gösterimi	10
Şekil 1.4. Düşük ve yüksek aşılama yoğunluğuna sahip polimer fırçaların yapısı	11
Şekil 1.5. Polimer fırçaların “yüzeye aşılama” metodu ile sentezlenmesi.....	12
Şekil 1.6. Polimer fırçaların “yüzeyden aşılama” metodu ile sentezlenmesi	13
Şekil 1.7. Metalik NPLerin çeşitliliği ve kolektif özellikleri	15
Şekil 2.1. PEG fırçaların yüzeye tutunmalarının şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.2. Silisyum alttaşı üzerinde PEG fırçaların oluşum süreçleri.	19
Şekil 2.3. Döndürme ile kaplama yönteminin işlem aşamaları	22
Şekil 2.4. Tez çalışmasında kullanılan döndürerek kaplama cihazı	23
Şekil 2.5. Damlama ile Kaplama (Drop - Casting) yönteminin işlem aşamaları.....	25
Şekil 2.6. Elipsometre cihazının genel görünümü	28
Şekil 2.7. UV- Ozon cihazı.....	29
Şekil 2.8. Kantilever’e ait fotoğraf	30
Şekil 2.8.1. AFM mikroskobuna ait şematik gösterim	31
Şekil 2.9. Goniyometre cihazı.....	32
Şekil 2.10. Kuvars Kristal Mikrobaleans cihazı	35
Şekil 2.10.1. Kuvars kristal sensörü	36
Şekil 2.10.2. Akış hücresi resmi	36
Şekil 2.10.3. Kuvars kristale sürekli akış sağlayan mikro pompa	37
Şekil 2.11. SEM cihazı	37
Şekil 2.11.1. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi	38
Şekil 2.12. Raman spektroskopisi cihazı	40

Şekil 2.12.1. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması	41
Şekil 2.13. Kum aşınma deneyi şematik çizimi.	42
Şekil 3.1. PEG fırçaların kalınlık ve aşınma yoğunluklarının molekül ağırlık ile değişimi	45
Şekil 3.2. Farklı molekül ağırlıklarında PEG fırçalar üzerinde birim alanda ($1\mu\text{m}^2$) sabitleştirilmiş nanopartikül sayıları ve örnek SEM resimleri.	46
Şekil 3.3. Glove box ortamında ısıtılan PEG fırçaların a) elipsometrik kalınlıkları, b) hesaplanmış aşınma yoğunlukları (bir nanometrekareye düşen polimer zincir sayısı) Yatay eksen ısıtma sıcaklığını göstermektedir.....	48
Şekil 3.4. Glove box ortamında ısıtılan PEG fırçaların üzerinde altın nanopartiküllerinin sabitleştirilmesinin ardından SEM resimleri.	47
Şekil 3.5. Birim alana (μm^2) düşen yüzeyde sabitleştirilmiş partikül sayısı.....	49
Şekil 3.6. Hava ortamında ısıtılan PEG fırçaların üzerinde altın nanopartiküllerinin sabitleştirilmesinin ardından SEM resimleri.	51
Şekil 3.7. P2VP fırça özelliklerine ısıtma sıcaklığının etkisi.....	54
Şekil 3.8. Farklı sıcaklıklarda ısıtma sonucu elde edilen P2VP fırçaların, aşınma yoğunlukları.	55
Şekil 3.9. Farklı ısıtma sürelerinde $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilen P2VP fırçaların kalınlıkları ve birim alana (μm^2) düşen yüzeyde sabitleştirilmiş partikül sayısı	56
Şekil 3.10. Farklı ısıtma sürelerinde $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilen P2VP fırçaların kalınlıkları ve birim alana (μm^2) düşen yüzeyde sabitleştirilmiş partikül sayısı.	57
Şekil 3.11. P2VP fırçaların farklı kaplama yöntemleri kullanarak biriktirilmesi..	61
Şekil 3.12. NP sabitleştirilme prosesinin kinetiğinin incelenmesi.....	63
Şekil 3.13. P2VP fırça üzerinde sabitlenmiş olan Au NP'lerin SERS sonuçları.	65
Şekil 3.14. Mekanik aşınma testlerinin P2VP fırçalar ve sabitleştirilmiş Au NP'leri üzerindeki etkisi.	67

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1. Silisyum alttaş temizleme prosedürlerinin karşılaştırılması	29
Tablo 2. Hava ortamında farklı sıcaklıklarda ısıtılan PEG fırçaların kalınlıkları	50
Tablo 3. Damlama kaplama yöntemi kullanılarak biriktirilen P2VP fırçaların kalınlığına çözücü etkisi.	59
Tablo 4. Sprey kaplama kullanılarak biriktirilen P2VP fırçaların kalınlığına konsantrasyon etkisi	60
Tablo 5. Biriktirilen filmlerin pürüzlülük değerleri.	61

KISALTMALAR

Au NP

LSPR

SIP

NP

SAM

DMF

P2VP

PEG

AFM

QCM-D

SiO₂

YPR

 Δf

SEM

EDX

 N_A

Mn

H

SERS

s

SDS

ACIKLAMALAR

Altın nanopartikül

Yüzey plazmon rezonansı

Yüzeyde başlatılan polimerizasyon

Nanopartikül

Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar

Dimetil-formamid

Poli(2-vinil piridin)

Poli(etilen glikol)

Atomik kuvvet mikroskobu

Disipasyon ölçümlü kuartz mikroterazi

Silisyum dioksit

Yüzey plazmon rezonansı

Frekansdaki değişimler

Taramalı elektron mikroskobu

Enerji dağılım X ışını spektroskopisi

Avagadro sayısı

Molekül ağırlığı

Elipsometrik kalınlık

Yüzeyde güçlendirilmiş Raman spektroskopisi

Saniye

Sodyum dodesil sülfat

GİRİŞ

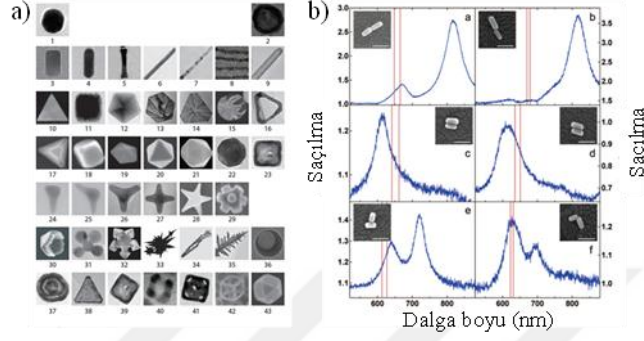
En az bir boyutu 1 ile 100 nm arasında bulunan nanopartiküller (NPlar) sahip oldukları ilginç optik,[1] elektronik,[2] manyetik[3] ve reaktivlik[4] özellikleri ile sensor,[5] biyomedikal,[6] fotovoltaiik,[7] hafıza[8] ve esnek[9] cihazlar gibi birçok teknolojik uygulama potansiyeline sahiptirler. Bilimsel olarak da malzemelerin moleküler yapısı ile yığın özellikleri arasındaki ilişkilerin[10] ve boyut etkilerinin ortaya çıkarılması,[11] NPların yapı taşı olarak kullanılarak daha kompleks nanoyapılı malzemelerin oluşturulması[12] gibi konular üzerine araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Dikkat çekici bireysel ve kolektif optik özellikleri ile metalik NPlar geçtiğimiz yıllarda araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görmüştür. Metal NPlar konusundaki araştırmalar 19. Yüzyılda Michael Faraday'e[13] kadar dayanmakla birlikte, hem sentetik kimya alanındaki hem de litografik nanoüretim tekniklerindeki gelişmeler bu alandaki araştırmaların hızlanmasına ve derinleşmesine imkân vermiştir. Nano boyuttaki metallerin sahip oldukları ilginç optik özelliklerin belirlenmesinde lokalize yüzey plazmon rezonansları (YPRları) kritik rol oynamaktadır. YPRlar, foton ile uyarılması sonucu valans elektronlarının kolektif rezonant salınımıdır. Bu durum foton frekansı ile yüzey elektronlarının salınım frekansının bir birine denk gelmesiyle oluşmaktadır.

Metalik NPların optik özellikleri iki farklı şekilde kontrol edilebilmektedir. İlk olarak, metalik NPların YPRları, bireysel partiküllerin boyut,[14] şekil,[15] malzeme kompozisyonu ve yapısına[16] göre değişiklik göstermektedir. Bu durum, metalik NPların boyut, yapı ve kompozisyonlarının hassas bir şekilde kontrol edilebilmesini gerektirmektedir. Günümüzde ıslak kimyasal sentez yöntemleri[17] zengin bir partikül menüsünü mümkün kılmaktadır. Şekil 1.a metalik NPların sentezindeki seviyeyi vurgulamakta ve partikül şekil, boyut ve yapısındaki çeşitliliği göstermektedir.

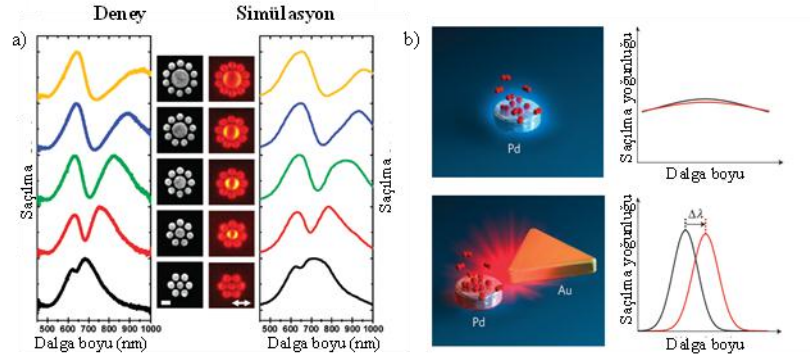
Metalik NPları ilginç kılan yönlerinden biri de bireysel partiküllerin birbiriyle etkileşime girmesi ve farklı kolektif özelliklerin ortaya çıkabilmesidir. Bir analogi ile, her bir partikül birer atom gibi davranmakta ve bir araya geldiklerinde molekül benzeri farklı özellikte nanoyapıları oluşturabilmektedir. Genel olarak aralarındaki mesafe çaplarının 2,5 katından az olduğunda komşu partiküllerin YPRları birbiriyle etkileşim içine girmekte ve bu nedenle NPların kolektif özellikleri partiküllerin mekânsal

organizasyonundan etkilenmektedir.[18], [19] Partiküller arası etkileşime iyi bir örnek Şekil 1.b’de altın nanoçubuklarla verilmektedir. Bu çalışmada[20] çubukların birbirleri arasındaki mesafe ve yönelim açılarının YPR’larını dramatik bir şekilde etkilediği görülmüştür.



Şekil 1. Metalik NPlerin çeşitliliği ve kolektif özellikleri. a) Islak kimyasal yöntemlerle sentezlenebilen farklı geometri ve yapıdaki partiküller. İlgili referanstan[19] modifiye edilmiştir. b) Nanoçubukuların optik özelliklerinin rölatif oryantasyonlarına göre değişimi. İlgili referanstan[20] modifiye edilmiştir.

Metalik NPlere olan güçlü ilginin iki ana nedeni bulunmaktadır. Bunlardan ilki temel bilimler açısından oldukça yararlı bir deney platformu [21,22] oluşturması ve nanoyapıların özelliklerinin teorik olarak anlaşılmasına imkân sağlamasıdır. Şekil 2.a’da görüldüğü üzere birçok araştırmada, NPlerin etkileşimi sonucu ortaya çıkan özellikleri modelleme yöntemleriyle anlaşılmaya çalışılmaktadır. Diğer yandan partiküllerin bireysel ve kolektif özelliklerinin nanoüretim metotları ile kontrol edilebilmesi algılama[23,24] fotovoltaiik cihazlar,[25] medikal tanı[26] ve fotokataliz[27] gibi pek çok uygulamayı mümkün kılacaktır. Bu çalışmalara iyi bir örnek Şekil 2.b da altın nanoyapılarının anten olarak kullanılmasıyla paladiyum üzerine bağlanmış hidrojen gazının tek partikül seviyesinde algılanmasıdır. Çalışmada altın NPsinin şekli ile paladiyum arasındaki mesafenin proses için hayati önem taşıdığı ortaya konmuştur.



Şekil 2. Metalik nanoyapılarının temel bilimsel çalışma ve uygulamalı alanlarda kullanımı. a) Teorik çalışmalar için bir test platformu olarak metalik yapıların nano boyutta organizasyonu. İlgili referanstan[21] modifiye edilmiştir. b) Metalik nanoyapıların özelliklerinin hidrojen gazı algılamasında kullanılması. İlgili referanstan[23] modifiye edilmiştir.

Islak kimyasal sentez yaklaşımlarıyla istenen boyut, şekil, yapı ve kompozisyonda hassas ve ölçeklenebilir bir şekilde üretilebilen metalik NPlerin birçok uygulama ve bilimsel çalışma için yüzey üzerinde sabitleştirilmeleri gerekmektedir. Burada problem, Şekil 1.a'da görüldüğü üzere, çok farklı yapılarda ve istenen özelliklerde sentezlenebilen ve bir çözücü içerisinde süspansiyon halinde bulunan partiküllerin yüzeyler üzerinde sabitleştirilerek özelliklerinden faydalanabilir hale gelinmesidir. NPlerin özelliklerinden tam anlamıyla ve çeşitli amaçlarla yararlanabilmek için bu proseste çeşitli unsurların göz önüne alınması gerekmektedir.

Öncelikli olarak NPlerin yüzey üzerine stabil ve kontrol edilebilir bir şekilde bağlanması gerekir. Partiküller çözücü içerisindeki yapı ve özelliklerini yüzey üzerinde sabitleştirme prosesi sonunda koruyabiliyor olmalıdır. Alttaş yüzeyi ile partikül arasındaki bağın stabil olması hem teknolojik uygulamalar hem de bilimsel çalışmalar açısından önemlidir. Kullanılan proseslerin yüzey üzerindeki partikül yoğunluğunu ayarlayabilir ve farklı yapı ve kompozisyondaki partiküllere uygulanabilir olması da avantaj teşkil edecektir.

Kullanılan yaklaşımlar NPlerin kolektif özelliklerini kontrol etmeye imkan tanınmalıdır. Yukarıda belirtildiği gibi metalik NPlerin kolektif özellikleri partiküllerin mekânsal organizasyonuna bağlıdır. Dolayısıyla kullanılan yaklaşımlar, partiküllerin birbiriyle ve

alttaş yüzeyiyle olan etkileşimlerini değiştirebilmeli ve partiküllerin yüzey üzerindeki mekânsal organizasyonunu (farklı boyutlardaki partiküllerin yan yana konumlandırılması ve partikül-partikül arasındaki mesafelerin değiştirilebilmesi gibi) düzenleyebilmelidir.

Son olarak, NPlerin yüzey üzerinde sabitleştirilmesi ve organizasyonu için kullanılan yöntemler pratik ortam, koşul ve sürelerde gerçekleştirilebilir olmalıdır. Teknolojik uygulamalar açısından prosesin ölçeklenebilir ve maliyetinin düşük olması hayati öneme sahiptir. Yine kullanılan proseslerin geniş bir araştırmacı kitlesinin rahatlıkla erişebileceği cihaz ve kimyasallar (ticari, özel olmayan) içermesi de bilimsel açıdan çalışmanın yaygın kullanım görmesini sağlayacaktır.

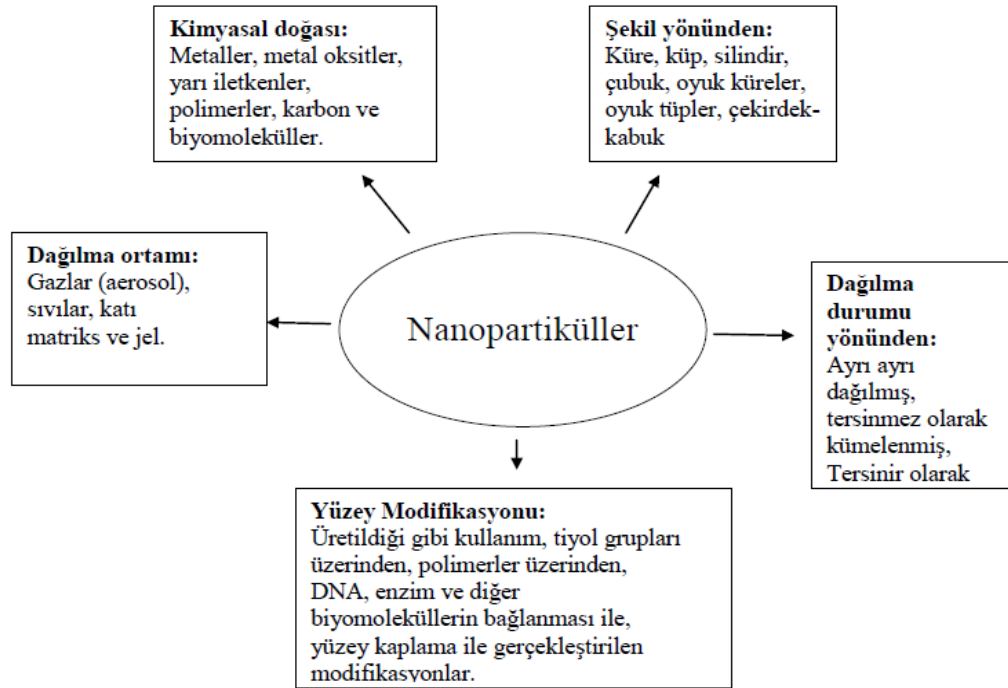
Islak kimyasal yöntemlerle yüksek hacimde üretilebilen NPlerin özelliklerinden yararlanılmasında etkin bir platformun pratik süre ve koşullarda, ölçeklenebilir bir şekilde hazırlanması hedeflenmiştir. Bu tez çalışmasında, ilk bölümde polimer fırçaların genel bir tanımı yapılmış ve özellikleri hakkında bilgi verilmiştir. İkinci bölümde çalışmalarda kullanılacak olan üretim ve karakterizasyon sistemleri ile ilgili bilgi verilmiştir. Üçüncü kısımda çeşitli parametrelerin değiştirilmesi ile üretilen numunelerin karakterizasyonu sonucu elde edilen veriler ve analiz sonuçları kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlar, polimer fırça kaplı yüzeylerin pratik koşul ve sürelerde hazırlanabildiğini ve metalik nanopartiküllerin yüzey üzerinde sabitleştirilmesini etkin bir şekilde sağladığını göstermiştir. Yüzeye kovalent olarak bağlanmış polimer molekülleri hem çok yüksek bir pürüzsüzlük hem de mekanik olarak dayanıklı bir platform ortaya koymuştur. Yüzey üzerindeki NP yoğunluğu hem fırça hazırlanma hem de partikül biriktirme koşullarıyla hassas bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Sabitleştirilmiş partiküllerin Raman spektroskopisinde yüksek bir zenginleştirme sağlayarak moleküllerin düşük konsantrasyonlarda dahi tespitini sağlaması, üretilen yüzeylerin kullanımına iyi bir örnek teşkil etmiştir.

1.BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Nanopartiküller

Terim olarak NP 1-100 nm arasındaki bir büyüklüğe sahip olan yapıları tanımlamak için kullanılır. NPler farklı kimyasal yapıya sahip malzemelerden üretilebilirler. Bu malzemelerden genel olarak kullanılanları metaller, metal oksitler, silikatlar, organik ve karbon materyaller ile biyomoleküllerdir. Morfolojik olarak ise NPler genel olarak küre, silindir, tüp şeklinde olabilirler. NPler genellikle, spesifik uygulamalara uygun yüzey modifikasyonlarının kolaylıkla gerçekleştirilebilmesi için uygun şekilde dizayn edilirler. NPler kimyasal yapılarındaki bu büyük çeşitlilik, şekil ve morfolojileri, bulundukları ortama uygunlukları ve ortamda dağılma şekilleri (şekil 1.1) nedeniyle bilim dünyasında önemli uygulama alanlarında aktif olarak kullanılmaktadır. Farklı malzemeler kullanılarak sentezlenen, özellikleri birbirinden farklı olan çeşitli NPler; kimyasal bileşiklerin sentezini, analizini ve karakterizasyonunu nano boyutta gerçekleştirdiği için nano kimyanın vazgeçilmez ilgi odağı olmuştur [31].



Şekil 1.1. Nanopartiküllerin doğası ve sahip olabileceği özellikler

NPLer son yıllarda daha fazla ilgiyi üzerine çekmiştir. Bununla birlikte blok yapıların çeşitliliği, raporlanmış tasarımlar ve yapılandırma teknikleri etkileyici olmuştur. Bu araştırmalar kolloitlerin sentezlenmesine, yeni maddeler ve yeni yüzey fonksiyonlarına dayanmaktadır. İki boyutlu kolloid dizilerin yapısı iyice belirlendikten sonra bu yapılardan yola çıkarak üç boyutlu sistemlere geçilmiştir. Son zamanlarda ise kolloit yapıları dışına çıkılarak özel NPLer, nanomalzemeler ve nanoyapılar sentezlenmeye başlanmıştır. NPLer oldukça kararsızdır ve bu yüzden kümeleşme oluşturmalarını ve çözelti içinde çökmelerini engellemek için özel önlemler alınır. Cam örtü, ayıraç çözeltiler, çözücüler ve yüzey aktif maddeler kümeleşme olmasını engelleyen çözümlerdir. Bazen de çözüm olarak stabilizör ajanlar kullanılmıştır. Stabilizör ajanlar partiküllerin yüzeyleriyle ilişkide olup ve nanopartiküller süspanse haldeyken onların yük ve kararlılık özelliklerini koruyarak partiküllerin kümeleşmesini engellemektedir [32].

1.2. Au NPLer

Altın, insanlık tarihinin ilk zamanlarından beri ilgi çeken oldukça etkileyici bir elementtir. Geçtiğimiz son yirmi yıldan itibaren ise; nanoteknoloji ve nanobilimin

gelişip, 1-100 nm ölçeğindeki materyallerin gösterdiği benzersiz özelliklerin farkedilmesiyle altına olan ilgi iyice artmıştır [33]. Altın yüzyıllardır bilinmesine ve kullanılmasına rağmen, günümüzde bu malzemenin kullanımı, özelliklerinin araştırılması ve yeni uygulamaların geliştirilmesi ile ilgili yapılan çalışmalar hızla ilerlemektedir.

1.2.1. Au NPlerin Tarihçesi

Au NPler ya da diğer bir ismiyle kolloidal altının kullanımına tarih boyunca rastlanılmaktadır. Kolloidal altın; kırmızı renk cam yapımında ve seramiğin renklendirilmesinde kullanılmıştır ve günümüzde de hala kullanılmaya devam etmektedir [34]. Au NPlerin bu amaçla kullanımına verilebilecek en ünlü örnek ise Lycurgus Kupası'dır [35,36]. Opak yeşil renkteki bu kupa, yapısındaki kolloidal altın varlığından dolayı ışığa tutulduğunda kırmızı renk almaktadır. 1618 yılında filozof ve doktor Francisci Antonii tarafından yazılan kitabın kolloidal altın hakkında yazılan ilk kitap olduğu düşünülmektedir. Bu kitapta, kolloidal altın çözeltilerinin epilepsi, dizanteri, zührevi hastalıklar ve kalp gibi çeşitli hastalıklarda kullanımından bahsedilmektedir [34]. Au NPlerin sentezi ve karakteristik özelliklerinin analizi için yapılan ilk sistematik ve ayrıntılı çalışma ise; Michael Faraday'ın kolloidal çözeltilerin renklerinin, partiküllerin küçük boyutları ile ilgili olduğunu açıkladığı çalışma [37] olarak kabul edilebilir. Faraday'ın yaptığı bu çalışma nitel (kalitatif) bir çalışma olmasına rağmen; metalik NPlerin renklerinin kaynağı konusunda daha ayrıntılı teorilerin araştırılmasına ve çeşitli uygulamalarda Au NPlerinin kullanılmasına önderlik etmiştir [38].

1.2.2. Au NPlerin Özellikleri

Au NPler en kararlı metal partikülleridir. Kolloidal altın yada Au NPler, altının sudaki çözeltisinde mikrometreden daha küçük boyutlu partiküllerin askıda kalmasıyla meydana gelmektedir. Au NPler farklı renk, boyut ve şekillerde bulunabilirler.



Şekil 1.2. Tanecik boyutu ile değişen kolloidal altın çözeltisi renkleri [34]

Au NPLerin, renkleri partikül büyüklükleri ile alakalıdır [37]. Örneğin; 100nm’ den daha küçük tanecik boyutuna sahip Au NPLer kırmızı renk ve tonlarına sahipken; tanecik boyutu 100 nm ve üstünde olan çözeltiler partikül boyutu nedeniyle farklı renklerde görünmektedir. Bu durum Au NPLerin yüzey elektronlarının (yüzey plazmonlarının) toplu osilasyonları (titreşimi) ile bağlantılıdır [34,39]. Görünen ışık Au NPLerin üzerine geldiğinde ışığın rezonant dalga boyu Au NPLer tarafından tutulur ve yüzey elektronlarının osilasyonuna sebep olur. Küçük Au NPLer (yaklaşık 13 nm çapında) yeşil ışığı tutarlar ve bu da görünen ışık spektrumunda yaklaşık 520 nm’de yüzey plazmon bandına karşılık gelir, böylece Au NPLer kırmızı renkte görünürler [39]. Küçük Au NPLerde yüzey elektronları gelen ışıkla dipol modda titreşirler. Nanopartiküllerin boyutları arttıkça, gelen ışık nanopartikülleri homojen olarak polarize edemez. Bu durum yüzey plazmon bandının kırmızıya kaymasına ve genişlemesine sebep olur [34]. Au NPLer; yüksek serbest elektron yoğunlukları dolayısıyla elektron mikroskopisini de içeren çok geniş uygulama alanına sahiptir. Metalik NPLerin sahip olduğu bu serbest elektronlar, NPLere benzersiz optik özellikler kazandırmaktadır [40, 41, 42]. Bu NPLer görünür ışık bölgesinde güçlü bir absorpsiyon bandı sergilerler, ve bu durum gelen ışıkla elektronların (yada yüzey plazmonların) toplu osilasyonuna (titreşimine) sebep olur, bu olay yüzey plazmon rezonansı (localized surface plasmon resonance (LSPR)) olarak bilinmektedir [38].

1.3. Polimer Fırçaların Tarihi Geçmişi

Polimer fırçalar kavramının ilk tarifi, polimer fırçaların kesin teorik çalışmalarının gelişimi ile birlikte, 1977’de [43] Alexander, 1980’de [44] Gennes ve 1958’de [45,3] Semenow tarafından yapılmıştır. Bundan önce polimer fırçalarla ilgili, bu gergin katmanların karakteristiği ve tanımıyla alakalı tekniklerin yokluğundan dolayı

derinlemesine olmayan, deneysel seviyede yayınlar vardır [46]. Yıllar boyunca polimer yüzeylerle ilgili araştırmalar mühendislik ve malzeme biliminin alanıyla sınırlı kalmıştır [47-48]. Makromoleküllerin dizaynı için basit sentez yolları sunan yeni polimerizasyon teknikleri bu alanda polimer kimyası kullanımını bir üst seviyeye taşımıştır [49-50]. 1990'lardaki polimer fırçaların sentezlerindeki ilerlemeler, moleküler ağırlıklarının ve fırça yüksekliklerinin kusursuz kontrolleri ile, bunların üretimine olanak sağladı ve bu alan özel uygulamaları hedeflemek için bunların özelliklerinden yararlanmaya başladı. Bu evrim polimer fırça uygulamasının biyoloji ve fizik alanında yayılmasını sağladı [51].

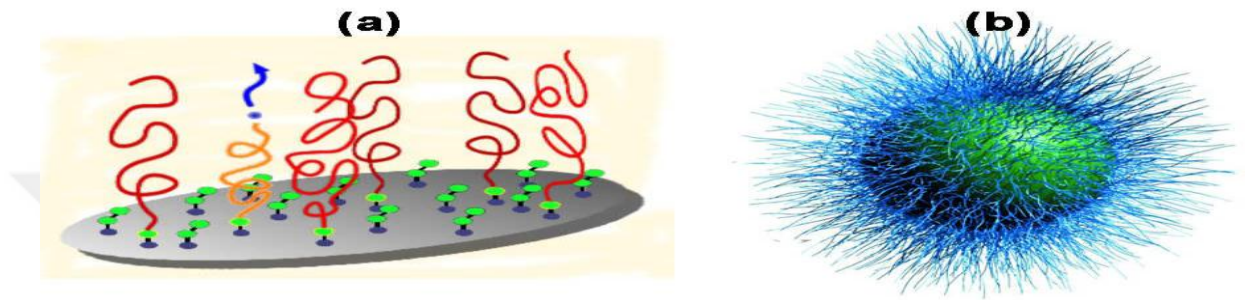
Polimer fırçalar kavramı son 20 yıldır araştırmacılar tarafından araştırılmış olmasına rağmen [52-53], polimer fırça uygulamaları istisnai olarak mekanik ve kimyasal özelliklere sahip polimer yüzeylerinin reaktivitesi bakımından çok sınırlandırılmıştır. Kademeli olarak, bir yüzey üzerindeki polimer zincirlerinin kontrol edilebilir özellikleri onların popülerliğini artırmış ve bunlar başarılı bir çalışma alanı olmuştur. Aslında, polimer fırçalar özel bir uygulama için kullanılabilir; polimer tabakaların kompozisyonu, molekül ağırlığı, aşılama yoğunluğu, kalınlığı hedef uygulama için kusursuz bir şekilde ayarlanabilir. Günümüzde, polimer fırçaların özellikle biyoyoğunluğu, redoks (yükseltgenme) aktivitesi, enerji depolama potansiyali ve foto fiziksel özellikleri ile nano teknolojide önemli bir uygulama alanına sahiptir [54-55]. Ek olarak, litografik metotlar işlenmiş desenli alanlar sunan yüzeyler olarak polimer fırçaların devreye girmesini sağlarlar [56-57].

1.3.2. Polimer Fırçaların Genel Özellikleri

1.3.2.1. Tanım

Belirli bir yüzey (altın, cam, mika ya da kolloidal parçacıklar) üzerinde polimerlerin bir ucunun yüzeye fiziksel ya da kovalent olarak bağlanması sonucu oluşan gergin polimer zincirlerine polimer fırçalar denir. Yeterince yüksek aşılama yoğunluğunda, yüzeyde gelişmeleri esnasında bu polimer zincirler arasında sterik itmeler meydana gelir. Bunların güçlü sterik itmelerinin bir sonucu olarak, polimer fırçalar tanımlanmış bir oryantasyon içerisinde yüzeye dik olarak sunulur ve bir “fırça” yapısı oluştururlar. Bir yüzey üzerine aşılansmış (tutunmuş) polimer zincirlerinin yapısı çözelti içerisindeki “serbest” polimer zincirlerden çok farklılık gösterir. Genel olarak bakıldığında, bunlar

sadece biçimleri (konfigürasyonları) bakımından değil aynı zamanda, özellikleri ve uygulamaları açısından da farklıdırlar. Polimer fırçaların hazırlanmasında kullanılan tekniklere bağlı olarak yüzey üzerinde hemen hemen eşit boyda ve homojen olarak dağılmış polimer fırçalar elde edilir [58]. Bu homojen dağılım ve konformasyon sayesinde polimerlerin türü ve özellikle uç grupların değiştirilmesi ile biyouyumlu, biyoaktif, hidrofobik, hidrofilik özellikte yüzeyler hazırlanabilir.



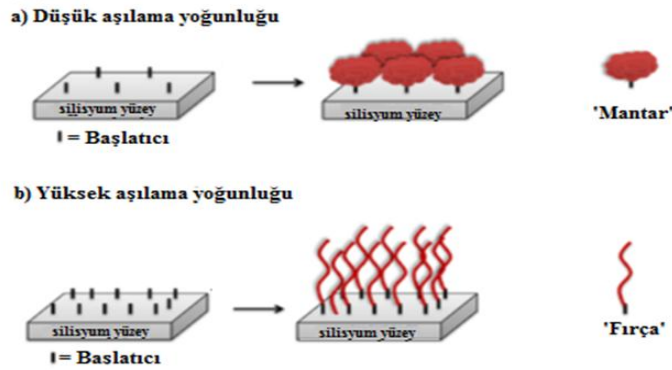
Şekil 1.3. Polimer fırçaların şematik gösterimi : (a) Makroskobik yüzey (altın, cam, silisyum, mika v.b.) üzerindeki polimer fırçalar, (b) Kolloidal parçacıklar (altın, silika, TiO₂, gümüş nanopartiküller) üzerindeki polimer fırçalar [59].

1.3.2.2. Polimer Fırçaların Özellikleri

Bir yüzeye aşılınmış (tutunmuş) polimer zincirleri “mantar” ya da “fırça” yapıları oluşturabilirler (Şekil 1.4). Bu yapısal farklılık polimer fırçaların tutunma yoğunluğundaki farklılıktan dolayıdır. Yüzey başlangıçlı metotlar yoluyla sentezlenmiş polimerler için, aşılama (tutunma) yoğunluğu, başlatıcıların aşılama (tutunma) yoğunluğu tarafından belirlenir. Eğer başlatıcıların aşılama (tutunma) yoğunluğu düşük ise, polimer zincirler bir “mantar” gibi oluşacaktır (Şekil 1.4a). Bunlar sterik engel olmadan işgal edebilecekleri yeteri kadar alana sahiptirler. Eğer başlatıcıların aşılama (tutunma) yoğunluğu yüksek ise, polimer zincirler bir “fırça” şeklinde oluşacaktır. (Şekil 1.4b). Bu durumda, her bir polimer zincir arasındaki alan sınırlıdır, bu yüzden aralarında itici etkileşimler meydana gelir ve yüzeye dik olarak uzamaya zorlanırlar.

Yüzeye dik olarak gelişen polimer fırçalar çözelti içerisindeki polimer fırçalar ile kıyaslandığında farklı özelliklere sahiptirler. Bu, polimerik fırçalara çökeltme kontrolü, ıslanma ve difüzyon (nüfuz etme), faz değişimi, sterik itme regülasyonu, uç grupların

ara yüzeysel yapısı, biyo-moleküler immobilizasyon ve kayganlık kontrolü gibi özgün nitelikler vermektedir.



Şekil 1.4. (a) Düşük aşılama (tutunma) yoğunluğuna sahip polimer fırça yapısı. (b) Yüksek aşılama yoğunluğuna sahip polimer fırça yapısı [60].

1.4. Yüzey Aşılı Polimer Fırçaların Oluşumu

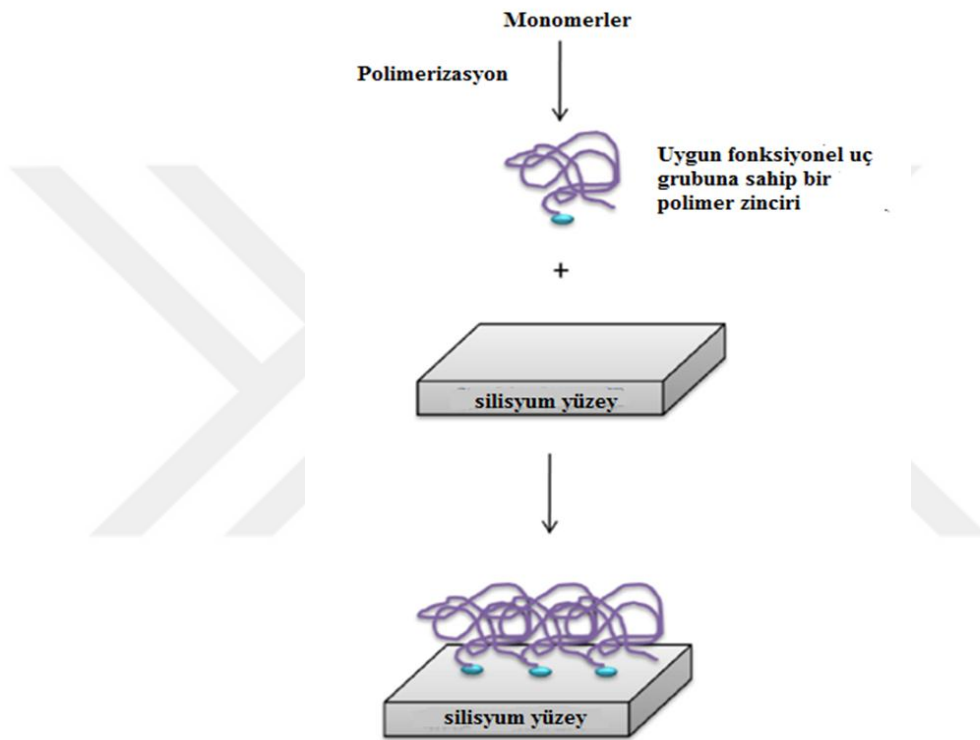
Son aşılı polimer filmler, kovalent etkileşimlerle bir yüzey üzerinde, bir ucunda uzun polimer zincirlerinin uzantısı tarafından oluşturulan ince polimer kaplı yüzeyler olarak tanımlanmıştır. Yüzey ve polimerik zincirler arasındaki bu etkileşimler kuvvetlidirler ve spreycaplama, daldırma kaplama ve spin kaplama gibi çeşitli teknikler kullanılarak hazırlanan diğer polimerik yüzeylere göre avantajlıdır [61]. Bu güçlü kovalent etkileşim sert kimyasal koşullara ve yüksek sıcaklıklara karşı polimerik yüzeye direnç kazandırır.

Polimer fırça yüzeyleri sentezlemek için farklı yöntemler vardır ve bunların sentezlenmesi için seçilen yöntem, polimer omurgasının biçimi için belirleyicidir. Doğrusu, kullanılan sentetik yollar göre, bunlar "mantar" veya genişletilmiş "fırça" biçimleri benimseyebilir. Yaygın olarak, bu polimerik kaplamaları elde etmek için kullanılan iki yöntem vardır; "yüzeye aşılama" ve "yüzeyden aşılama" metodu.

1.4.1. Yüzeye Aşılama Metodu

"Yüzeye aşılama" yöntemi, genel olarak yüzeylerdeki kaplı polimer fırçaları elde etmek için kullanılır. Bu yöntem uygun alt tabakalara sahip, uygun reaktif fonksiyonlu uç gruplar içeren önceden oluşmuş polimer zincir eklentilerinden oluşmaktadır (Şekil 1.5). Bu işlem alt-tabaka üzerine polimer zincirlerinin bağlanmasını kolaylaştırmak amacıyla, sıvı bir ortam içinde gerçekleştirilmektedir. Yüzey ve polimerler arasındaki kovalent

bağlantı çevre şartlarına karşı direnç ve sağlamlık kazandırmaktadır. Genellikle, sabitleme üniteleri olarak kullanılan reaktif üniteler silanlar, asit ve tiollerdir. Bu metodun önemli dezavantajı geniş bir polimer ve karşılıklı etkileşen bir yüzey oluşturma güçlüğünden dolayı ortaya çıkan düşük aşılama yoğunluğudur. Ayrıca, bu metot polimerik yüzeyi oluşturan kimyasal yapılar arasında belli bir uyumluluğu zorunlu kılmaktadır.

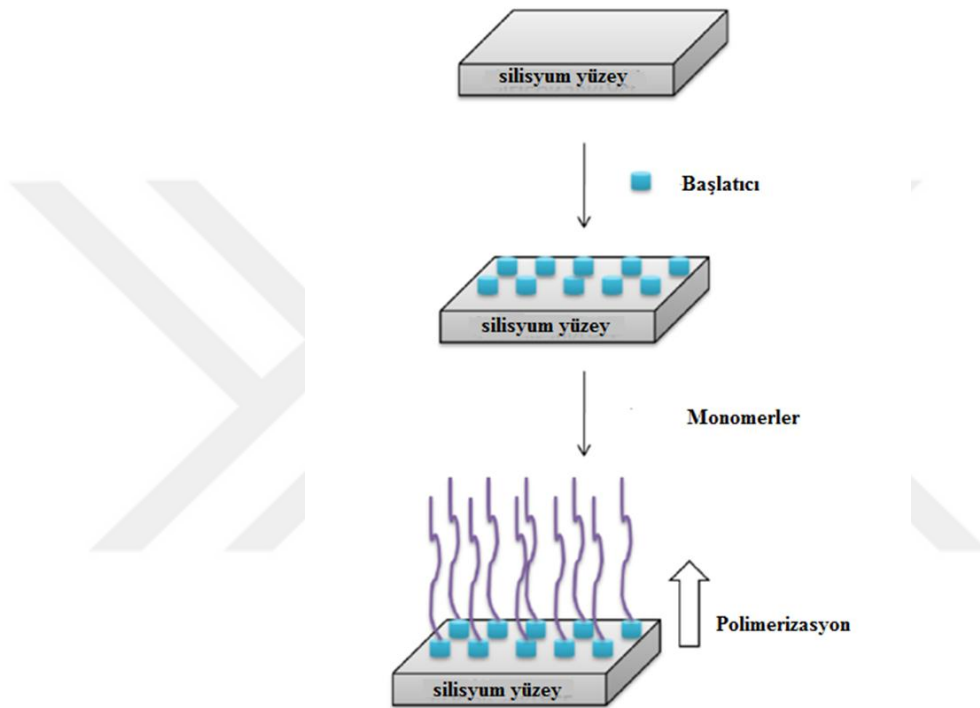


Şekil 1.5. Polimer fırçaların “yüzeye aşılama” metodu ile sentezlenmesi [60].

Genel olarak, "yüzeye aşılama" yöntemi ile, polimerin sadece küçük bir miktarı yüzeye bağlı olabilir. Aşılınmış polimer film kalınlığı arttıkça, hali hazırda eklenmiş polimer zincirleri tarafından oluşturulan bir bariyer ortaya çıkar, bu yüzden moleküler zincirler için yüzeye ulaşmak çok zorunlu hale gelir. Bu kısıtlama "yüzeye aşılama" yöntemi ile sentezlenen polimer fırçaların aşılama yoğunluğunun ve kalınlığının, "yüzeyden aşılama" metoduyla sentezlenenler ile kıyaslandığında, neden düşük olduğunu açıklar [62].

1.4.2. Yüzeyden Aşılama Metodu

Bu metot sentezi iki adımdan oluşur; ilk adım silikon yüzeydeki başlatıcı moleküllerin sabitlenmesinden ibarettir ve ikinci adım uygun bir katalizör varlığında, reaksiyon alanına monomerlerin eklenmesinden sonra yüzeyde oluşan polimerizasyondan meydana gelir. (Şekil 1.6)



Şekil 1.6. Polimer fırçaların “yüzeyden aşılama” metodu ile sentezlenmesi [60].

İlk adımda, immobilize başlatıcı molekülleri tek tabaka oluşturur ve polimerizasyon yüzeyinden özel olarak başlar, bu yüzden, bu teknik, "yüzeyde başlatılan polimerizasyon" olarak adlandırılır (SIP). Genel olarak, başlatıcıların immobilizasyonu asit bromürler ya da asit kloritler ve yüzey amino / hidroksil grupları arasındaki reaksiyon ile elde edilir. Eğer başlatıcılar yüzeyde yoğun bir şekilde immobilize olurlar ise, aşılama yoğunluğu yüksek olur. Bu yüzden, başlatıcıların yoğunluğu polimer zincirlerin yoğunluğunu belirler ve istenilen kalınlık elde edilecek şekilde ayarlanabilir. [63]. Daha önce bahsedildiği gibi, bu polimer fırça sentezleme metodu daha yüksek aşılama yoğunluğu sağlar ve böylece “yüzeye aşılama” yöntemine göre daha kalın polimer fırça filmleri elde edilir. Bu sentetik metodun ayarlanabilir, kontrol altında tutulabilir ve çok yönlü özellikleri, kendisini çekici bir yaklaşım haline getirmektedir.

Bu metot nanokompozitler, yapıştırıcı maddeler, kromatografi, kolloid stabilizasyon ve biyomimetik yüzeyler gibi birçok araştırma alanlarında uygulanabilir.

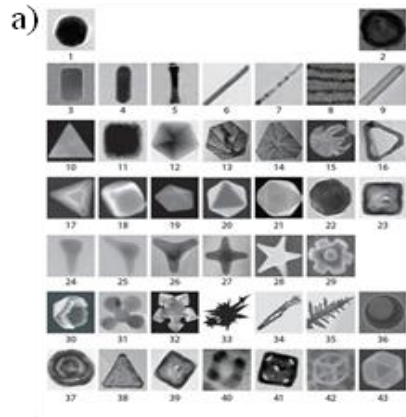
1.5. Literatür Çalışmaları

Önceden yapılmış olan çalışmalara bakıldığında yüzeyler üzerinde metalik NPlerin sabitleştirilmesi ve organizasyonu ile ilgili literatürdeki çalışmalar üç başlık altında toplanabilir.

1.5.1. Metal Biriktirme ve Litografi

Bu yaklaşımda metalik NPler ıslak kimyasal yöntemlerle hazırlanmaktansa direkt olarak yüzey üzerinde metal buharlaştırma vb. biriktirme yöntemleri ile oluşturulmaktadır. NPlerin boyut ve şekilleri litografi yöntemleri ile hazırlanmış şablonlar tarafından belirlenmekte ve bu şablonların daha sonra ortadan kaldırılması ile yüzey üzerinde nanoyapılar elde edilmektedir [64, 65, 66, 67]. Günümüzde metalik NPler ve optik özellikleri ile ilgili pek çok bilimsel araştırmada bu yaklaşım kullanılmıştır. Yaklaşımın en önemli avantajı, nano boyutta çözünürlüğe sahip litografi sistemleri ile partiküllerin yüzey üzerindeki konum ve boyutlarının yüksek bir hassasiyet ve tekrar edilebilirlik ile belirlenebilir olmasıdır.

Bununla birlikte bu yaklaşımın özünden kaynaklanan çeşitli sınırlamalar bulunmaktadır. Öncelikle bu yaklaşımla elde edilebilecek partiküllerin yapı, şekil ve kompozisyon yönünden çeşitliliği ıslak kimyasal yöntemlere göre oldukça kısıtlıdır. Örneğin, Şekil 1.7’de görülen üç boyutlu, içi boş ve kompleks partiküllerin bu yaklaşımlarla elde edilmesi çok güç yada imkansızdır. Ayrıca yine metal biriktirme ve litografi yöntemleri ile elde edilen nanoyapıların yüzeyleri pürüzlü ve yapıları polikristallidir. İlave olarak, kullanılan litografi tekniklerinin (elektron demeti litografisi gibi) maliyeti ve düşük işlem hacmi nedeniyle, bu yöntemler ölçeklenebilir değildir ve laboratuvar dışında kullanımı sınırlıdır.



Şekil 1.7. Metalik NPlerin çeşitliliği ve kolektif özellikleri. a) Islak kimyasal yöntemlerle sentezlenebilen farklı geometri ve yapıdaki partiküller [68].

1.5.2. Kendiliğinden Düzenlenen Tek Tabakalar

Islak kimyasal yöntemlerle sentezlenmiş NPlerin yüzey üzerinde sabitleştirilmesi ve desenlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri alttaş yüzeyinin kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (self-assembled monolayer, SAM) ile kimyasal olarak fonksiyonlandırılmasıdır [69,70]. Bu yöntem ile alttaş yüzeyinin kimyasal yapısı değiştirilerek NPlerle kovalent veya elektrostatik bağ kurabilecek hale getirilir. Bu yaklaşım ile sentetik yöntemlerle sentezlenebilen geniş NP menüsünden yararlanılabilmekte ve geniş yüzey alanları partiküllerle kaplanabilmektedir. Çeşitli zorluklar olmakla birlikte yöntem litografi yöntemleri ile entegre edilerek NPler desenlenebilmektedir [71,72,73,74].

Bu yaklaşımın eksik kaldığı yönlerden biri NPlerin kolektif özelliklerini kontrol etmeye yönelik partikül-partikül ve partikül-alttaş yüzeyi etkileşimlerinin ayarlanmasıdır. Diğer bir deyişle, partiküllerin yüzey üzerinde mekânsal organizasyonunu (ör: heterojen NP dizilimlerinin oluşturulması) sağlayacak parametrelerin bulunmamasıdır. Bunun dışında SAM'ların kullanımı yaygın olmakla birlikte özellikle tek tabakaların oluşumunda tekrar edilebilirlik sorunu bulunmakta ve de farklı gruplar arasında kullanılan koşullar ciddi farklılık göstermektedir [75,76]. Bu yaklaşımla litografik yöntemler birleştirilerek yüksek çözünürlükte ve kalitede kimyasal desenler hazırlanmasındaki zorluklar, araştırmacıları dolaylı yollar (ör: havalandırma, lift-off) [71,72] kullanmaya zorlamakta,

bu durum da kullanılan malzeme ve koşullarda sınırlamalara ve partiküllerin yüzeye bağlanmasında tutarsızlıklara neden olmaktadır.

1.5.3. Polimer Fırçalar

Polimer fırçaların, NPlerin sabitleştirilmesinde sundukları çok sayıda avantajlarından dolayı son yıllarda ilgi çeken bir araştırma alanı olmuştur [77]. Polimer fırçalarına olan artan rağbetin başlıca sebebi, basit sentez metotlarıyla elde edilebilmeleri ve birçok fonksiyonelleştirilebilir gruplarla uyumlu olmalarıdır. Polimer fırçalar ile NPler arasındaki ayarlanabilir etkileşim, partiküllerin yüzeyler üzerinde organizasyonu için çeşitli opsiyonlar sunmaktadır. Partiküller ile fırçalar arasındaki etkileşim; polimer zincirlerinin uzunluğu, yapısı, yoğunluğu ve işbirliğine bağlıdır ve sıcaklık, pH gibi dış etkilerle de kontrol edilebilir [78,79].

2.BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Dimetilformamid (DMF) (-%99,5 saflıkta) Merck KGaA, (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Toluen (- % 99,0 saflıkta) Merck KGaA, (Almanya), Kloroform (- % 99,0 saflıkta) Merck KGaA, (Almanya) ve Klorobenzen (- % 99,0 saflıkta) Merck KGaA, (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Çalışma kapsamında tek yüzeyleri parlatılmış silisyum levhalar Wafer World Inc. firmasından satın alınmıştır. Küresel altın nanopartikül olarak (20 nm çapında, TED Pella Inc.) kullanılmıştır. Rhodamine 6G Sigma – Aldrich firmasından temin edilmiştir. P2VP-OH (20.0 kg/mol, polidisperse indeksi= 1.04) ve PEG (35.0 kg/mol) Polymer Source Inc. firmasından satın alınmıştır. Tüm deneylerde, saflaştırılmış su kullanılmıştır.

2.2. Silisyum Yüzeylerin Temizlenmesi

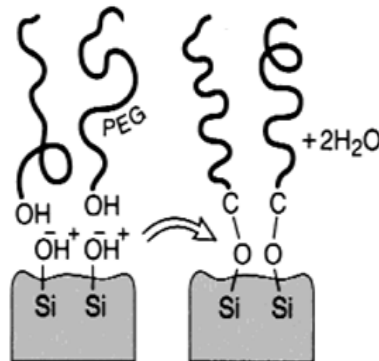
Polimer fırçalarının yüzeye tutunması polimer ucundaki hidroksil grupları ile silisyum alttaşı üzerindeki silanol grupları arasındaki kondensasyon reaksiyonu ile gerçekleşeceğinden yüzeyin temizliği önem arz etmektedir. Burada amaç hem silisyum üzerindeki olası kirlerin ortamdan uzaklaştırılması hem de silanol grup sayısının maksimize edilmesi ve böylece reaktifliğin maksimum seviyeye getirilmesidir. Silisyum levhalarının deneyler öncesinde UV-ozon veya pirana ile muamele edilerek yüzey üzerindeki silanol grupları sayısının artırılması fırça oluşumu açısından oldukça önemlidir. Kuru ve daha güvenli (pirana yöntemindeki kimyasallar oldukça tehlikelidir) bir yöntem olması nedeniyle UV – ozon tercih edilmiştir. Bu amaçla silisyum alttaşları kaplama öncesinde 20 dakika süreyle UV-ozon muamelesine tabi tutularak üzerindeki olası kirlerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Yüzeylerin temizliğinden emin olmak adına temizlik süresi olarak 20 dakika seçilmiştir.

2.3. Polimer Fırçalarla Fonksiyonlandırılmış Yüzeylerin Hazırlanması

2.3.1. Poli(etilen glikol) Fırçalarla Fonsiyonlandırılmış Alttaşların Hazırlanması

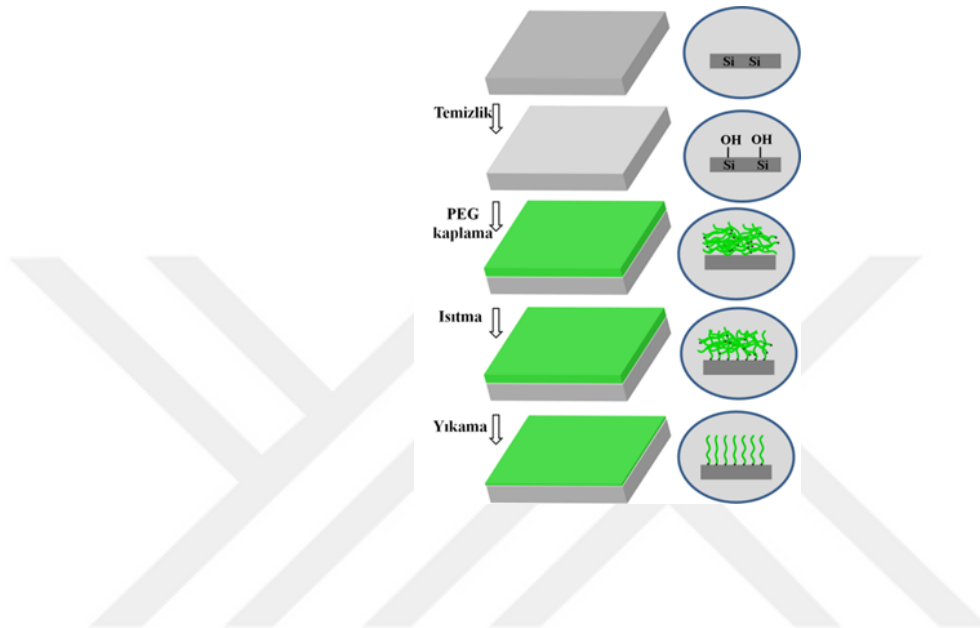
Alttaş yüzeylerinin poli(etilen glikol) (PEG) fırçalarla fonksiyonlandırılması, uç fonksiyonlu polimerlerin yüzeye kimyasal olarak tutundurulması (grafting to) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin alternatifi, polimer fırçaların yerinde polimerizasyon (grafting from) ile yüzey üzerinde büyütülmesidir. Her iki yöntemin de kendine has avantajları bulunmaktadır. Bu çalışmada önceden sentezlenmiş uç fonksiyonlu polimerlerin kullanılmasının nedeni, bu yöntemde polimer molekül ağırlığının gelişmiş polimerizasyon teknikleri ile hassas bir şekilde kontrol edilebilmesidir. Yüzey üzerinde sentezlenen polimerlerde aynı hassasiyete ulaşmak güçtür. Özellikle partikül-fırça etkileşimlerinde polimer zincir uzunluğunun oynadığı rol göz önüne alındığında, molekül ağırlığının hassas ve kesin bir şekilde kontrolü daha fazla önem kazanmaktadır.

PEG fırçaların yüzeye tutunmasında uç fonksiyonu olarak hidroksil grubu kullanılmıştır. Bu tercihin sebebi hem hidroksil uç fonksiyonlu PEGlerin ticari olarak geniş bir molekül ağırlık aralığında ve farklı formlarda (tek ve çift uç fonksiyonlu gibi) bulunması hem de hidroksil grubu ile yüzeye tutundurma konusunda diğer polimerler ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmasıdır.[80,81]. Bu sistemde, Şekil 2.1 ' de görüldüğü gibi polimer ucundaki hidroksil grubuyla, silisyum alttaş yüzeyi üzerindeki silanol grupları kondensasyon reaksiyonuna girmektedir.



Şekil 2.1. PEG fırçaların yüzeye tutunmalarının şematik gösterimi. Polimerin ucundaki hidroksil gruplarıyla yüzey üzerindeki silanol grupları kondensasyon reaksiyonuna girerek bir kovalent bağ oluştururlar.

Şekil 2.2 'de görüldüğü gibi PEG fırçaların hazırlanmasında kullanılacak prosesin önemli aşamaları; alttaş yüzeyinin temizlenmesi, polimerlerin biriktirilmesi, alttaşı ısıtma ve yıkamadır.



Şekil 2.2. Silisyum alttaşı üzerinde PEG fırçaların oluşum süreçleri. Sağ tarafta her bir aşama için, yüzeydeki kimyasal gruplar ve polimer zincirlerin konfigürasyonları verilmektedir.

Temizlik işlemini takiben, yeni temizlenmiş silisyum yüzeyleri üzerine hidroksil uç fonksiyonlu PEGlerin biriktirilmesi gerekmektedir. Bu işlem için polimer öncelikle organik bir çözücüde (klorobenzen gibi) çözülmüş ve sonra yüzey üzerine döndürerek kaplanma yöntemiyle biriktirilmiştir. PEG fırçaların hazırlanması için molekül ağırlığı 35.000 g/mol olan hidroksil uç fonksiyonlu PEG molekülleri kullanılmıştır. Buna göre bu PEG klorobenzen çözücüsü içerisinde %2 oranında çözülmüş ve daha sonra silisyum levhalarının üzerine döndürerek kaplama (spin-coating) yöntemiyle 3000 rpm'de biriktirilmiştir.

Kaplama işleminden sonraki işlem basamağı, PEG ile kaplı alttaş yüzeylerinin ısıtma işlemine tabi tutulmasıdır. Bulgularda verilen sıcaklık aralığında PEG ile kaplı alttaşlar ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem ısı plakaları üzerinde veya ısıtma fırınlarının içinde gerçekleştirilebilmektedir. Pratiklik ve sürenin daha hassas bir şekilde kontrol

edilebilmesi nedeniyle bu çalışmada ısı plakaları tercih edilmiştir. Isıtma işlemiyle beraber PEG fırçaları hareketlilik kazanarak hidroksil uç grupları yüzeydeki silanol gruplarını bulacak ve aralarında reaksiyon gerçekleşerek PEGler yüzeye kimyasal olarak tutunacaktır. Isıtma işleminin ardından reaksiyona girmemiş ve fazla PEG molekülleri, kloroform ile üç defa üçer dakikalık yıkama ile ortamdan uzaklaştırılmış ve yüzeylerin azot ile kurutulmasıyla PEG fırça kaplı yüzeyler elde edilmiştir. Yıkamanın etkin ve hızlı bir şekilde yapılabilmesi için sonikasyon metodu kullanılmıştır.

2.3.2. Metalik NPlerin PEG Fırçalar Üzerinde Sabitleştirilmesi ve Organizasyonu

PEG fırçalarla fonksiyonlandırılmış alttaş yüzeyleri, metalik NPlerin sabitleştirilmesi ve organizasyonunda kullanılmaya hazır haldedir. PEG fırçaların partiküllerle muamelesi, ya alttaş yüzeyi üzerine NP solüsyonlarının bir miktar damlatılması veya alttaş yüzeyinin partikül solüsyonu içerisine daldırılmasıyla yapılabilir. Malzemenin verimli kullanılması açısından çalışmada ilk yöntem seçilmiştir. Her biri kare şeklindeki alttaş üzerine 0,1 cm'e 10 µL gelecek şekilde partikül içeren solüsyon damlatılmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken husus, muamele sırasında solüsyonun buharlaşarak kurumasının ve istenmeyen olumsuz etkiler oluşturmamasının önüne geçilmesidir. Bu sorun, partiküllerin yüzey üzerinde biriktirme işleminin nemli bir ortamda yapılmasıyla çözülmüştür.

Alttaş yüzeyleri partiküllerle muamele edildikten sonra partiküllerin süspansiyon halinde bulundukları çözücü (su) içerisinde sonikasyona tabi tutularak, yüzeye güçlü bir şekilde bağlanmamış NPler ortamdan uzaklaştırılmıştır. Alttaşların kurutulmasıyla NPlerin yüzey üzerinde sabitleştirilmesi işlemi tamamlanmıştır.

Bu amaçla PEG fırça ile fonksiyonlandırılmış alttaş yüzeyleri sitrat ile stabilize edilmiş küresel altın NPleri (20 nm çapında) ile muamele edilmiştir. Standart ve monodispers şekilde bulunmaları nedeniyle, ticari partiküller tercih edilmiştir. Muamele için, alttaş yüzeyi üzerine belirli bir miktarda (50-100 µL) NP içeren süspansiyon, bir pipet ile konulmuş ve 1 saat süreyle nemli bir ortamda bekletilmiştir. Bu sürenin ardından, yüzey saf su içerisinde 2 dakika boyunca sonikasyona tabi tutularak, kimyasal olarak bağlanmamış partiküllerin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır.

2.3.3. Poli(2-vinil piridin) Fırçalarla Fonsiyonlandırılmış Alttaşların Hazırlanması

Alttaş yüzeylerinin poli(2-vinil piridin) (P2VP) fırçalarla fonsiyonlandırılması, uç fonsiyonlu polimerlerin yüzeye kimyasal olarak tutundurulması (grafting to) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. P2VP ile yapılan çalışmada önceden sentezlenmiş uç fonsiyonlu polimerler kullanılmıştır. P2VP fırçaların yüzeye tutunmasında uç fonsiyonu olarak hidroksil grubu kullanılmıştır. P2VP fırçaların hazırlanmasında kullanılacak prosesin önemli aşamaları; alttaş yüzeyinin temizlenmesi, polimerlerin biriktirilmesi, alttaşı ısıtma ve yıkamadır.

2.3.4. Uç Fonsiyonlu Polimerlerin Yüzey Üzerine Biriktirilmesi

P2VP fırçalarla fonsiyonlandırılmış alttaşların hazırlanmasında üç farklı biriktirme yöntemi üzerinde çalışılmıştır. Bu yöntemler; döndürerek kaplama (spin-coating), püskürtme ile kaplama (spray-coating) ve damlama ile kaplamadır (drop-casting). Hidroksil fonsiyonlu PEG fırçalar ise, yüzeye sadece döndürerek kaplama yöntemiyle biriktirilmiştir.

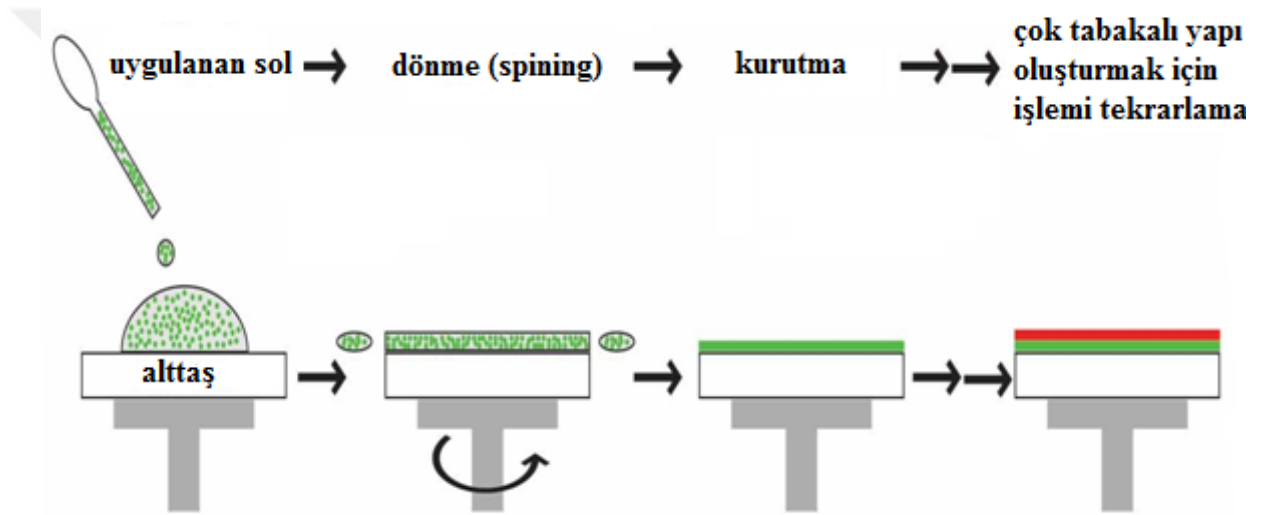
2.3.4.1. Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin- Coating)

Temizlik işlemini takiben, yeni temizlenmiş silisyum yüzeyleri üzerine hidroksil uç fonsiyonlu P2VPlerin biriktirilmesi gerekmektedir. Bu işlem için polimer öncelikle organik bir çözücüde (dimetil-formamid gibi) (DMF) çözülmüş ve sonra yüzey üzerine döndürerek kaplama yöntemiyle biriktirilmiştir. P2VP fırçaların hazırlanması için molekül ağırlığı (20.000 g/mol) olan hidroksil uç fonsiyonlu polimer kullanılmıştır. Buna göre P2VP molekülleri DMF çözücüsü içerisinde %3 oranında çözülmüş ve daha sonra silisyum levhalarının üzerine döndürerek kaplama (spin-coating) yöntemiyle 3000 rpm’de biriktirilmiştir.

➤ *Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin- Coating) :*

Döndürerek kaplama tekniği ince film üretiminde uzun yıllardan beri kullanılan bir yöntemdir. Kaplama işlemi, bir çözelti damlasının bir alttaşın merkezine damlatılması ve daha sonra alttaşın yüksek dönme hızlarında (tipik olarak 3000 dev/dak) döndürülmesine dayanan bir kaplama tekniğidir. Kullanılan cam veya silisyum alttaşın tek yüzüne kaplama yapılır. Kaplanan filmin kalınlığı döndürme hızına bağlıdır ve bu

hızlandırma, fazla çözeltinin alttaş yüzeyinden uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin alttaş yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur. Kaplama işlemi sonucunda oluşan filmin kalınlığı hıza bağlılığının yanında viskozite, kuruma hızı, katı oranı ve yüzey gerilimi gibi çözelti özelliklerine de bağlıdır. Şekil 2.3'te döndürerek kaplama işleminin adımları gösterilmiştir. İlk adım; hazırlanan çözeltinin cam alttaş üzerine damlatılması, ikinci adım; yüksek hızlı döndürme ile fazla çözücünün kaplanan alttaş yüzeyinden uzaklaştırılması ve çözeltinin alttaş yüzeyine yayılması, üçüncü adım ise; kurutma ile alttaş yüzeyinde kalan çözeltinin buharlaştırılmasıdır. Bu adımlar yapıldığında kaplama işlemi tamamlanmış olur.



Şekil 2.3. Döndürme ile kaplama yönteminin işlem aşamaları [82].

Kaplama aşamasında, silisyum alttaş yüzeyi üzerine hazırlanmış olan çözeltiden bir miktar damlatılır. İkinci adım olan döndürme aşamasında, damlatılan sıvı merkezci kuvvetin etkisiyle radyal bir şekilde alttaş yüzeyinin dışına doğru akar. Dönme sonunda, fazla gelen sıvı alttaş yüzeyinden taşarak yüzeyi terk eder. Film kalınlığının azalmasıyla yüzeyden taşan sıvının miktarı zamanla azalır. Bu olayın sebebi olarak da filmin kalınlığının incilmesi ile akışkanlığa karşı olan direncin büyümesi yani viskozitenin artması olarak açıklanabilir. Aynı zamanda uçucu olmayan madde konsantrasyonundaki artış, akışkanlığa karşı direncin artmasına neden olur. Buharlaştırma (kurutma) aşaması ise, silisyum alttaş üzerinde buharlaşmanın etkisiyle fazla çözeltinin yüzeyden uzaklaştırılması ve böylece oluşan filmlerin incelmesindeki son ve en önemli safhadır.

Bu aşamalar bittiğinde tek tabaka olarak oluşan ince filmi çoklu tabaka halinde oluşması isteniyorsa bu aşamaları tekrar etmek gerekmektedir.

Avantajları:

- Film kalınlığı dönme hızı değiştirilerek rahatlıkla değiştirilebilir.
- Film kalınlığı farklı viskozitede çözelti kullanılarak rahatlıkla değiştirilebilir.
- Kaplama kalınlığını kontrol parametrelerini değiştirmek kolaydır.
- Düşük maliyetlidir.
- İşlem çok uzun sürmez.
- Çok kullanıldığı için iyi bilinen bir işlemdir.

Dezavantajları:

- Büyük tabanlar yeteri hızda döndürülemez ve bu nedenle yeterli incelikte film hazırlanamaz.
- Materyal verimi yeterli değildir. (Kullanılan materyalin yaklaşık %5 kadarı kaplanır. Geri kalanı boşa harcanır.)



Şekil 2.4. Tez çalışmasında kullanılan döndürerek kaplama cihazı (Laurell).

2.3.4.2. Püskürtme ile Kaplama Yöntemi (sprey kaplama) :

Döndürerek kaplama yöntemine alternatif bir yöntem olarak püskürtme ile kaplama yöntemi de çalışılmıştır. Bu çalışmada P2VP fırçaların hazırlanması için molekül ağırlığı (20.000 g/mol) olan hidroksil uç fonksiyonlu poli (2 – vinil piridin) molekülleri

kullanılmıştır. Buna göre P2VP molekülleri toluen çözücüsü içerisinde % 1 oranında çözölmüş ve daha sonra silisyum levhalarının üzerine pöskürtme ile kaplama yöntemiyle biriktirilmiştir.

➤ ***Pöskürtme ile Kaplama Yöntemi :***

Pöskürtme ile kaplama yöntemi, uzun yıllardan beri endüstriyel uygulamalarda büyük ölçekli ve karmaşık şekilli kaplamaların seri üretimi için kolayca uygulanabilen basit ve maliyeti düşük bir yöntemdir. Pöskürterek kaplama tekniğı, hazırlanan sulu çözeltinin basınçlı bir şekilde nozölden pöskürtölmesiyle atomizasyona benzer şekilde ince damlacıklar halinde üretilir. Üretilen bu damlacıklar bir alttaş yüzeyine pöskürtölerek film kaplaması yapılır. Alttaş yüzeyine ulaşan sıvı damlacıklarının yüksek reaktiviteleri nedeniyle sürekli bir film oluşur. Alttaş yüzeyi sıcak ya da soğuk olabilir. Oluşan ince film çözücü buharlaşması ile kurumaya başlar ve son olarak ısı parçalanma ile kaplama elde edilir. Bu tür kaplama işleminde alttaş yüzeyine kaplanan film sıvı damlacıklar olarak değil de nanometre boyutlarındaki kuru küçük tanecikler şeklinde kaplama gerçekleşir.

Avantajları:

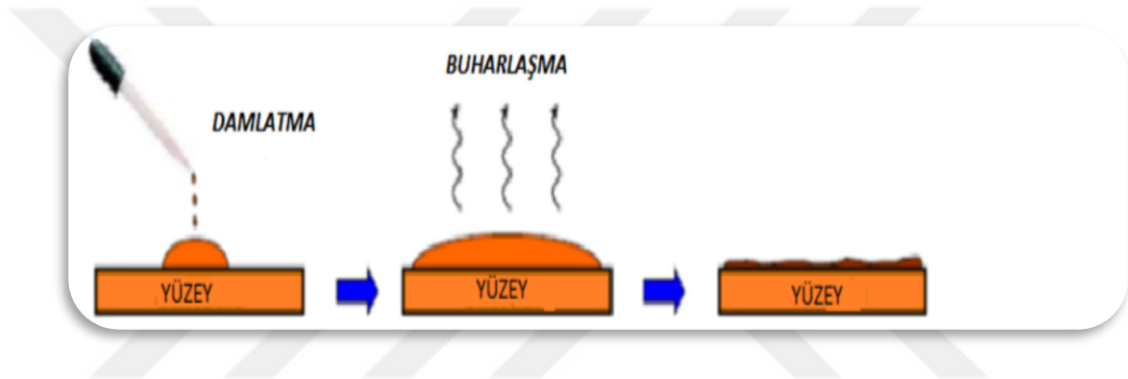
- Pöskürtme yöntemi ince film elde etme metotları arasında en kolay ve en ucuz olan metottur.
- Pöskürtme yönteminin, oldukça basit yapıda olması, gerekli tertibat yönünden daha ekonomik olması, üretim işleminde müdahale için elverişli yapıda olması, ince film üretimi için vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması ve üretim işleminin adım adım takip edilebilmesi nedeni ile diğer metotlara göre çok daha avantajlıdır.

Dezavantajları:

- Kalınlığın her zaman homojen olamaması, yani kaplanan film boyunca kalınlığın filmin her yerinde farklı olması ve tekrarlanabilir kalınlık problemleri gibi dezavantajları da vardır. Bu nedenle kullanımı kısıtlanılabilir.

2.3.4.3. Damlama ile Kaplama (Drop - Casting) :

Döndürerek kaplama yöntemine alternatif bir diğer yöntem olarak damlama ile kaplama yöntemi tercih edilmiştir. Bu çalışmada P2VP fırçaların hazırlanması için molekül ağırlığı (20.000 g/mol) olan hidroksil uç fonksiyonlu P2VP molekülleri kullanılmıştır. Buna göre P2VP molekülleri toluen çözücüsü içerisinde % 1 oranında çözölmüş ve daha sonra silisyum levhalarının üzerine damlama ile kaplama yöntemiyle biriktirilmiştir.



Şekil 2.5. Damlama ile Kaplama (Drop - Casting) yönteminin işlem aşamaları. [83]

Kaplama işleminden sonra ki işlem basamağı, farklı yöntemlerle P2VP ile kaplanmış olan alttaş yüzeylerinin ısıtma işlemine tabi tutulmasıdır. Bulgulardaki sıcaklık aralığında P2VP ile kaplı alttaş yüzeyler ısıtma işlemlerine tabi tutulmuştur. Pratiklik ve sürenin daha hassas bir şekilde kontrol edilebilmesi nedeniyle bu çalışmada ısı plakaları tercih edilmiştir. Isıtma işlemiyle beraber P2VP fırçaları hareketlilik kazanarak hidroksil uç grupları yüzeydeki silanol gruplarını bularak aralarında reaksiyon gerçekleşmiş ve böylece P2VPler yüzeye kimyasal olarak tutunmuştur. Isıtma işleminin ardından reaksiyona girmemiş ve fazla P2VP molekülleri, DMF ile üç defa üçer dakikalık yıkama ile ortamdan uzaklaştırılmış ve yüzeylerin azot ile kurutulmasıyla P2VP fırça kaplı yüzeyler elde edilmiştir. Yıkamanın etkin ve hızlı bir şekilde yapılabilmesi için sonikasyon metodu kullanılmıştır.

2.3.5. Metalik NPlerin P2VP Fırçalar Üzerinde Sabitleştirilmesi ve Organizasyonu

P2VP fırçalarla fonksiyonlandırılmış alttaş yüzeyleri metalik NPlerin sabitleştirilmesi ve organizasyonunda kullanılmaya hazır haldedir. P2VP fırçaların partiküllerle muamelesi, ya alttaş yüzeyi üzerine NP solüsyonlarının bir miktar ($\sim 500 \mu\text{L}/\text{cm}^2$) damlatılması veya alttaş yüzeyinin partikül solüsyonu içerisine daldırılmasıyla yapılabilir. Malzemenin verimli kullanılması açısından çalışmada ilk yöntem seçilmiştir. Burada dikkat edilmesi gereken husus, muamele sırasında solüsyonun buharlaşarak kurummasının ve istenmeyen olumsuz etkiler oluşturmalarının önüne geçilmesidir. Bu sorun, partiküllerin yüzey üzerinde biriktirme işleminin nemli bir ortamda yapılmasıyla çözülmüştür.

Alttaş yüzeyleri partiküllerle muamele edildikten sonra partiküllerin süspansiyon halinde bulundukları çözücü (genellikle su) içerisinde sonikasyona tabi tutulmuş böylece yüzeye güçlü bir şekilde bağlanmamış NPler ortamdan uzaklaştırılmıştır. Alttaşların kurutulmasıyla NPlerin yüzey üzerinde sabitleştirilmesi işlemi tamamlanmıştır.

Bu amaçla P2VP fırça ile fonksiyonlandırılmış alttaş yüzeyleri sitrat ile stabilize edilmiş küresel altın NPleri (20 nm çapında) ile muamele edilmiştir. Standart ve monodispers şekilde bulunmaları nedeniyle, ticari partiküller tercih edilmiştir. Muamele için, alttaş yüzeyi üzerine belirli bir miktarda (50-100 μL) NP içeren süspansiyon, bir pipet ile konulmuş ve 1 saat süreyle nemli bir ortamda bekletilmiştir. Bu sürenin ardından, yüzey saf su içerisinde 2 dakika boyunca sonikasyona tabi tutularak, kimyasal olarak bağlanmamış partiküllerin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır.

2.4. Polimer Fırçalarla Fonksiyonlandırılmış Alttaşların Karakterizasyonunda

Kullanılan Cihazlar ve Teknikler

Hazırlanan alttaş yüzeylerin karakterizasyonunu için sırasıyla elipsometre, goniometre, atomik kuvvet mikroskobu, disipasyon ölçümlü kuartz kristal mikroterazi, taramalı elektron mikroskobu ve raman spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır.

2.4.1. Elipsometre

Polimer fırçaların karakterizasyonundaki en önemli tekniklerden birisi alttaş üzerindeki kalınlıklarının ölçülmesidir. Kalınlık ölçümü optik olarak elipsometre veya mekanik olarak profilometre ile yapılabilir. Optik metotlar hasarsız ve hızlı bir şekilde kalınlığı tespit edebilmeleri nedeniyle öncelikli tercihtir. Kalınlık değeri hem direkt hem de dolaylı olarak fırçalarla ilgili önemli bilgiler vermektedir. Kalınlık değeri ile doğrudan, fırçaların yüzey üzerinde oluşup oluşmadığı ve yüzey üzerinde fırçaların tam ya da kısmi olarak oluştuğu (doygunluk kalınlığından sapma) bilgileri elde edilebilir. Ayrıca kalınlık değerinden hareketle yüzeyin fırçalarla kaplanma oranı, polimer zincirlerinin tutunma yoğunluğu gibi fiziksel parametreler hesaplanabilir [84]. Bu değerler ve bu değerlerin polimer fırça molekül ağırlığına ve kullanılan fırça hazırlama koşullarına göre değişimi proses hakkında önemli bilgiler sağlar.

Bu çalışmada polimer fırça kalınlıkları hakkında bilgi edinmek için Gaertner marka stokes LSE-USB model elipsometre kullanılmıştır.

➤ *Elipsometre :*

Cihaz hakkındaki bilgiler ve çalışma prensibi şöyle sıralanabilir;

1. Cihaz bir filmin bir alttaş üzerinde veya kalınlıkları bilinen 1,2,3 veya 4 tabaka filmin üzerindeki 0 – 6 mikron arasında kalınlığa sahip ince filmin kalınlığını 0,1 angstrom hassasiyetle ölçebilmektedir.
2. Bir filmin bir alttaş üzerindeki kırılma oranını (refractive index) $\pm 0,001$ hassasiyetle ölçebilmektedir.
3. Ölçümler, ileri Stokesmetre ile ışığın tam kutuplaşmasının belirlenmesi esasına dayanmaktadır. Buna göre 4 sabit silisyum detektör ile stabil ve tam bir şekilde ışığın kutuplanması belirlenmektedir.
4. Ölçümler anlık bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir ve kalınlık/kırılma oranı bilgisayar yazılımı ile otomatik olarak hesaplanabilmektedir.
5. Ölçümler öncesi eğiklik ve tabla yükseklik ayarı bilgisayar ekranı kullanılarak yapılabilmektedir.

6. Tabla eğiklik ve yüksekliği el ile ayarlanabilmektedir.

7. Tabla 30 cm'e kadar büyüklükteki numuneleri taşıyabilir niteliktedir.

8. Cihaz, ölçümleri 632,8 nm dalga boyunda lazer ile ve 1 mm çapındaki ışın demeti ile gerçekleştirmektedir. Lazerin hizalanmasında ise 670 nm dalga boyundaki lazer iyodu kullanılmaktadır.

9. Lazer geniş açısı 70°'dir.



Şekil 2.6. Elipsometre cihazının genel görünümü (solda) ve kontrol yazılımının ekran görüntüsü (sağda)

Elipsometre kullanılarak, Si/SiO₂ altlık üzerinde oluşturulan polimer fırçalarının kalınlıkları ölçülmüştür.

2.4.2. UV - Ozon

Deneysel çalışmada yüzeyin temizliği önem arz etmektedir. Bu nedenle çalışmada kullanılacak olan alttaşlar deneylerden hemen önce oksijen plazmasına ya da UV- Ozon tatbikine tabi tutulmuş böylece yüzeyin reaktifliği maksimum seviyeye çıkartılmıştır. Burada amaç hem silisyum üzerindeki olası kirlerin ortamdan uzaklaştırılması hem de silanol grup sayısının maksimize edilmesidir. Bu amaçla oksijen plazması (Harrick) ve

UV-Ozon (Bioforce nanosciences) teknikleri ile çalışılmıştır. Yüzeylerin temizliği, silisyum yüzeyi üzerindeki doğal oksit tabakası kalınlığı ve su temas açısıyla değerlendirilmiştir.

Tablo 1. Silisyum alttaş temizleme prosedürlerinin karşılaştırılması.

	DOĞAL OKSİT KALINLIĞI (nm)	SU TEMAS AÇISI
Oksijen plazması (2 dak)	1,9	$\sim 0^\circ$
UV-Ozon (10 dak)	1,3	$\sim 0^\circ$
UV-Ozon (20 dak)	1,2	$\sim 0^\circ$

Yukarıdaki tabloda görüldüğü üzere, her üç temizleme yöntemi sonrasında, silisyum alttaşların tamamen hidrofilik özellik gösterdiği ve doğal oksit kalınlıklarının 1-2 nm arasında olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, sahip olunan oksijen plazma sisteminde gaz kontrolünün hassas yapılamaması ve zaman zaman plazma oluşmadaki zorluklar ve UV-ozon ile elde edilen oksit kalınlığı değerinin daha düşük olması nedeniyle, silisyum alttaşlarının UV-ozon ile temizlenmesine karar verilmiştir. Yüzeylerin temizliğinden emin olmak adına temizlik süresi olarak 20 dakika seçilmiştir.



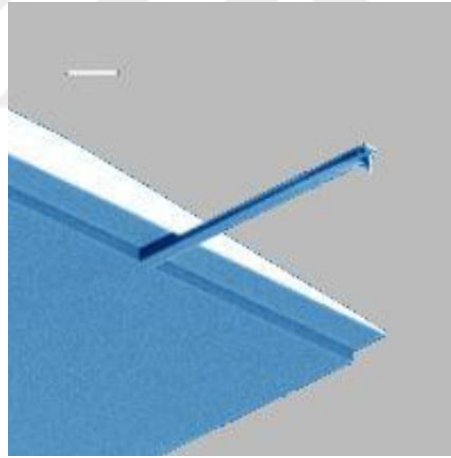
Şekil 2.7. UV-Ozon (Bioforce nanosciences) cihazı.

2.4.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Ölçümlerde cihazın “Tapping” modu kullanılmıştır. Numuneye bağlı değişik tarama hızlarında çalışmalar yapılmıştır. Böylelikle yüzey görüntülerini daha az kusurlu olması hedeflenmiştir. Ölçümlerde Nanomagnetics Instruments firmasının, High Performance AFM (hpAFM) modeli kullanılmıştır.

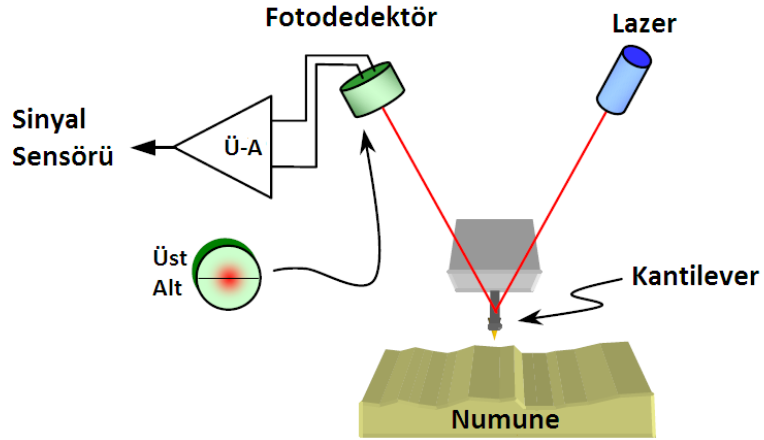
➤ *AFM*

AFM görüntüleme tekniği alt tarafında küçük sivri bir çıkıntı bulunan mikrofabrikasyon kantilever kullanır. Şekil 2.8’deki çıkıntının pozisyonu kantileverin arkasından yansıyan lazer demetindeki sapmalarla saptanır.



Şekil 2.8. Kantilever’e ait fotoğraf.

Kantileverin konumunun yukarı aşağı hareket etmesi sonucu fotodedektör üzerine düşen lazer spotunun pozisyonu da değişerek, fotodedektör üzerinde üst ve alt diyotlar vasıtasıyla foto akımlar oluşturur. Üst ve alt diyotlarda oluşan bu akımdaki değişim kantileverin hareketlerini betimler AFM’ye ait şematik gösterim şekil 2.8.1’de verilmiştir.



Şekil 2.8.1. AFM'nin şematik gösterimi

AFM görüntülemedeki sürekli ve aralıklı temas modları üst ve alt diyotlardaki sinyalleri iki farklı yolla ele alır.

- Sabit temas (Contact Mode)

Kantileverin ucundaki prob yüzeye sürekli temas halindedir. Kantileverin yüzeye bağlı yukarı aşağı hareketiyle oluşan üst ve alt diyot sinyalleri direk olarak hissedilir.

- Aralıklı temas (Tapping Mode)

Kantilever küçük bir piezoelektrik çalkalayıcı vasıtasıyla titretilir. Kantilever rezonans frekansında (genellikle 100 kHz) titretilir ve bu 100 nm genliğe kadar bir titreme sağlar. Kantilever titrerken alt ve üst sinyaller aynı frekansta salınarak hareketi takip eder.

Alt ve üst sinyallerin bu genliği, kantileverin titreşim genliğinin direk ölçümünü verir. Titreşen kantilever yüzeyin diğer bölgesine geldiğinde aralıklı olarak aşağı inerek yüzeye dokunur. Bu hareket titreşimin genliğini azaltır ve alt ve üst sinyallerdeki bu azalma etkisi probun pozisyonunun belirlenmesinde kullanılır.

2.4.4. Goniyometre

Altaş yüzeylerinin su ile temas açılarının goniyometre (Attension) ile ölçümü ile fırçaların ıslatma özellikleri saptanabilir. Bu yöntem ile fırçaların oluşup oluşmadığı anlaşılabilir.

➤ *Goniometre*

Goniometre, çeşitli endüstri ve araştırma alanlarında sıvı ve katıların özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Cihazla birlikte one attansion yazılım programı kullanılmaktadır.



Şekil 2.9. Goniometre (Attension) cihazı.

Cihaz Özellikleri

Goniometre, damla görüntülerini kaydederek zamana bağlı damla şeklini otomatik olarak analiz eder. Damla şekli, sıvının yüzey geriliminin, sıvı ile sıvıyı çevreleyen ortam arasındaki yoğunluk farkının bir fonksiyonudur. Katı yüzeylerde, damla şekli ve temas açısı katının serbest yüzey enerjisine bağlıdır. Temas açısı, yüzey gerilimi, ara yüzey gerilimi ve serbest yüzey enerjisi ölçümleri; ıslanabilirlik, sıvı emilimi, sıvıyı yüzeyde tutma, sıvı yayılması, yüzey temizliği, yüzey heterojenliği, emülsiyon kararlılığı vb. gibi malzeme özellikleri hakkında bilgi sağlar.

Uygulanabilir Damla Profilleri

Durağan (sessile), asılı (pendant), eğimli (tilting) damla, sabit kabarcık, menisküs damla tipleri ile statik temas açıları sıvının ön tarafına ilerleyen "yayılma (advancing) temas açısı" ve sıvının geri tarafına ilerleyen "çekilme (receding) temas açısı" olmak üzere iki şekilde belirlenir.

Katı numuneler için:

- Statik temas açısı
- Dinamik temas açısı
- Serbest yüzey enerjisi

Sıvı numuneler için:

- Yüzey gerilimi
- Ara yüzey gerilimi

Gerekli Numune Özellikleri

Metot, katı ve sıvı numunelere uygulanabilmektedir. Katı numunelerin kuru ve yüzeyi toz, pislik vb. kirlilikten arındırılmış olması gereklidir. Derin çukurlu ve engebeli yapıdaki numunelere ölçüm yapılmamaktadır. Katı numunelerde sadece temas açısı ölçümü isteniyorsa, toplamda en az 4 cm²'lik bir alan, temas açısı ve serbest yüzey enerjisi ölçümü isteniyorsa toplamda en az 10 cm²'lik bir alana sahip numune temin edilmelidir.

2.4.5. Disipasyon Ölçümlü Kuartz Kristal mikroterazi (QCM-D)

NPLerin yüzeye sabitleştirilmesi prosesinin gerçek zamanlı bir şekilde izlenebilmesine imkan tanınması nedeniyle disipasyon ölçümlü kuartz kristal mikroterazi (QCM-D, Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitor) ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. QCM-D'de cihazın içerisindeki elektrotun frekansındaki değişimler izlenmektedir. Yüzey üzerine bağlanan kütledeki değişimler elektrotun frekansında değişikliklere neden olmaktadır. Bu değişiklikler yüzeye bağlanan/ayrılan madde miktarının hassas bir şekilde tespit edilmesine imkan tanımaktadır. QCM-D sisteminin önemli bir avantajı, bu ölçümlerin sıvı ortamında yapılabilmesi, böylece yüzeye bağlanma proseslerinin canlı olarak izlenebilmesidir. Bu çalışmada QCM-D (Q-sense E4, Biolin Scientific) cihazında ön yüzü SiO₂'ten oluşan algılayıcılar kullanılmıştır.

2.4.5.1. QCM-D Sensor Üzerinde P2VP Fırçalarla Fonsiyonlandırılmış Alttaşların Hazırlanması

14 mm çapındaki 50 nm SiO₂ kaplı kuartz 5 Mhz Q-sense sensörleri (Qsx 303) %2 lik SDS (açılımı) solüsyonunda 60 °C de 5 dakika boyunca sonikasyona maruz bırakılmıştır. Daha sonra saf su ile yıkanan sensörler azot gazı altında kurutulularak temizlenmiştir. QCM-D flow modül parçaları sökülerek 500 ml lik beher içinde %5 lik SDS solüsyonunda 80 °C de 30 dakika boyunca sonikasyon cihazında bekletilmiştir. Daha sonra saf suda yıkama işlemine tabi tutulmuş ve azot ile kurutulmuştur. P2VP polimer fırça katmanı sensör üzerine aşılması için polimer DMF çözücüsü içerisinde %3 oranında çözülmuş ve vortex cihazında yaklaşık 10 dk karıştırılarak homojen bir polimer çözeltisi hazırlanmıştır. P2VP polimer ince filmi SiO₂ kaplı kuvars kristal üzerine döndürerek kaplama yöntemi ile 3000 rpm'de biriktirilmiştir. Biriktirme işleminden sonra P2VP ile kaplı alttaş yüzeyleri ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Sensörler 180 °C deki hava ortamında bir ısı plakası üzerine konularak P2VP ince filmlerin 5 dakika boyunca ısıtılması sağlanmıştır. Isıtma işleminin ardından reaksiyona girmemiş ve fazla P2VP molekülleri, DMF ile üç defa üçer dakikalık yıkama ile ortamdan uzaklaştırılmış ve yüzeylerin azot ile kurutulmasıyla P2VP fırça kaplı yüzeyler elde edilmiştir. Yıkamanın etkin ve hızlı bir şekilde yapılabilmesi için sonikasyon metodu kullanılmıştır. Hazırlanmış P2VP fırça kaplı sensörler QCM-D flow modüle yerleştirilmiştir.

2.4.5.2. Au NPlerin P2VP fırçalarla fonksiyonlandırılmış QCM-D Sensor Üzerinde Üzerinde Sabitleştirilmesi

Bu tez çalışmasında P2VP fırça ile fonksiyonlandırılmış alttaş yüzeyleri sitrat ile stabilize edilmiş küresel altın NPleri (20 nm çapında) ile muamele edilmiştir. Fırça yüzeyli sensörler flow modüle yerleştirilmiş ve overtone rezonans frekansları (n=3,5,7) için sıvı sisteme verilmeden önce osilasyon testleri yapılmıştır. Testler sonucunda osilasyon frekansları bulunduktan sonra ölçüm başlatılmıştır. Sensör üzerindeki polimer fırçalara Au NP solüsyonu gönderilmeden önce, referans baseline oluşturmak ve frekans stabilitesini sağlamak için yaklaşık 10 dakika boyunca flow modüle persitatik pompa yardımıyla 100 µl/min hızında saf su verilmiştir. Sistem sıcaklığı 21 °C e sabitlenmiştir. Kararlı bir baseline elde edildikten sonra tüplere konulmuş 2ml hacmindeki Au NPler

peristatik pompa yardımıyla 100 µl/min hızında sisteme gönderilmiştir. Flow modülden çıkan Au NP solüsyonu devir daim ile tekrar şişesine gönderilecek şekilde tasarlanmıştır. İşlem her ölçüm için 20 saat sürmüştür. QCM-D ölçümü sırasında AuNPlar polimer fırçalar üzerinde tutunurken kuartz kristalinin osilasyon frekansı değişikliği Δf , enerji kaybı (dissipation) ΔD , QCM-D yazılımları yardımıyla (QSoft, Qtools) incelenmiştir. Yüzeye tutunan kütle miktarı değişimi, viskoelastik (Voigt) ve rijit model (Sauerbrey Model) kullanarak Qtools yazılımı ile hesaplanmıştır.

➤ **Disipasyon Ölçümlü Kuartz Kristal mikroterazi (QCM-D)**

QCM-D farklı sensör uygulamalarında kullanılan, yüzeyindeki kütle değişimlerine hassas bir yöntemdir. Sensör yüzeylerine adsorbe edilmiş olan tabakaların neden olduğu rezonans frekansındaki değişimlerin (Δf) belirlenmesi temeline dayanır. QCM-D de ise ayrıca kuartz kristali üzerine tutunan kaplamanın ya da ajanların viskoelastik özelliğini belirten modu da vardır.



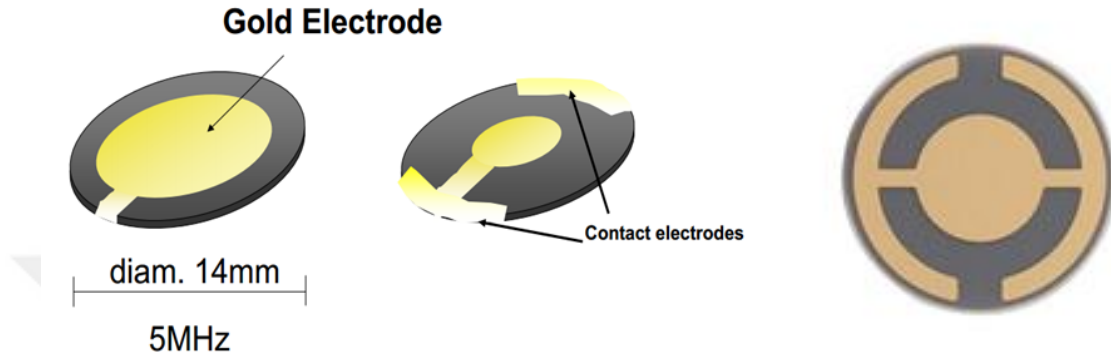
Şekil 2.10. Disipasyon Ölçümlü Kuartz Kristal mikroterazi (QCM-D) cihazı

5 ana bileşenden oluşur:

1. Kuartz kristal osilatörü
2. Akış Hücresi
3. Osilatörden gelen frekans değerlerini işleyen işlemci
4. Kuartz kristale sürekli akış sağlayan mikro pompa.

5. Verileri grafikler şeklinde işleyen yazılım

Kuartz kristal sensörü:



Şekil 2.10.1.Kuartz kristal sensörü resmi.

Kuartz kristal sensörü QCM-D cihazının kalbidir. Rezonans ve osilasyon hareketindeki değişimler ile kristal üzerindeki filmin ya da tutunan malzemelerin kütlesi ve ayrıca viskoelastik özellikleri gözlemlenir.

Akış Hücresi:



Şekil 2.10.2. Akış hücresi resmi.

Akış hücresi kuartz kristalinin içine konulduğu hücredir. Kuartz kristali üzerinden sürekli sıvı akmasını ve sıvının kristalle temasını sağlar.

Kuartz kristale sürekli akış sağlayan mikro pompa:



Şekil 2.10.3. Kuartz kristale sürekli akış sağlayan mikro pompa resmi.

Kuartz kristaline sıvı akışı sağlayan peristatik mikro pompadır. Sıvı akışının hızı bu pompa ile belirlenir.

2.4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

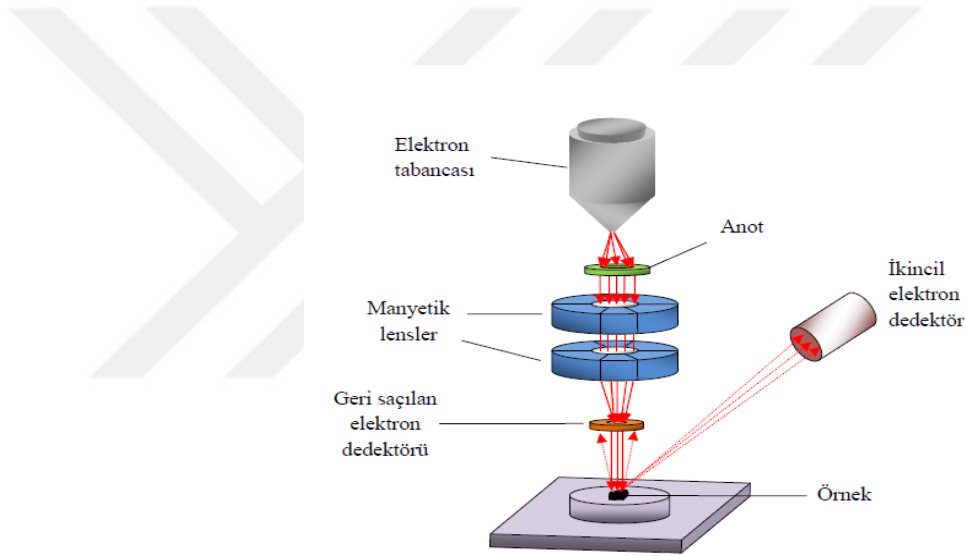
Partiküllerle ile muamele edilmiş polimer fırça yüzeylerinin yüksek çözünürlükte görüntülenmesi ve böylece NPlerin polimer fırçalarla etkileşimlerinin tespiti için Zeiss EVO LS 10 markalı SEM (taramalı elektron mikroskobu) kullanılmıştır. Elektron kaynağı LaB_6 olan taramalı elektron mikroskobu ile çalışmada kullanılan partikül boyutlarının çok küçük olmasından dolayı görüntüler 50 bin ve 100 bin büyütmede ikincil elektronların oluşturduğu görüntüler ile alınmıştır.



Şekil 2.11. SEM (Zeiss EVO LS 10) cihazı.

➤ SEM

SEM hacimsel örneklerin karakteristik mikro yapılarının incelenmesine ve kimyasal bileşenleri hakkında ayrıntılı bilgi edinebilmeye olanak sağlayan çok yönlü bir sistemdir. Taramalı elektron mikroskobu şematik olarak Şekil 2.11.1’de gösterilmektedir. Bu mikroskoplardan en büyük avantajı, numune hazırlama işleminin çok kolay olması ve yüksek ayırım gücüne sahip olmasıdır. Ayrıca bir enerji ayırıcı x-ışınları dedektörü ile örnek üzerindeki parçacıkların (fazların) kimyasal analizleri yapılabilir.



Şekil 2.11.1. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi.

Çalışma İlkesi;

Numune cihazın içine yerleştirilip üzerine elektron fırlatılması prensibine dayanır. Elektron fırlatan bu mekanizmaya filament, elektron kaynağı ya da elektron tabancası adı verilir. Derinden saçılan elektronlar siyah, yüzeyden saçılan elektronlar daha parlak görüntüler oluşur. İçerisinde SI, VPSE, BSD, EDX olmak üzere 4 farklı dedektör bulunur.

1. SI: Sıklıkla bu kullanılır görüntü almaya sağlayan dedektördür. Yükselti farkına dayanarak 3 boyutlu görüntüler elde eder.

2. VPSE: İletkenliği azaltıp daha düşük basınçla görüntü alır. Ortaya çıkan görüntüler çok net değildir fakat yine de kullanılır. Çünkü iyi bir görüntü elde etmek için numuneler yanabilir veya bozulabilir.
3. BSD: Faz farkına dayalı görüntü alan dedektördür. Numune üzerine elektron gönderildiğinde atom numarasına göre görüntüde farklılar ortaya koyar. Atom numarası ne kadar küçükse grinin tonu da o kadar koyulaşır çıkan görüntülerde.
4. EDX: Bu dedektör numunenin içinde hangi elementler olduğunu tayin eder. Hem niteliksel hem de niceliksel analiz yapar.

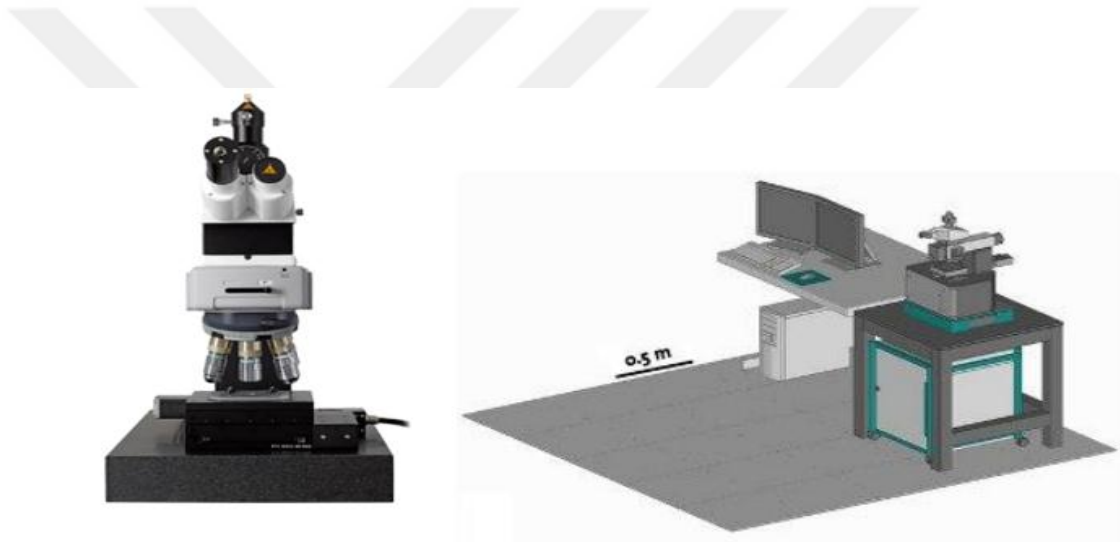
2.4.7. Raman Spektroskopisi

Partiküllerle ile muamele edilmiş polimer fırça yüzeylerinin ölçümlerinde 532 nm dalga boylu laser kullanılmıştır. Ölçümlerde 50x büyötmeye sahip objektifle yüzey görüntölemeleri yapılmıştır. Raportör molekül olarak 100 µM rodamine 6G kullanılmıştır. Elde edilen 20 µm X 14 µm haritalama görüntüleri kullanılarak rodamine 6G kaplı yüzeyin ortalama spektraları elde edilmiştir.

➤ *Raman Spektroskopisi*

Raman spektroskopisi bir lazerden çıkan monokromatik ışığın inelastik saçılmasına dayanır. Işık ölçümü alınan malzemedeki fononlar ile etkileşir ve lazerin enerjisinde bir kayma meydana gelir. Bu sayede, ışık verilmiş malzemedeki fonon modları hakkında bilgi edinilir. Raman spektrumundan organik ve inorganik maddelerin bağları hakkında kalitatif ve kantitatif bilgilerin yanı sıra madde veya malzeme yapısını meydana getiren ilgili fonksiyonel gruplar hakkında da bilgi edinilebilmektedir. Raman Spektroskopisi, numune hazırlamaya gerek olmayan numunenin sadece küçük bir kısmının ölçüm için yeterli olduğu ve numuneye zarara vermeyen bir yöntemdir. Raman spektroskopisi yöntemi ile katı sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Katı ve sıvı örnekler bir kapiler cam veya kuvartz tüpte tutularak spektrumu çekilir. Lazer ışıması ile temasta olan örnek bozunmuyorsa oluşan yerel sıcaklık artışlarını önlemek için örneğin döndürölmesi veya bir pompadan gönderilen bir sıvı ile soğutulması gerekebilir. Moleküllerin yapısında bulunan -C=C-, -N=N-, -S-S-, -C-O-C- türü titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen

halka daralması-halka genişlemesi titreşimi oldukça şiddetli Raman hatlarının gözlenmesine yol açar. Böylece infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir. İnfrared spektroskopisinde kullanılan CS_2 , CCl_4 , $CHCl_3$ gibi organik çözücüler Raman spektroskopisinde de kullanılabilir. Ancak bu çözücülerin kendi Raman kaymaları değerlerinin bilinmesi gereklidir. İnfrared spektroskopisinde çözücü olarak kullanılamayan su, Raman spektroskopisinde sık kullanılır. Su moleküllerinin neden olduğu Raman hatları oldukça zayıftır. Suyun bu yöntemde kullanılabilen bir çözücü olması, birçok biyokimyasal ve farmasotik maddenin nitel analizinde infrared yönteminin aksine büyük bir kolaylık sağlar.



Şekil 2.12. Witec alpha300 M+ modeli Raman spektroskopisi cihazının mikroskop kısmının (soldaki), ve genel görünümü (sağdaki).

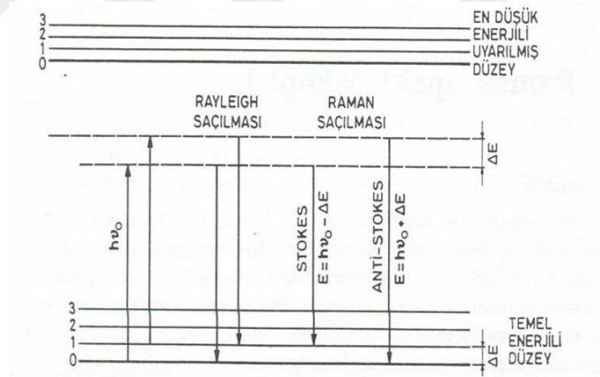
Çalışma İlkesi:

Bir numunenin görünür bölge (400-700nm) veya yakın-IR (kızılötesi) monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adını alır.

Işın madde etkileşimi sonucu molekülün enerji düzeyi artarsa saçılan ışımlar stokes hatları olarak adlandırılır. Şiddetli monokromatik ışın ile etkileşen moleküller ışığı absorplamıyorlarsa ışık saçılmasına (yön değiştirme) neden olurlar. Işık saçılmasına neden olan parçacık çapları ışımanın dalga boyuna (λ) eşit veya daha büyük ise buna Tyndall Saçılması denir. Görünür bölge ışıması ile kolloidal veya bulanık çözeltilerdeki saçılma bu türdendir. Saçılmaya neden olan parçacık çapları ışımanın dalga boyundan (λ) küçük ise buna Rayleigh Saçılması denir. Örneğin; çözünmüş molekül veya çok atomlu iyonlardan ışımanın saçılması. Bu türde $\lambda_{saçılma} = \lambda_{kullanılan}$ 'dır.

Raman saçılması: Rayleigh saçılmasında;

$\lambda_{saçılma} \neq \lambda_{kullanılan}$ ise buna denir. dalgaboyunları (λ) arasındaki bu fark moleküllerin titreşim enerji düzeyleri arasındaki farka eşittir. Dalga boylarındaki değişme Raman kayması olarak adlandırılır. Etkileşmeden sonra molekülün titreşim enerjisi artıyorsa (uyarılıyorsa) bu tür saçılan ışımlara STOKES hatları denir. Tersisi oluyorsa Raman kaymalarına, ANTI STOKES hatları denir.



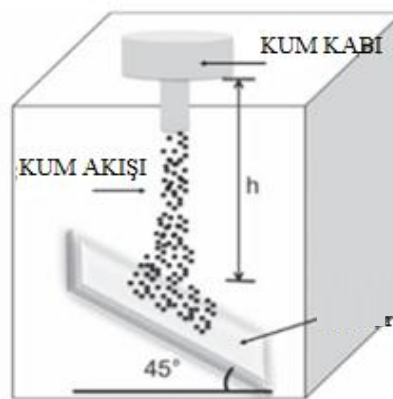
Şekil 2.12.1. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması.

Şekil 2.12.1 'de Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir. $h\nu_0$ enerjili ve molekülün absorplamadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar.

Gönderilen fotonun enerjisinin bir kısmı moleküle aktarılıyorsa Stokes, molekülden bir miktar enerji fotona aktarılıyorsa Anti-Stokes hatları oluşur. Bir molekülün Raman saçılması yapması için etkileşme sırasında geçici bir dipol momentin oluşması (polarlanma) gerekir. IR (kızılötesi) inaktif olan maddeler Raman aktif olabilirler. Bu iki yöntem kullanılarak molekül yapısı daha iyi aydınlatılabilir. Moleküllerin infrared fotonunu absorplayabilmesi, yani molekülün bu fotonla rezonansa girebilmesi için molekül titreşirken dipol momentinde periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı bir değişimin olması gereklidir. Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Raman hatlarının şiddeti, titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan polarlanabilme değişim hızının karesi ile orantılıdır. Yandaki şekilde doğrusal CO₂ molekülünün simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasında molekülün dipol momentinde (μ) ve polarlanabilmesinde (α) oluşan değişimler görülmektedir.

2.5. Kum Testi

Partiküllerle ile muamele edilmiş polimer fırça yüzeylerinin mekanik dayanımlarının test edilmesi için kum aşınma test yöntemi (sand abrasion) kullanılmıştır. Kum aşınma testi hava ortamında kuru filmler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kumun miktarı 10 g veya 20 g, tane boyutu 106 μm den 250 μm arasında değişim göstermektedir. Şekil 2.13 'deki düzenek hazırlanarak, kumlar 30 cm yükseklikteki bir mesafeden kaplanmış yüzeylerin üzerine yavaşça dökülerek kum testi işlemi tamamlanmıştır.



Şekil 2.13. Kum aşınma deneyi şematik çizimi. [85]

2.6. Bant Testi

Partiküllerle ile muamele edilmiş polimer fırça yüzeylerinin mekanik dayanımlarının test edilmesi için yapışkan bant (Adhesive tape 3M) aşınma testi kullanılmıştır. Partiküllerle ile muamele edilmiş polimer fırça yüzeyine yapışkan bant yapıştırılır. Bandın içinde hava boşluğu kalmayacak şekilde sıkıştırılır. Bir süre beklenilerek bant ani, sert ve düzgün bir hareketle hızla yüzeyden çekilip, alınır.



3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. PEG İle İlgili Deneysel Çalışmalar

3.1.1 Goniyometre, Elipsometre ve SEM Analizleri

Hazırlanan PEG fırça ile fonksiyonlandırılmış yüzeyler ilk olarak goniyometre ile su temas açısı ve elipsometre ile kalınlık ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Çalışılan tüm molekül ağırlıklar için, PEG fırça kaplı yüzeylerin su temas açılarının 20°'nin altında olduğu ve hidrofilik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Farklı molekül ağırlığındaki PEG fırçaların kalınlıkları ve aşılama yoğunlukları Şekil 3.1' de verilmektedir. Buna göre aşılama yoğunluğunun molekül ağırlık arttıkça azaldığı görülmektedir. Bu davranış, uç fonksiyonlu polimerlerin yüzeye aşılama sırasında tipik olarak gözlemlenmektedir [86]. Buna göre sterik etkiler nedeniyle, polimer zincir uzunluğu arttıkça, yüzeydeki birim alana düşen zincir sayısı azalmaktadır.

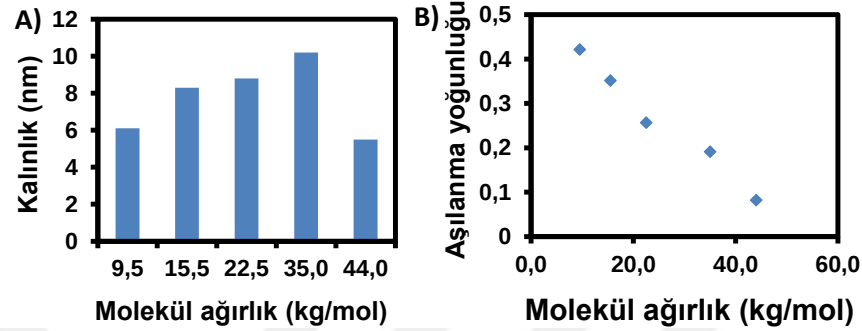
Elipsometrik kalınlık değerlerinden, literatürdeki [87] formüllerden yararlanarak aşılama yoğunlukları hesaplanmıştır. Yüzey üzerinde birim alana düşen zincir sayısı aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır. Yüzeye adsorbe olmuş polimer miktarı (Γ , g/m² surface coverage), elipsometrik kalınlık (h, nm) ile polimerin yoğunluğunun çarpımı (g , g/cm³) ile hesaplanmıştır. Hesaplamalarda PEG yoğunluğu 1,09 g/cm³ olarak alınmıştır.

$$\Gamma = hg$$

Zincir yoğunluğu, Σ (zincirler / nm²) ise aşağıda verilen denklemde gerekli değerler yerine yazılarak hesaplanmıştır.

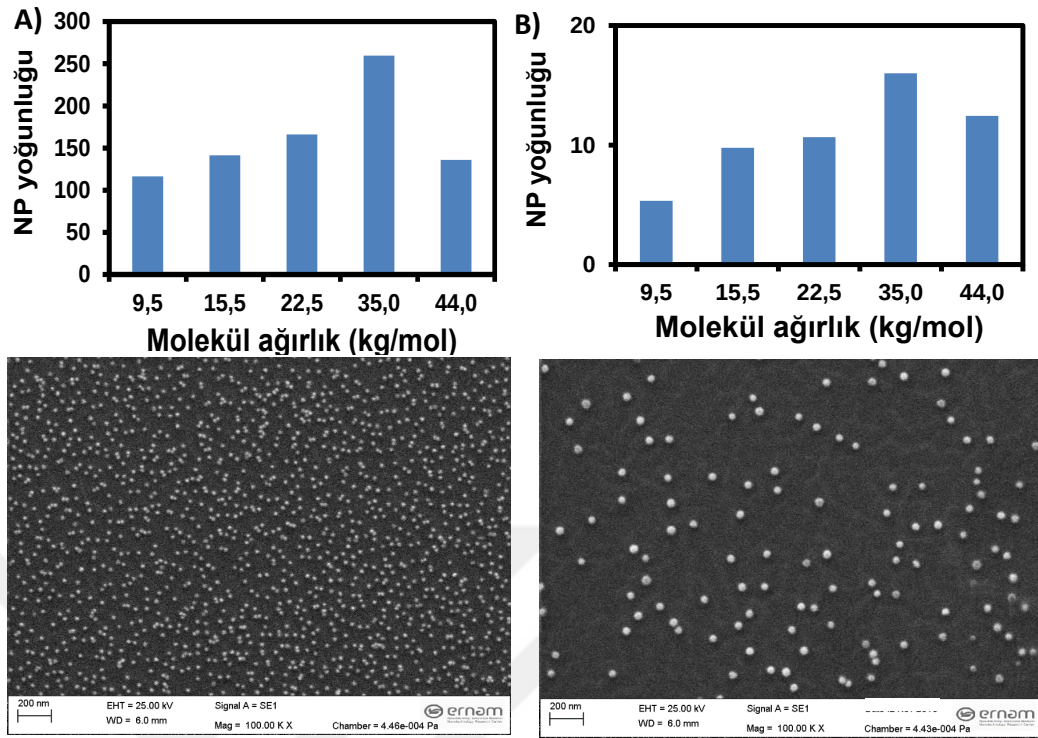
$$\Sigma = \Gamma N_A (10^{-21}) / M_n = (6.023 \times 10^{23} \times 100) / M_n$$

Bu denklemde: N_A Avogadro sayısını, M_n (g / mol) ise aşılınmış polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığını göstermektedir.



Şekil 3.1. PEG fırça A) kalınlık ve B) aşılınma yoğunluklarının (bir nanometre kareye düşen zincir sayısı) molekül ağırlık ile değişimi

Farklı molekül ağırlıklarda PEG fırçalarıyla fonksiyonlandırılmış alttaş yüzeyleri üzerinde sabitleştirilmiş altın NP yoğunluğunun öncelikle güçlü bir şekilde partikül çapına bağlı olduğu görülmektedir. Çapı 40 nm olan altın NPlerinin yüzeydeki bağlanma yoğunluğu 10-20 partikül/ μm^2 iken, 20 nm çapındaki partiküllerin bunun 10 katından fazla bir yoğunlukla yüzey üzerinde sabitleştirilebildiği bulunmuştur (Şekil 3.2). Bu davranış, farklı yöntemlerle hazırlanmış PEG fırçalar üzerinde gerçekleştirilmiş çalışmalar [88] ile örtüşmektedir. Öte yandan PEG fırça molekül ağırlığındaki artış ile beraber yüzey üzerindeki partikül yoğunluğunun genel olarak arttığı gözlemlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda [89], belirli bir eşik molekül ağırlığının altındaki PEG fırçaları üzerinde NPlerin yüzeye çok düşük yoğunlukta bağlandığı görülmüştür. Bu eşik değerin üstünde ise partikül yoğunluğunun, fırça molekül ağırlığıyla belirli bir oranda arttığı gözlemlenmiştir. Bu yönüyle, bu çalışmadaki PEG fırçaların bu eşik değerin üstünde olduğu gözlemlenmiştir. Burada genel trendin dışındaki bir sonuç 44,0 kg/mol molekül ağırlığındaki PEG fırçanın üzerindeki partikül yoğunluğunun düşük olmasıdır. Bu fırçanın kalınlığının da beklenen değerden düşük olması, ticari olarak temin edinilen bu polimerin sentezinden kaynaklanan sorunlar olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 3.2. Farklı molekül ağırlıklarında PEG fırçalar üzerinde birim alanda ($1\mu\text{m}^2$) sabitleştirilmiş nanopartikül sayıları ve örnek SEM resimleri: A) 20 nm çapında ve B) 40 nm çapında altın partikülleri.

Yukarıda verilen sonuçlar ışığında, tez çalışmasının geri kalan kısmında yüksek partikül yoğunluğu nedeniyle molekül ağırlığı 35,0 kg/mol olan PEG fırçalar ile çalışılmasına karar verilmiştir.

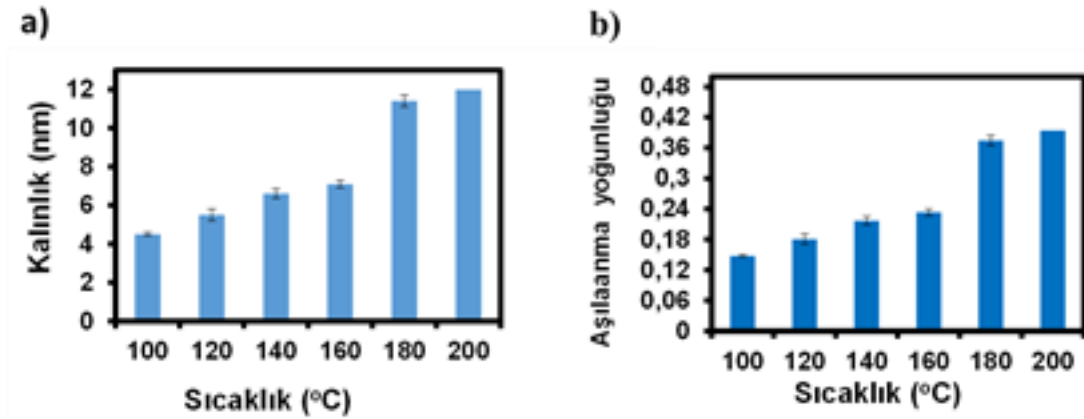
Temizlenmiş silisyum alttaşlarının üstüne PEG filmleri, 3000 rpm’de döndürerek kaplama (spin-coating Laurell) yöntemiyle biriktirilmiştir. Çözelti olarak ağırlıkça % 2 PEG içeren klorobenzen kullanılmıştır. Kaplama işleminin ardından, PEG filmi, detayları aşağıda verilen koşullarda ısıtma işlemine tabii tutulmuştur. Bu tez çalışmasında en önemli hususlar, PEG zincirlerinin silisyum yüzeyine bağlanmasında kullanılan ısıtma işleminin ortamı, sıcaklığı ve süresidir. Bu ısıtma işlemi, polimerin ucundaki hidroksil uç gruplarıyla, silisyum yüzeyi üzerindeki silanol grupları arasındaki reaksiyon için gereklidir. Ayrıca yüksek sıcaklıklar polimerin hareketliliğini arttırmakta ve uç grupların yüzeydeki silanol gruplarını bulma olasılığını yükseltmektedir. Bu işlem, hidroksil uç grubuna sahip diğer polimerler için klasik olarak 160°C ve 1 gün

süreyle standart vakum fırınlarında gerçekleştirilmiştir. Son yıllarda prosesin hızlandırılması için bazı araştırmacılar 250 °C’de 5 dakika süreyle ısı plakaları üzerinde nitrojen veya argon (glove box) ortamında yüzeye tutunma işleminin gerçekleştirilebileceğini rapor etmişlerdir. Nitekim PEG fırçaların NPleri sabitleştirilmesiyle ilgili son çalışmada ısıtma işlemi, özel yüksek vakum (<5 mTorr) fırınlarında (120°C) ve uzun sürelerde (24 saat) gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında, PEG fırçaların pratik süre ve koşullarda üretilebilirliği araştırılmıştır.

Bu amaçla, ısıtma ortamı olarak, kontrollü glove box (AO₂<0.5 ppm, H₂O<0.5 ppm, MBraun), hava ve vakumlu fırın (~1 Torr) üzerinde çalışılmıştır. Isıtma sıcaklığı (100°C – 200°C) ve süresi olarak da farklı değerler denenmiştir.

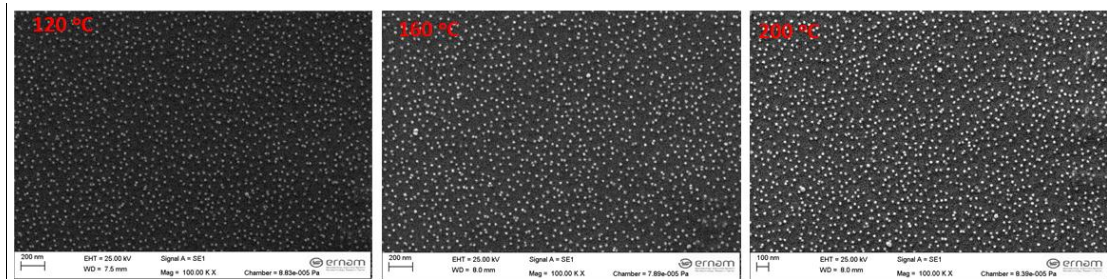
Glove box ortamında yapılan deneysel çalışmalar :

İlk olarak kontrollü argon ortamında (glove box) ısıtma işlemi bir ısı plakası üzerinde farklı sıcaklıklarda (100 °C – 200 °C) gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde, tez çalışmasının amaçlarına uygun olarak kısa bir ısıtma süresi (5 dakika) kullanılmıştır. Bu deneylerin sonucunda PEG fırçaların başarılı bir şekilde elde edilebildiği kalınlık ve altın NP sabitleştirme özelliklerinden görülmektedir. Şekil 3.3a’da verilen PEG fırça kalınlıkları, glove box ortamında 100 °C’de bile fırçaların belirli oranda oluştuğunu ve yaklaşık 4 nm kalınlığa sahip olduğunu göstermektedir. Artan sıcaklıkla bu kalınlık artmakta ve yaklaşık 11 nm değerine ulaşmaktadır. Kalınlığın, 180°C’nin üstündeki sıcaklıklarda kayda değer bir değişim göstermemesi, fırçaların doygunluk kalınlığına ulaştığını göstermektedir. Elipsometrik kalınlık değerlerinden, literatürdeki [87] formüllerden yararlanarak aşılama yoğunlukları hesaplanmıştır. Yüzey üzerinde birim alana düşen zincir sayısı aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır. Elipsometrik kalınlıktan, yüzey üzerinde birim alana düşen zincir sayısı hesaplandığında, bu değer yaklaşık 0.25’e ulaştığı görülmektedir (Şekil 3.3b). Bu aşılama yoğunluğu, yüksek vakum (<5 mTorr) fırınlarında (120 °C) 24 saatte elde değerle [89] hemen hemen aynıdır.

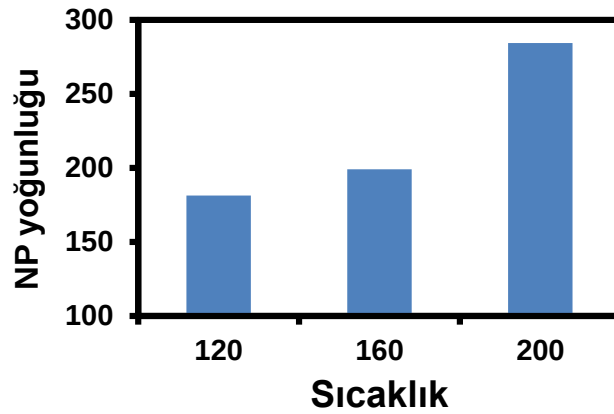


Şekil 3.3. Glove box ortamında ısıtılan PEG fırçaların a) elipsometrik kalınlıkları, b) hesaplanmış aşılama yoğunlukları (bir nanometrekareye düşen polimer zincir sayısı) Yatay eksen ısıtma sıcaklığını göstermektedir.

PEG ile fonksiyonlandırılmış bu yüzeyler, altın NPLeriyle muamele edildiğinde, partiküllerin bu yüzeylere yüksek yoğunlukta ve güçlü bir şekilde (sonikasyonla yıkamaya dayandığı) bağlandığı gözlemlenmiştir. Partiküllerle muamele sonrası, PEG fırça yüzeylerinin SEM resimleri Şekil 3.4'te bazı ısıtma sıcaklıkları için gösterilmektedir. Buna göre altın NPLerin üniform ve yüksek yoğunluklu bir şekilde yüzey üzerinde sabitlendiği tespit edilmiştir. SEM resimlerinden belirlenen partikül yoğunlukları Şekil 3.5'te görülmektedir. Bu sonuç belirli bir kalınlıkta PEG fırçanın altın NPLerini bağlamada yeterli olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.4. Glove box ortamında ısıtılan PEG fırçaların üzerinde altın nanopartiküllerinin sabitleştirilmesinin ardından SEM resimleri. Sol üstte kullanılan ısıtma sıcaklığı gösterilmektedir. Isıtma süresi her sıcaklık için 5 dakikadır.



Şekil 3.5. Birim alana (μm^2) düşen yüzeyde sabitleştirilmiş partikül sayısı. Yatay eksen glove box ortamında yapılan ısıtma işlemindeki sıcaklığı göstermektedir.

Bu deneyler glove box ortamında PEG fırçaların 5 dakika gibi kısa bir sürede hazırlanabileceği ve altın NPlerini etkin bir şekilde yüzey üzerinde sabitleştirebileceği sonucunu ortaya koymaktadır. Bu sonuç özel yüksek vakum (<5 mTorr) fırınlarında (120 °C) 24 saate göre kayda değer bir basitleştirmeye işaret etmektedir.

Hava ortamında yapılan deneysel çalışmalar:

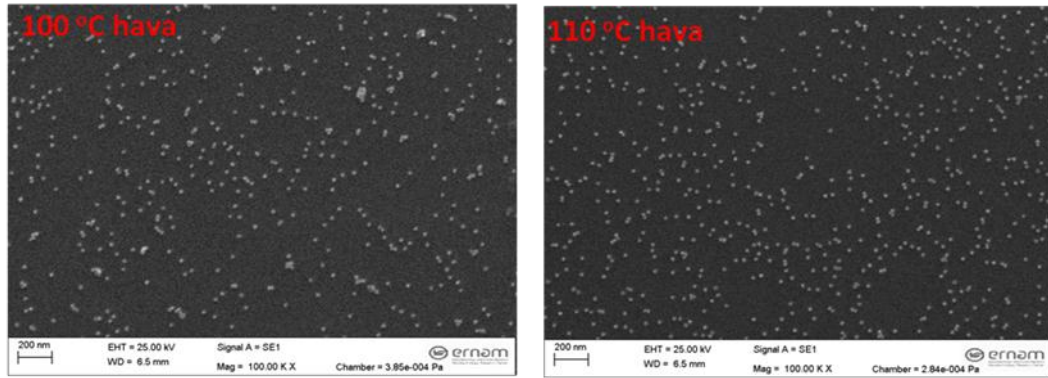
Bu sonuçların ışığında, ısıtma ortamı olarak havanın kullanıldığı deneylere geçilmiştir. Çeşitli defalar tekrar edilen deneylerde, 120°C ve üstü sıcaklıklarda hava ortamında yapılan ısıtma sonucu PEG filmlerinin bozulduğu gözlemlenmiştir. Bu bozulma çıplak gözle bile gözlemlenebilmektedir. Buna göre silisyum üzerindeki PEG filmlerinin ısıtma ile yok olduğu görülmektedir. Bu yok olmanın artan sıcaklıklarda (180 °C gibi) birkaç 10 saniyede meydana geldiği görülmüştür. PEG filmlerinin ortamdan uzaklaşması, PEG'in önce bozunarak parçalara ayrılması ve sonrasında da buharlaşmasıyla açıklanabilir. Isıtma işlemi sonrası, PEG'in yıkanması ardından yapılan elipsometri ölçümlerinde de yüzeyde $1,0$ nm'nin altında kalınlıklar görülmüş ve altın NPlerinin yüzeye bağlanmadığı tespit edilmiştir. Bunun üzerine, hava ortamında 80°C ile 110 °C arasındaki ısıtma sıcaklıklarında 5 dakikalık ısıtma süreleriyle PEG fırçaların yüzeye aşılmalari incelenmiştir. Tablo 2'de verilen sonuçlara göre, yıkama sonrası PEG fırça kalınlığının 100 °C ve 110 °C'de 2 nm'ye yaklaştığı belirlenmiştir. Altın NPlerle muamele edildiğinde de sadece bu iki sıcaklık değerinde partiküllerin yüzeye

bağlanabildiği görülmüştür. Ancak, şekil 3.6'da görüldüğü üzere yüzeydeki partikül yoğunluğu düşük ve dağılımı üniform değildir.

Tablo 2. Hava ortamında farklı sıcaklıklarda ısıtılan PEG fırçaların kalınlıkları.

SICAKLIK (°C)	KALINLIK (nm)
80°C	0,8
90°C	1,0
100°C	1,8
110°C	1,8

Bu sonuçlar, PEG fırçalarla fonksiyonlandırılmış yüzeylerin hava ortamında hazırlanmasının mümkün olduğunu, buna karşın, termal bozulma nedeniyle oldukça kısıtlı bir parametre aralığında sonuç elde edilebildiğini göstermektedir. Hava ortamında üretilen PEG fırçaların, hem yüzey üzerindeki partikül yoğunluğu, hem de partiküllerin yüzey üzerinde dağılımı açısından, kontrollü ortamlardaki (glove box) sonuçlara göre istenen seviyede olmadığı görülmüştür.



Şekil 3.6. Hava ortamında ısıtılan PEG fırçaların üzerinde Au NPlerin sabitleştirilmesinin ardından SEM resimleri. Sol üstte kullanılan ısıtma sıcaklığı gösterilmektedir. Isıtma süresi her sıcaklık için 5 dakikadır.

Vakumlu fırın ortamında yapılan deneysel çalışmalar:

Üçüncü bir ısıtma ortamı olarak vakumlu bir fırında (Memmert, ~1 Torr) PEG fırçalarla fonksiyonlandırılmış yüzeylerin üretimi araştırılmıştır. Fakat, burada gerek ısınma, gerekse soğuma için, ısı plakasıyla yapılan deneylere göre, daha uzun süreler gerekmesi PEG fırçaların bozunmasına yol açmış ve filmlerde düşük sıcaklıklarda bile makroskobik olarak bozulmalar görülmüştür. Vakum sonrası, fırının yüksek saflıkta Argon ile doldurulması ile glove box'a yakın bir ortam oluşturulmaya çalışılmış, fakat bunun da bir iyileştirme sağlamadığı görülmüştür. Bu da ortamdaki az miktardaki oksijenin bile PEG moleküllerinin bozulmasına yettiği sonucunu göstermektedir.

3.2. P2VP İle İlgili Deneysel Çalışmalar

3.2.1. Goniometre, Elipsometre ve SEM Analizleri

Hava ortamında PEG fırçaların üretilmesi ile ilgili zorlukların nedeninin daha iyi anlaşılması için Au NPlerini sabitleştirmede kullanılan bir diğer polimer olan poli(2-vinil piridin) (P2VP) ile benzer koşullarda deneylerin yapılmasına karar verilmiştir. Bu deneylerde amaç, hava ortamında fırça oluşumundaki farklılıkların fırça kimyasından mı yoksa fırça ile yüzey arasındaki kimyasal tutunma reaksiyonundan mı ileri geldiğini tespit etmektir. Bu amaçla, PEG'e benzer şekilde hidroksil fonksiyonlu P2VP-OH kullanılmıştır. Fırça üretim sürecinde farklılık olarak, P2VP dimetilformamid çözeltisinden döndürerek kaplanma ile ve ısıtma sonucunda yine aynı çözücü ile yıkama

işlemi gerçekleştirilmiştir. P2VP fırçalarla fonksiyonlandırılmış alttaşların hazırlanmasında üç farklı biriktirme yöntemi ile fırçalar oluşturulmuştur. Bu yöntemler; döndürerek kaplama, püskürtme ile kaplama ve damlama ile kaplamadır.

P2VP ile yapılan deneyler, bu fırçanın hava ortamında geniş bir parametre aralığında silisyum yüzeyi üzerinde oluşturulabildiğini ve Au NPlерinin yüzeyde sabitleştirilebildiğini göstermiştir. P2VP zincirlerinin silisyum yüzeyine bağlanmasında kullanılan ısıtma sıcaklığı ve süresi en önemli parametredir. Silisyum alttaş yüzeyler üzerine döndürerek kaplama ile yaklaşık 50 nm kalınlığında P2VP-OH filmler biriktirilmiştir ve farklı sürelerde ve sıcaklıklarda ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Isıtma işlemi sonrası, yüzeye bağlanmamış ve fazla P2VP dimetilformamid çözeltisi ile 3 defa 3'er dakikalık yıkama işlemiyle ortamdan uzaklaştırılmıştır. Alttaşların yıkanmasıyla, yüzeyler hazır hale gelmiştir. P2VP fırçaların kalınlıkları ve temas açıları tayin edilmiştir. P2VP fırçaların değerlendirilmesindeki en önemli özellik, NPleri yüzey üzerinde sabitleştirme kabiliyetleridir. Bu amaçla P2VP fırça ile fonksiyonlandırılmış alttaş yüzeyleri sitrat ile stabilize edilmiş küresel altın NPleri (20 nm çapında) ile muamele edilmiştir. Birim alan başına bağlanan partiküllerin sayısı SEM ile farklı bölgelerden resim alınarak incelenmiştir.

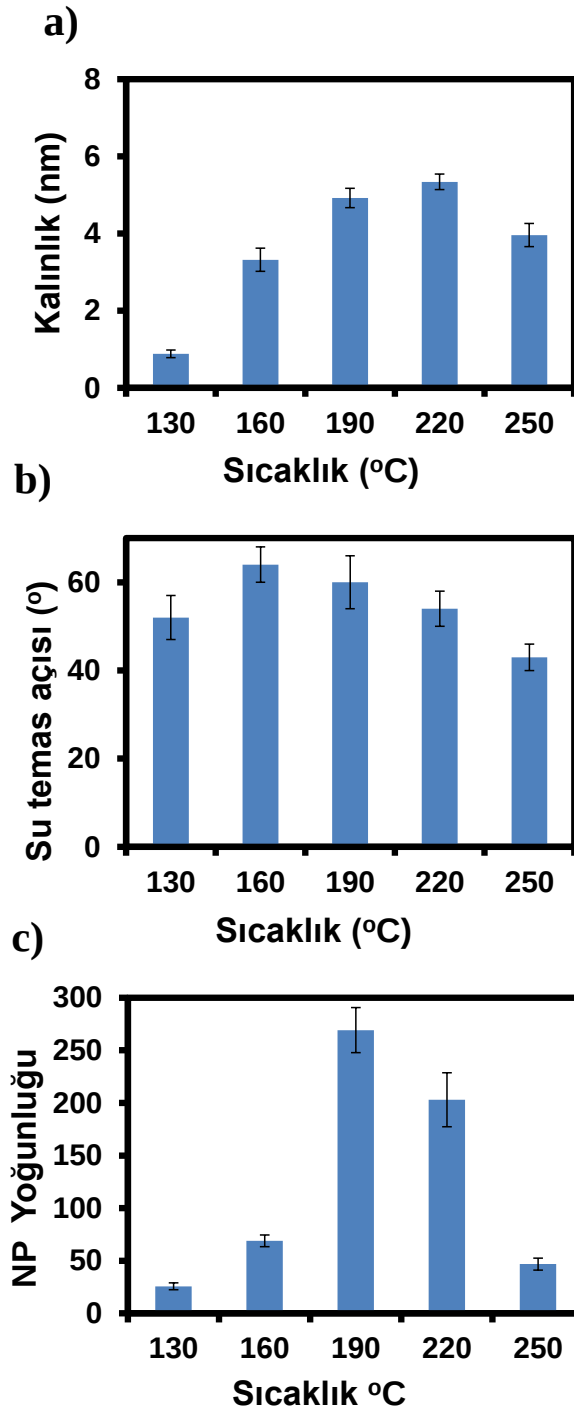
Bu doğrultuda P2VP fırçaların yüzeye aşılınması için uygulanan sıcaklık 130 °C'den 250 °C'ye kadar bir aralıkta 30 °C'lik değişimler ile çalışılmıştır. Isıtma işlemi bir ısı plakası üzerinde farklı sıcaklıklarda (130°C-250 °C) hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu deneyde, tez çalışmasının amacına uygun olarak kısa bir ısıtma süresi (5 dakika) kullanılmıştır.

Bu deneylerin sonucunda P2VP fırçaların başarılı bir şekilde elde edilebildiği kalınlık, su temas açısı ve altın NP sabitleştirme özelliklerinden görülmektedir. Şekil 3.7'de net bir şekilde görüldüğü gibi fırça kalınlığında 130°C ile 220 °C arasında bir artış gözlemlenmiştir. Kalınlıktaki artış sıcaklıktaki yükselme ile birlikte daha çok P2VP molekülünün yüzeye bağlandığına işaret etmektedir. Isıtma sıcaklığındaki artış ile beraber yüzey üzerindeki film kalınlığı artmış, öte yandan su temas açısı ise azalma eğilimi göstermiştir. Şekil 3.7a'da verilen P2VP fırça kalınlıkları, hava ortamında 130°C'de bile fırçaların belirli oranda oluştuğu ve yaklaşık 1 nm kalınlığa sahip olduğunu göstermektedir. Artan sıcaklıkla bu kalınlık artmakta ve yaklaşık 5 nm

değerine ulaşmaktadır. Şekil 3.7a'da kalınlığın, 220°C'nin üstündeki sıcaklıklarda azalan bir değişim göstermesi, fırçaların yüksek sıcaklıklarda bozulduğuna işaret etmektedir. Su temas açıları şekil 3.8b'de 160°C – 220°C sıcaklıkları arasında yaklaşık 60° derede olup, bu sıcaklık aralığı dışında olan sıcaklıklarda ise genel olarak hidrofilik özellik göstermektedir.

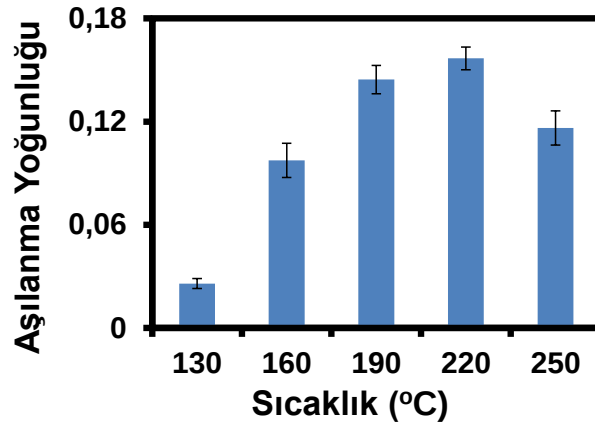
Yüzeye bağlanmış partiküllerin sayısı aşılama sıcaklığıyla artış göstermiş ve 190°C'de maksimuma (~ 275 partikül/ μm^2) ulaşmıştır. Yüzeydeki partikül yoğunluğu, 160°C'nin altındaki aşılama sıcaklıklarında düşük değerlere sahiptir. Öte yandan, polimer zincirleri 190°C'nin üstündeki sıcaklıklarda yüzeye aşılandığında, P2VP fırçalarının nanopartikülleri bağlama yeteneklerini kaybettiği görülmüştür. Örnek olarak, aşılama sıcaklığı 250 °C olduğunda, yüzeye sadece birkaç partikül bağlanmıştır.

Elipsometrik kalınlık değerlerinden, literatürdeki [87] formüllerden yararlanarak aşılama yoğunlukları hesaplanmıştır. Hesaplamalarda P2VP yoğunluğu $0,975 \text{ g/cm}^3$ olarak alınmıştır. Şekil 3.8' de 220 °C' de sıcaklıkta elipsometrik kalınlıktan, yüzey üzerinde birim alana düşen zincir sayısı hesaplandığında, bu değer yaklaşık 0.16 olduğu görülmektedir.



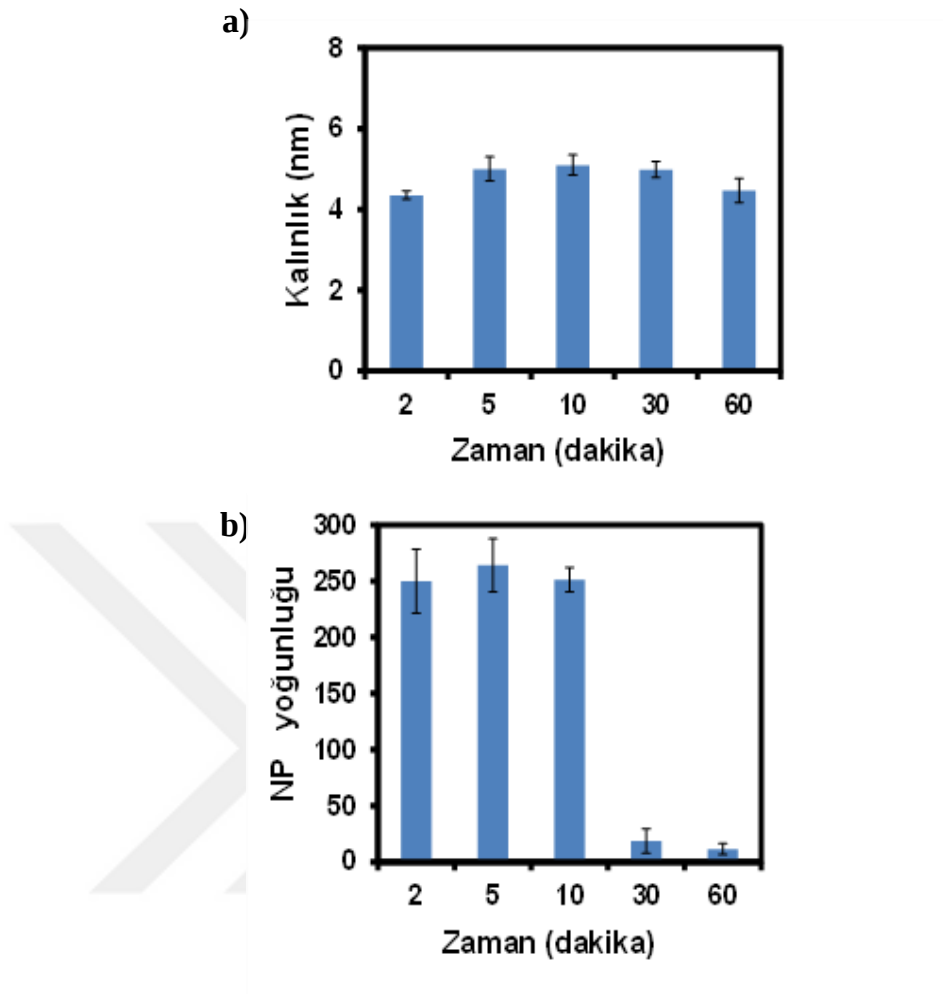
Şekil 3.7. P2VP fırça özelliklerine ısıtma sıcaklığının etkisi. a) Elipsometrik kalınlığı, b) su temas açısı ve c) Birim alana (μm^2) düşen yüzeyde sabitleştirilmiş partikül sayısı.

Yatay eksen hava ortamında yapılan ısıtma işlemindeki farklı sıcaklıkları göstermektedir.



Şekil 3.8. Farklı sıcaklıklarda ısıtma sonucu elde edilen P2VP fırçaların, aşılama yoğunlukları (Bir nanometrekareye düşen molekül sayısı).

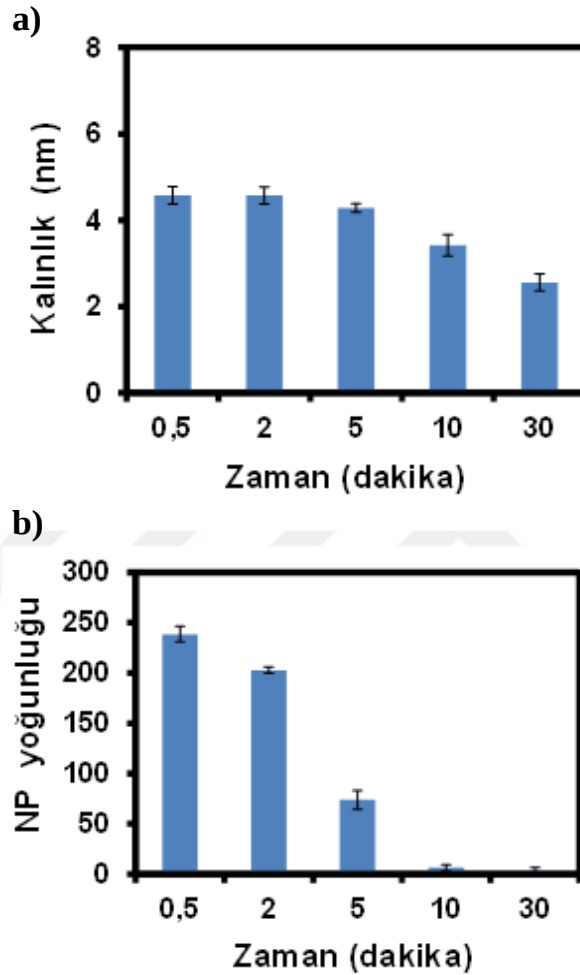
P2VP fırçalarının aşılama yoğunluklarının kontrolü için ikinci bir yaklaşım olarak, aşılama işlemindeki ısıtma süresinin etkileri incelenmiştir. Bu amaçla birinci ısıtma sıcaklığı 190 °C' de sabitlenmiş, ısıtma süresi ise 2 dakika ile 1 saat arasında değiştirilmiştir. Bunun sonucunda yapılan deneylerde, yüzey üzerindeki toplam fırça kalınlığının ısıtma süresiyle arttığı, görülmüştür. Bunun sonucu üretilen P2VP fırçaların kalınlıkları, birim alana (μm^2) düşen yüzeyde sabitleştirilmiş partikül sayısı Şekil 3.9 'da verilmektedir. Buna göre Şekil 3.9a'da P2VP fırçaların kalınlıklarının 2 dakika ile 10 dakika arasında zamanla arttığı görülmüştür. Kalınlık 10 dakikadan sonraki ısıtma sürelerinde ise azalma eğilimi göstermiştir. Şekil 3.9b'de P2VP fırçaların nanopartikülleri (NPLeri) yüzey üzerinde sabitleştirme kabiliyetleri değerlendirilmiştir. P2VP fırçaları 190 °C'de 2 ile 10 dakika arasındaki sürelerde aşılandıklarında, altın NPLerinin yüzeye 250-260 partikül/ μm^2 yoğunluğunda bağlanmıştır. Aynı sıcaklıkta, aşılama süresi 30 ve 60 dakikaya uzatıldığında ise, partiküllerin yüzeye bağlanma yoğunluklarının ciddi bir şekilde düştüğü görülmüştür.



Şekil 3.9. Farklı ısıtma sürelerinde elde edilen P2VP fırçaların a) kalınlıkları, b) Birim alana (μm^2) düşen yüzeyde sabitleştirilmiş partikül sayısı. Yatay eksen hava ortamında yapına ısıtma işlemindeki sıcaklığı (190°C) göstermektedir.

İkinci ısıtma sıcaklığı 230°C 'ye sabitlenmiş ve ısıtma süresi 0,5 dakika ile 30 dakika arasında değiştirilmiş, diğer işlemler ise yukarıda belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucu üretilen P2VP fırçaların kalınlıkları, birim alana (μm^2) düşen yüzeyde sabitleştirilmiş partikül sayısı Şekil 3.10'da verilmektedir. Şekil 3.10a'da 0,5 dakika ile 2 dakika arasında fırça kalınlığının yaklaşık 4 nm olduğu görülmüştür. Kalınlık 2 dakikadan sonraki ısıtma sürelerinde azalma eğilimi göstermiştir. Şekil 3.10b'de P2VP fırçaların NPleri yüzey üzerinde sabitleştirme kabiliyetleri değerlendirilmiştir. Aşılma işlemi 230°C 'de gerçekleştirildiğinde ise, P2VP fırçaların NPleri sabitleştirebilme kabiliyetlerinin daha kısa ısıtma sürelerinde kaybolduğu ortaya çıkmıştır. Bu sıcaklıkta,

en yüksek partikül bağlanma yoğunluğuna 30 s gibi kısa bir ısıtma süresinde ulaşılmış, daha uzun ısıtma süreleri yüzeydeki partikül sayısının düşmesine neden olmuştur.



Şekil 3.10. Farklı ısıtma sürelerinde elde edilen P2VP fırçaların a) kalınlıkları, b) Birim alana (μm^2) düşen yüzeyde sabitleştirilmiş partikül sayısı. Yatay ekseni hava ortamında yapına ısıtma işlemindeki sıcaklığı (230°C) göstermektedir.

3.2.2. Farklı Kaplama Yöntemleri ile P2VP Fırçalarının Yüzeye Biriktirilmesi

Sunulan metotların farklı kaplama yöntemleriyle uygunluğunu göstermek amacıyla, P2VP-OH fırçaları biriktirmek için püskürtme ve damlama ile kaplama tekniği kullanılmıştır. Uç fonksiyonlu polimerlerin yüzeye biriktirilmesi genellikle döndürerek kaplama yöntemi ile gerçekleştirilmektedir [23-25]. Döndürerek kaplama yöntemi bir

tarafından, kalınlık bakımından yüksek düzeyli bir tekbiçimlilik (uniformite) ve tekrar üretilirlik özelliği ile, filmlerin biriktirilmesine imkan sağlar iken diğer taraftan belli sınırlamaları vardır. Her şeyden önce döndürerek kaplama yöntemi, üç boyutlu ve kavisli yüzeylerde polimer fırçaların biriktirilmesine müsaade etmemekte, sadece düzlemsel yüzeylere uygulanabilmektedir. Buna ilaveten, bir döndürerek kaplama cihazı ihtiyacı, yüzeylerin modifikasyonunda polimer fırçaların daha geniş bir araştırma topluluğu tarafından kullanılmasını engelleyebilir. Bu olaydan yola çıkarak, püskürtme ve damlama ile kaplama yöntemleriyle, yüzeylerde P2VP-OH biriktirilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Her iki yöntemde de çözücü ve polimer yoğunluğunun seçiminin P2VP fırçalarının başarılı bir şekilde aşılınması için önemli olduğu fark edilmiştir. İlk önce P2VP-OH polimer filminin biriktirilmesi için döndürerek kaplama tekniğinde kullanılan çözücü olan DMF ile çalışılmıştır. P2VP-OH molekülleri DMF çözeltisinden püskürtme ve damlama ile kaplamaya tabi tutulmuş ardından, 190 °C sıcaklıkta ve 5 dakika süreyle ısıtılmış ve daha sonra yüzeyler yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi sonrasında polimer fırçaların kalınlığının 1 nm' den küçük olduğu görülmüştür. Yine bu yüzeyler üzerinde altın NP'lerinin sabitleştirilemediği gözlenmiştir. Bu sonuçlar, P2VP fırçaların bu yüzeylerde başarılı bir şekilde oluşturulamadığına işaret etmektedir. P2VP fırçaların, farklı çözücülerden yüzeye biriktirilmesiyle, ısıtma ve yıkama işleminin ardından, elde edilen film kalınlıkları tablo 3'te gösterilmiştir. Buna göre toluen dışındaki diğer tüm çözücüler ile elde edilen P2VP fırça kalınlıklarının düşük ve hemen hemen aynı değerde olduğu görülmüştür. Yine toluen dışındaki tüm çözücüler ile hazırlanan yüzeylere Au NP'lerin bağlanmadığı görülmüştür. P2VP fırçaların, toluen haricindeki fırçalardan başarılı bir şekilde aşılınamaması, yüzeyde kaplama sonrası çözücü varlığının bir sonucu olabilir. Bu çözücünün altta yüzey ile polimerin uç grubu arasındaki reaksiyonu engelleyerek, aşılama prosesini önlemiş olması olasıdır.

Tablo 3. Damlama ile kaplama yöntemi kullanılarak biriktirilen P2VP fırçaların kalınlığına çözücü etkisi. Bütün çözeltiler % 1 P2VP-OH içerir.

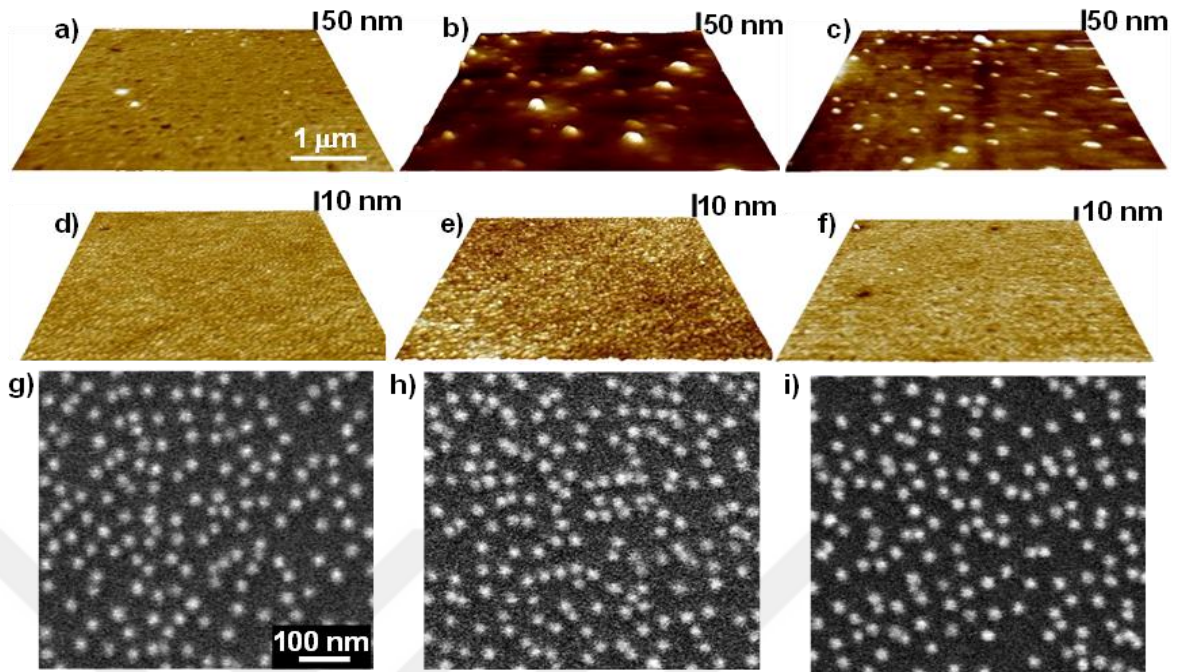
ÇÖZÜCÜ	KALINLIK (nm)
Dimetilformamid	0,8
Klorofom	0,9
Aseton	0,8
Tetrahidrofuran	0,8
Ethanol	0,8
Toluen	3,7

Yukarıdaki sonuçlar ışığında püskürtme ve damlama ile kaplama yoluyla P2VP-OH biriktirilmesi için, toluen çözücü olarak seçilmiştir. Damlama yöntemi ile %1 P2VP-OH içeren toluen çözeltisi ile 3,7 nm kalınlıklara sahip P2VP fırçalar elde edilmiştir. Damlama püskürtme ile kaplama yönteminde kullanılan, toluen içerisinde çözünen P2VP-OH konsantrasyonu P2VP fırça özelliklerini etkilemiştir. Tablo 4'te farklı konsantrasyon kullanılarak elde edilmiş P2VP fırça kalınlıkları gösterilmiştir. Bu sonuçlar konsantrasyon miktarı arttıkça polimer fırça kalınlıklarının azaldığını göstermiştir.

Tablo 4. Püskürtme ile kaplama kullanılarak biriktirilen P2VP fırçaların kalınlığına konsantrasyon etkisi.

ÇÖZÜCÜ	KONSANTRASYON YÜZDESİ (%)	KALINLIK (nm)
Toluen	0,1	5,2
Toluen	1	4,5
Toluen	5	4,2

Her iki kaplama yönteminde, P2VP-OH konsantrasyonunun % 0,1 olduğunda, P2VP fırçalarının kalınlığı yaklaşık 5 nm olduğu görülmüştür. P2VP-OH konsantrasyonunun % 0,1 olduğu her iki yaklaşımdaki fırça kalınlığı (5 nm) ile döndürerek kaplama sonucunda elde edilen kalınlık değerlerinin benzer olduğu görülmüştür. Farklı yöntemlerle yüzeye kaplanan P2VP filmlerinin, biriktirme ve yıkama işlemleri sonrası incelenen yükseklik profilleri, yüzeye aşınma prosesi ile ilgili değerli bilgiler sunmaktadır. Yüzeydeki polimer filminin yükseklik profilleri, AFM ile ölçülmüştür. Şekil 3.11’de üç kaplama yöntemi kullanılarak biriktirilmiş P2VP fırçaların AFM görüntüleri sunulmaktadır. Burada en düzgün filmler, P2VP-OH ‘in döndürülerek kaplamasıyla elde edilmiştir. Biriktirilen filmlerin pürüzlülükleri tablo 5’te verilmektedir.



Şekil 3.11. P2VP fırçaların farklı kaplama yöntemleri kullanarak biriktirilmesi. a-c) P2VP filmlerin AFM görüntüleri a) döndürerek kaplama, b) damlama ile kaplama ve c) püskürtme ile kaplama yöntemleriyle P2VP filmlerin AFM görüntüleri. d-f) Aşılınmış fırçaların d) döndürerek kaplama, e) damlama ile kaplama ve f) püskürtme ile kaplama yöntemleriyle biriktirilmiş filmler için hava ile 190°C derecede ısıtılması ve DMF içerisinde sonikasyon altında yıkanmasından sonraki AFM görüntüleri. g-i) NPlerin g) döndürerek kaplama, h) damlama ile kaplama ve i) püskürtme ile kaplama yoluyla biriktirilmiş P2VP fırçalar üzerinde bağlanmış SEM görüntüleri. Döndürerek kaplama %3 P2VP içeren DMF çözeltisinden, diğer kaplamalar ise % 0,1 P2VP içeren tolüen çözeltisinden gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5. Biriktirilen filmlerin pürüzlülük değerleri.

KAPLAMA ŞEKLİ	PÜRÜZLÜLÜK (nm)
Döndürerek kaplama	0,6
Damlama ile kaplama	2,4
Püskürtme ile kaplama	1,3

Buna göre döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerin pürüzlülüğünün 1 nm'nin altında olduğu görülmektedir. Isıtma ve yıkama işleminden sonra ise her üç kaplama yöntemi ile de pürüzlülüğün, yaklaşık 0,3 nm'ye düştüğü gözlemlenmektedir. Her üç kaplama yöntemiyle de, ısıtma ve yıkama sonrası oldukça pürüzsüz filmlerin elde edilmesinin nedeni fırça oluşumundaki moleküler proseslerdir. Au NPlar farklı kaplama yöntemleriyle biriktirilmiş P2VP fırçalar üzerinde yüzeye (275 partikül/ μm^2) benzer yoğunluklarda bağlanmış (Şekil 3.11. g-i).

3.2.3. NPlerle Muamele Süresinin Partikül Bağlanma Yoğunluğuna Etkisi

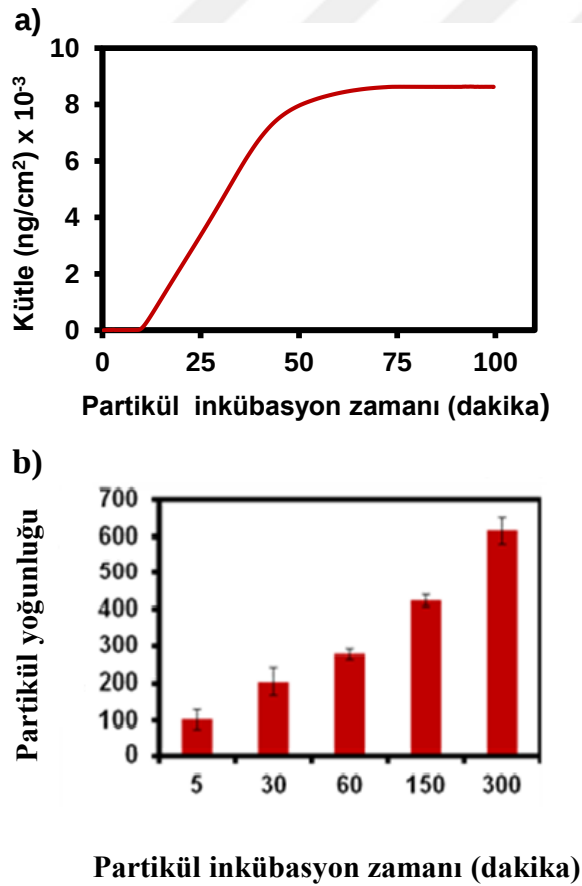
Bu kapsamda yüzey üzerindeki NP yoğunluğuna, partikülle muamele süresi etkileri incelenmiştir. Bu doğrultuda P2VP fırça üzerinde 20 nm boyutundaki Au partiküllerinin farklı sürelerde sabitleştirilmesi araştırılmıştır. NPlerin yüzeye sabitleştirilmesi prosesinin gerçek zamanlı bir şekilde izlenebilmesine imkan tanınması açısından, bu kısımdaki deneyler ilk olarak disipasyon ölçümlü kuartz kristal mikroterazi ile gerçekleştirilmiştir.

Disipasyon ölçümlü kuartz mikroterazi (QCM-D, Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitor) tekniğinde, cihazın içerisindeki elektrotun frekansındaki değişimler izlenmektedir. Yüzey üzerine bağlanan kütledeki değişimler elektrotun frekansında değişikliklere neden olmaktadır. Bu değişiklikler yüzeye bağlanan/ayrılan madde miktarının hassas bir şekilde tespit edilmesine imkan tanımaktadır. QCM-D sisteminin önemli bir avantajı, bu ölçümlerin sıvı ortamında yapılabilmesi, böylece yüzeye bağlanma proseslerinin canlı olarak izlenebilmesidir.

Bu tez çalışmasında QCM-D (Q-sense E4, Biolin Scientific) cihazında ön yüzü SiO_2 'ten oluşan algılayıcılar kullanılmıştır. Bu algılayıcıların yüzeyi, döndürerek kaplama tekniğiyle 20,0 kg/mol ağırlığında P2VP ile kaplanmıştır. Bu yüzeyin ısıtılması ve yıkanması ile algılayıcı üzerinde P2VP fırça elde edilmiştir. Daha sonra ise, P2VP fırça ile fonksiyonlandırılmış yüzeylerin üzerine altın NP solüsyonları peristatik pompa ile 100 μL / dakika hızla gönderilerek frekans ve disipasyon değişimleri gözlemlenmiştir. Bu deney için 20 nm partikül boyutu için farklı sürelerle çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda yüzey üzerine bağlanan partikül miktarı frekans ve disipasyon değişimlerinden hesaplanmıştır.

Frekans disipasyon eğrisi için:

1. P2VP fırçalar üzerine 20 nm Au NP'lerinin sabitleştirilmesi QCM-D deneyinde gerçek zamanlı olarak incelenmiştir. Osilasyon frekansının zamanla düşmesi P2VP fırça kaplı yüzeyler üzerine Au NPlerin sabitleştirildiğini göstermektedir. Frekans eğrisine bakıldığında 45. dakikadan sonra eğimin düştüğü, 70. dakikadan sonra ise frekans eğrisinin sabitlenerek Au NPlerin yüzey üzerinde bağlanma doygunluğuna ulaştığını göstermektedir.
2. Dissipasyon eğrisinin de frekans ile paralel olarak arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.12. NP sabitleştirilme prosesinin kinetiğinin incelenmesi. a) P2VP fırçalar üzerine adsorbe olmuş Au NPlerinin kütlelerinin zamanla değişimi. Veriler QCM-D ölçümleri ile elde edilmiş olup, yüzeye adsorbe olan partikül kütlesi Sauerbrey modeli ile hesaplanmıştır. b) P2VP fırçaları üzerine sabitleştirilmiş Au NPlerinin yoğunluğunun NP ile inkübasyon süresinin fonksiyonu olarak değişimi. P2VP fırçalar üzerindeki birim alana düşen Au NPlerinin ortalama sayısı farklı bölgelerden alınmış SEM resimlerinden

patiküllerin sayılması ile elde edilmiştir. Au NPleri yüzeye partikülleri içeren solüsyonun yatay ekseninde belirtilen sürelerde damlatılmasıyla sabitleştirilmiştir. Bütün numuneler suda iki dakika süreyle sonikasyon altında yıkanmış ve ardından azot gazı ile kurutulmuştur.

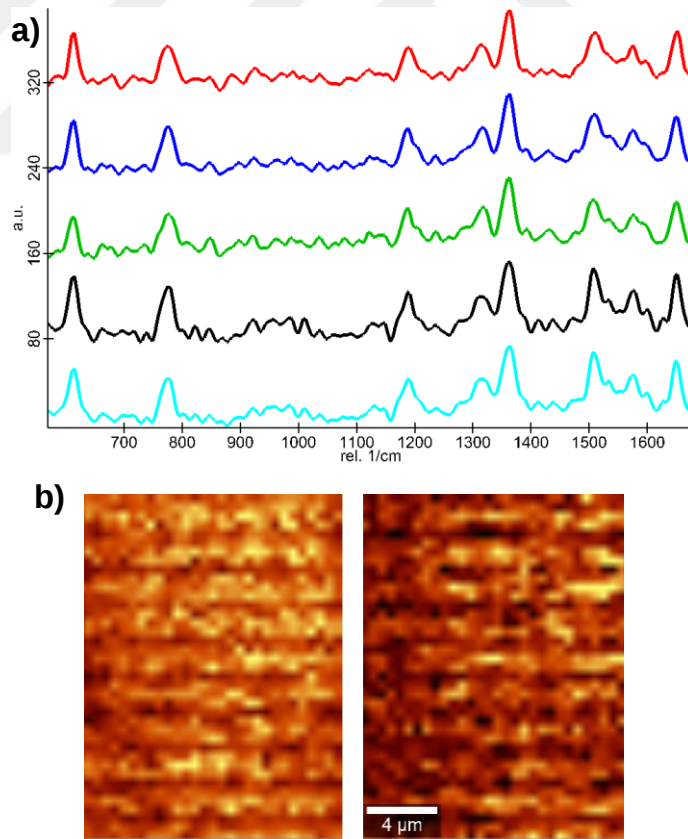
Yüzey üzerine sabitleştirilen Au NP kütlesi Sauerbrey ve Voight modele göre hesaplanmıştır. Buna göre sırasıyla Sauerbrey ve Voight modellerinde yüzeye adsorbe olmuş kütle miktarı $8,76 \text{ ng}/\mu\text{m}^2$ ve $8,74 \text{ ng}/\mu\text{m}^2$ olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak Voight model ile Sauerbrey modelin bağlanma sürecinde gösterdiği kütle değerleri birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuç 20 nm Au NPlerin yeterince rijit olduğunu göstermektedir.

Yüzeye adsorbe olmuş NP miktarından, yapılan hesaba göre birim alana sabitleştirilmiş partikül sayısı $1084 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$ olarak bulunmuştur. Bu değer QCM sensörünün deney sonrası kurutulması ve SEM ile görüntülenmesiyle elde edilen ortalama partikül sayıları ile örtüşmektedir. Öte yandan, bu değer yüzey üzerine Au NPlerinin 1 saat süreyle damlatılması ve ardından yıkanması ile elde edilen partikül yoğunluğundan ($\sim 300 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$) ciddi bir şekilde yüksektir. Bu farkın, QCM sensöründe akış altında yüzeye partikül bağlanma kinetiğinin hızlanması ile açıklanabilir. Bu hipotezi araştırmak için, hava ortamında üretilmiş P2VP fırçalar üzerinde Au NPleri damlama yöntemiyle farklı sürelerde muamale edilmiştir (Şekil 3.12b). Bu deneyler sonucunda, partikülle muamele süresi ile yüzeydeki sabitleştirilmiş partikül sayısının $\sim 100 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$ ile $600 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$ arasında kontrol edilebildiği gösterilmiştir. Bu deney sonucu da damlama ile sabitleştirmenin QCM sensörü üzerinde akış altında sabitleştirmeye göre daha yavaş gerçekleştiğini göstermiştir.

3.2.4. Raman Spektroskopisi Analizleri

Moleküllerin algılanmasında kullanılacak olan yüzeye sabitlenmiş NPlerin Yüzeyde güçlendirilmiş Raman spektroskopisi (SERS) özellikleri Witec Alpha M+ konfokal Raman spektroskopisi ile ölçülmüştür. SERS özelliklerinin karakterizasyonunda P2VP polimer fırçalarla sabitlenmiş olan Au NPlerin üzerine raporlama molekülü olarak rhodamine 6G ($100 \mu\text{M}$ 'lık $4 \mu\text{L}$) damlatılmıştır. Raporlama molekülünün içindeki etanol uçtuktan sonra numunelerin raman spektrumları 532 nm dalga boyunda $0,5 \text{ mW}$

lazer gücü ile elde edilmiştir. Ölçümlerde 50x objektif kullanılarak 1 μm lazer çapı ile 0,05 s biriktirme süresiyle 20 x 14 μm^2 alandan spektrumlar ölçülmüştür. Ölçülen alanlardan alınan spektrumların ortalaması alınarak luminesans kaynaklı gürültü sinyali çıkarılarak spektrum ölçümleri düzenlenmiştir. Rhodamine 6G'nin karakteristik pikleri 613, 776, 1189, 1318, 1365, 1510, 1577 ve 1650 cm^{-1} pozisyonlarında gözlenmiştir (Şekil 3.13). Baskın bir pik olan 1365 cm^{-1} pikinden faydalanarak yüzeyde bağlanan partiküllerin mikron seviyedeki homojenliği Raman haritalama ile elde edilmiştir. Bant ve kum testi ile aşındırılmış olan numunelerin raman haritalaması yapılarak yüzeydeki NP yoğunluğundaki değişimi incelenmiştir. Buna göre mekanik aşınma sonrası elde edilen Raman spektralarının aşınmasız duruma göre kayda değer bir fark göstermediği tespit edilmiştir. Yine Raman haritalaması sonuçları, geniş bir alan boyunca yüzeyden düzgün bir sinyal geldiğini göstermiştir. Bu sonuç da Au NPlerinin yüzeye geniş alanlar boyunca düzgün bir şekilde bağlandığını göstermektedir.

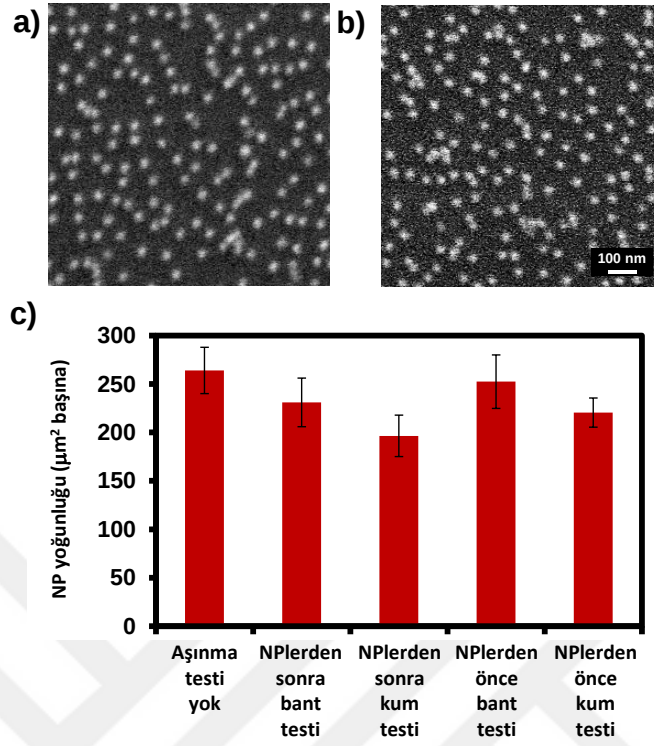


Şekil 3.13. P2VP fırça üzerinde sabitlenmiş olan Au NPlerin SERS sonuçları. a) sabitlenmiş NPlerin üzerindeki rhodamine 6G'nin raman spektrumları. Herbir renk farklı bir mekanik aşınmayı göstermektedir. Kırmızı: aşınma yok, Mavi: partikül

sabitlendikten sonra bant testi, Yeşil: partikül sabitlendikten sonra Kum testi, Siyah: partikül sabitlenmeden önce bant testi, Turkuaz: partikül sabitlenmeden önce kum testi. b) rhodamine 6G'nin 1365 cm^{-1} pik pozisyonundan faydalanılarak elde edilen raman haritalaması. Soldaki haritalama görüntüsü herhangi bir mekanik aşındırma olmadığı durumu göstermektedir, sağdaki görüntü bant testi sonrası elde edilen raman haritalama görüntüsü.

3.2.5. Yapışkan Bant ve Kum Aşınma Testleri

Partiküller ile muamele edilmiş polimer fırça yüzeylerinin mekanik dayanımlarının belirlenmesi amacıyla yapışkan bant ve kum testi kullanılmıştır. İlk olarak, partiküller ile muamele edilmiş polimer fırça yüzeyine yapışkan bant yapıştırılmış, bantın içinde hava boşluğu kalmayacak şekilde sıkıştırılarak bant ani, sert ve düzgün bir hareketle hızla yüzeyden çekilip, alınmıştır. İkinci test, tane boyutu $106\text{ }\mu\text{m}$ ile $250\text{ }\mu\text{m}$ arasında değişen 20 gr ağırlığındaki kum kütlesi 30 cm yükseklikteki bir mesafeden kaplanmış yüzeylerin üzerine yavaşça dökülerek kum testi tamamlanmıştır. Aşınma testleri yüzey üzerine NPlar sabitleştirilmeden önce veya sonra uygulanmıştır. Aşınma testi NPlar sabitleştirilmeden önce gerçekleştirildiğinde, test sonrası NP sabitleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bant testi P2VP fırçalara uygulandığında, NPlerin yüzey üzerine bağlanma yoğunluklarında kayda değer bir değişim gözlemlenmemiştir. Kum testinde ise P2VP fırçaların NPleri bağlama kabiliyetleri % 10 oranında azalmıştır. Her iki aşınma testi, NPler yüzey üzerine sabitleştirildikten sonra gerçekleştirildiğinde, yüzeyden %20'ye varan bir oranda partikülün uzaklaştığı görülmüştür. Bu sonuçlar P2VP fırçalar ile silisyum altaşı arasındaki etkileşimin, P2VP ile Au NPler arasındaki etkileşimden daha güçlü olduğunu göstermektedir. Genel olarak, bu sonuçlar P2VP ile fonksiyonlandırılmış yüzeylerin üzerlerine Au NPlerin mekanik açıdan sağlam bir şekilde bağlandığını göstermiştir.



Şekil 3.14. Mekanik aşınma testlerinin P2VP fırçalar ve sabitleştirilmiş Au NPleri üzerindeki etkisi. a-b) SEM görüntüleri: Mekanik aşınma a) öncesi ve b) sonrası. c) Yüzey üzerinde sabitleştirilmiş birim alana düşen ortalama partikül sayısının mekanik aşınma testleri ile değişimi. Bant ve kum aşınma testi Au NPleri sabitleştirilme işleminden önce ya da sonra gerçekleştirilmiştir.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma ve Sonuç

PEG ile yapılan çalışmalarda farklı molekül ağırlığındaki PEG fırçaların kalınlıkları ve aşılama yoğunluklarının, polimerin molekül ağırlığı arttıkça azaldığı gösterilmiştir. Bu davranış, uç fonksiyonlu polimerlerin yüzeye aşılmasında tipik olarak gözlemlenmektedir [86]. Buna göre sterik etkiler nedeniyle, polimer zincir uzunluğu arttıkça, yüzeydeki birim alana düşen zincir sayısı azalmaktadır.

Öte yandan PEG fırça molekül ağırlığındaki artış ile beraber yüzey üzerindeki partikül yoğunluğunun genel olarak arttığı gözlemlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda [88], belirli bir eşik molekül ağırlığının altındaki PEG fırçaları üzerinde NPlerin yüzeye çok düşük yoğunlukta bağlandığı görülmüştür. Bu eşik değerin üstünde ise partikül yoğunluğunun, fırça molekül ağırlığıyla belirli bir oranda arttığı gözlemlenmiştir. Bu yönüyle, bu çalışmadaki PEG fırçaların bu eşik değerin üstünde olduğu sonucuna varılabilir.

Inert ortamda farklı sıcaklıklarda ısıtma sonucu yüzeye aşılama PEG fırçaların elipsometrik kalınlıklarından, yüzey üzerinde birim alana düşen zincir sayısı hesaplandığında, bu değerin yaklaşık 0.25 'e ulaştığı görülmektedir. Bu aşılama yoğunluğu literatürdeki çalışmalarda, yüksek vakum (<5 mTorr) fırınlarında (120 °C) 24 saatte elde değerle [89] hemen hemen aynıdır.

PEG ile fonksiyonlandırılmış bu yüzeyler, altın NPleriyle muamele edildiğinde, altın NPlerin üniform ve yüksek yoğunluklu bir şekilde yüzey üzerinde sabitlendiği tespit edilmiştir. Buna göre kalınlıktaki farka rağmen, partikül yoğunluğunun tüm yüzeylerde hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu sonuç belirli bir kalınlıkta PEG fırçanın altın NPlerini bağlamada yeterli olduğunu göstermektedir.

Bu deneyler glove box ortamında PEG fırçaların 5 dakika gibi kısa bir sürede hazırlanabileceği ve altın NPlerini etkin bir şekilde yüzey üzerinde sabitleştirebileceği sonucunu ortaya koymaktadır. Bu sonuç özel yüksek vakum (<5 mTorr) fırınlarında (120 °C) 24 saate göre kayda değer bir basitleştirmeye işaret etmektedir.

PEG fırçaların hava ortamında ısıtılması ile aşılmasının ise çok dar bir sıcaklık ve süre aralığında ve kısmen mümkün olduğu görülmüştür. Bu durumda, PEG moleküllerinin hava ortamında ısıtılması ile hızlı bir şekilde bozunması rol oynamaktadır.

Hava ortamında üretilen PEG fırçaların, hem yüzey üzerindeki partikül yoğunluğu, hem de partiküllerin yüzey üzerinde dağılımı açısından, kontrollü ortamlardaki (glove box) sonuçlara göre istenen seviyede olmadığı görülmüştür. Bu sonuçlar, daha detaylı bir sıcaklık-zaman optimizasyonu ile ve/veya havadaki oksijeni yakalayıcı koruyucu bir kaplama kullanılmasıyla iyileştirilebilir.

P2VP ile yapılan çalışmaların sonuçları, aşılama işleminde uygulanan sıcaklık ve sürenin seçimi dikkatli bir şekilde yapıldığında, P2VP fırçalarının hava koşullarında başarılı bir şekilde yüzeye aşılabilceğini göstermektedir. Isıtma işlemi iki amaçla gerçekleştirilmektedir. İlk olarak, polimerin ucundaki hidroksil grubu ile yüzeydeki silanol grupları arasındaki kondensasyon reaksiyonu enerji gerektirmektedir. İkinci olarak, polimerin ucundaki hidroksil gruplarının yüzeydeki silanol gruplarını bulabilmesi için polimerin yeterli hareketliliğe sahip olması gerekmektedir. Isıtma işlemindeki sıcaklığın düşürülmesi, bu nedenle, P2VP-OH'ın yüzeye aşılama kinetiğini yavaşlatmaktadır. Düşük sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen ısıtma işleminde elde edilen ince fırçalar ve düşük partikül yoğunlukları, kinetik olarak sınırlandırılmış bu operasyon rejiminde çalışmanın bir sonucudur. Öte yandan, P2VP fırçaların hava ortamında aşılması, yüksek sıcaklık ve uzun sürelerde ısıtma işlemlerinde ortaya çıkan ilave bir takım sınırlamalar getirmektedir. Bu sınırlamalara iyi bir örnek, 250 °C'de 5 dakika sürede aşılana P2VP fırçaların üzerinde NPlerin mevcut olmamasıdır. Bu duruma bir açıklama şu şekildedir: Hava ortamında yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemi, fırçanın kimyasını değiştirmekte ve bu nedenle altın NPleri yüzeye bağlanmamaktadır. Hidroksil ile sonlandırılmış farklı polimerler ile yapılan ön çalışmalar, polimer iskeletinin kimyasının önemine işaret etmektedir. Örnek

olarak, hidroksil fonksiyonlu PEG 190 °C’de ısıtıldığında 30 s gibi bir sürede tamamen bozulmaktadır. Aynı koşullarda P2VP fırçaları ise yüzeye başarılı bir şekilde aşılabilen ve altın NP’lerini sabitleştirebilmektedir.

Sunulan metotların farklı kaplama yöntemleriyle uygunluğunu göstermek amacıyla, P2VP-OH fırçaların yüzeye biriktirilmesi, döndürerek kaplama yönteminin yanı sıra püskürme ve damlama ile kapama teknikleri ile de gerçekleştirilmiştir. Döndürerek kaplama yöntemi kalınlık bakımından düzgünlük ve tekrar edilebilirlik açısından uç fonksiyonlu filmlerin biriktirilmesine en çok kullanılan yöntemdir. Öte yandan döndürerek kaplama yöntemi üç boyutlu ve kavisli yüzeylerde polimer fırçaların biriktirilmesine müsaade etmemekte, sadece düzlemsel yüzeylere uygulanabilmektedir. Bu çalışmalar sonucu P2VP fırçalarının her üç kaplama yöntemiyle de yüzey üzerine başarılı bir şekilde biriktirilebileceği görülmüştür. Au NP’ler farklı kaplama yöntemleriyle biriktirilmiş P2VP fırçalar üzerinde yüzeye benzer yoğunluklarda bağlanmıştır.

Bu tez çalışmasının önemli yönlerinden birisi ise Au NP’lerinin P2VP fırçalar üzerine sabitleştirilme prosesinin kinetiğinin detaylı bir şekilde çalışılmasıdır. QCM-D tekniği ile gerçek zamanlı olarak yapılan deneylerde, partiküllerin yüzey üzerinde sabitleştirilmesinde kinetiğin büyük bir öneme sahip olduğu görülmüştür. Yüzey üzerindeki partikül sayısının, partikülle muamele süresi ile 100 NP/μm² ile 600 NP/μm² arasında bir aralıkta kontrol edilebileceğini göstermiştir.

Pratik uygulamalar açısından, üretilen yüzey kaplamalarının mekanik etkilere karşı dayanımı oldukça büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla hem P2VP fırçalarının hem de fırça üzerine sabitleştirilmiş altın NP’leri farklı mekanik aşınma testlerine (yapışkan bant ve kum testi) tabi tutulmuştur. Mekanik aşındırma testleri P2VP fırçaların üzerine iki farklı aşamada uygulanmıştır: Au NP’lerinin sabitleştirilmesinden önce ve Au NP’lerinin sabitleştirilmesinden sonra yüzey üzerinde birim alana sabitleştirilmiş NP sayısının, mekanik testler Au NP’lerin sabitleştirilmesinden önce uygulandığında daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, P2VP fırçalar ile alttaş yüzeyi arasındaki bağın, P2VP fırçalarla Au NP’leri arasındaki bağdan daha güçlü olduğunu göstermektedir. Bununla beraber, her iki mekanik test sonrası da yüzey üzerindeki sabitleştirilmiş partikül yoğunluklarının, mekanik aşınmaya maruz kalmamış

numunelerdeki partikül yoğunluklarının %80 ile %95'i arasında olduğu görülmüştür. Genel olarak, bu sonuçlar P2VP ile fonksiyonlandırılmış yüzeylerin üzerlerine Au NPlerin mekanik açıdan sağlam bir şekilde bağlandığını göstermiştir.

P2VP fırçalar üzerine sabitleştirilen Au NPlerinin fonksiyonel özelliklerinin gösterimi amacıyla, üretilen yüzeylerin Raman spektroskopisinde yüzey zenginleştirici alttaş olarak kullanımı çalışılmıştır. Au NPlerinin Raman spektroskopisinde model molekül olarak kullanılan rodamin 6G'den gelen sinyalleri kayda değer bir şekilde arttırdığı görülmüştür. Aynı deneyler Au partikülleri olmadan, P2VP fırçalar üzerinde gerçekleştirildiğinde, model molekülden hiçbir sinyal alınamaması, SERS olarak bilinen yüzey zenginleştirici etkilerin NPlerden kaynaklandığını kanıtlamıştır. Yukarıda belirtilen mekanik aşınma testleri sonrası elde edilen Raman haritaları, yüzeyden üniform bir şekilde sinyal elde edilebildiğini göstermiştir. Bu sonuçlar P2VP fırçaların mekanik dayanımlarının güçlü olduğunu ve pratik uygulamalar için umut vaat ettiklerini göstermektedir.

Genel olarak bu tez çalışması ile polimer fırça kaplı yüzeylerin hava ortamında kısa sürelerde ve farklı kaplama teknikleri ile hazırlanabileceği gösterilmiştir. Özellikle polimer fırçaların yüzey üzerine hava ortamında başarılı bir şekilde aşılabilmesi için, ısıtma işleminde kullanılan sıcaklık ve sürenin dikkatli bir şekilde seçilmesi gerektiği görülmüştür. Üretilen polimer fırça kaplı yüzeylerin hava ortamında kısa sürelerde hazırlanabilmesi, mekanik olarak dayanıklı olmaları, moleküler düzeyde pürüzlülüğe sahip olmaları, farklı amaçlarla kullanılabilecek fonksiyonel gruplar bulundurmaları, bu malzemelerin farklı uygulamalarda kullanılma potansiyellerini arttırmaktadır. P2VP fırçalarının farklı kompozisyonlardaki yüzeylerle bağ kurabilme kabiliyetleri, bu tez çalışmasında geliştirilen yaklaşım ve proseslerin farklı nanomalzemelerin yüzeye bağlanmasında kullanılabileceğine işaret etmektedir.

KAYNAKLAR

1. Halas, N. J.; Lal, S.; Chang, W.-S.; Link, S.; Nordlander, P., 2011. Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. **Chem Rev**, **111**, 3913-3961.
2. Grieve, K.; Mulvaney, P.; Grieser, F., 2000. Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots. **Current opinion in colloid & interface science**, **5**, 168-172.
3. Goya, G.; Berquo, T.; Fonseca, F.; Morales, M., 2003. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. **J Appl Phys**, **94**, 3520-3528.
4. Maillard, F.; Eikerling, M.; Cherstiouk, O.; Schreier, S.; Savinova, E.; Stimming, U., 2004. Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility. **Faraday discussions**, **125**, 357-377.
5. Luo, X.; Morrin, A.; Killard, A. J.; Smyth, M. R., 2006. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors. **Electroanal**, **18**, 319-326.
6. Qian, X.-M.; Nie, S., 2008. Single-molecule and single-nanoparticle SERS: from fundamental mechanisms to biomedical applications. **Chem Soc Rev**, **37**, 912-920.
7. Atwater, H. A.; Polman, A., 2010. Plasmonics for improved photovoltaic devices. **Nat Mater**, **9**, 205-213.
8. Ouyang, J.; Chu, C.-W.; Szmanda, C. R.; Ma, L.; Yang, Y., 2004. Programmable polymer thin film and non-volatile memory device. **Nat Mater**, **3**, 918-922.
9. Segev-Bar, M.; Haick, H., 2013. Flexible Sensors based on Nanoparticles. **Acs Nano**, **7**, 8366-8378.
10. Wustholz, K. L.; Henry, A.-I.; McMahon, J. M.; Freeman, R. G.; Valley, N.; Piotti, M. E.; Natan, M. J.; Schatz, G. C.; Duyne, R. P. V., 2010. Structure - Activity Relationships in Gold Nanoparticle Dimers and Trimers for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **J Am Chem Soc**, **132**, 10903-10910.

11. Zhou, W. P.; Lewera, A.; Larsen, R.; Masel, R. I.; Bagus, P. S.; Wieckowski, A., 2006. Size effects in electronic and catalytic properties of unsupported palladium nanoparticles in electrooxidation of formic acid. **The Journal of Physical Chemistry B**, **110**, 13393-13398.
12. Grzelczak, M.; Vermant, J.; Furst, E. M.; Liz-Marzan, L. M., 2010. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. **Acs Nano**, **4**, 3591-3605.
13. Faraday, M., 1857. The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, 145-181.
14. Kelly, K.; Coronado, E.; Zhao, L.; Schatz, G., 2003. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. **Journal of Physical Chemistry B**, 668-677.
15. El-Sayed, M., 2001. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. **Accounts of Chemical Research**, 257-264.
16. Oldenburg, S.; Averitt, R.; Westcott, S.; Halas, N., 1998. Nanoengineering of optical resonances. **Chemical Physics Letters**, 243-247.
17. Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E., 2009. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? **Angewandte Chemie International Edition**, **48**, 60-103.
18. Jain, P. K.; Huang, W.; El-Sayed, M. A., 2007. On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: a plasmon ruler equation. **Nano Lett**, **7**, 2080-2088.
19. Tan, S. J.; Campolongo, M. J.; Luo, D.; Cheng, W., 2011. Building plasmonic nanostructures with DNA. **Nat Nanotechnol**, **6**, 268-276.
20. Funston, A. M.; Novo, C.; Davis, T. J.; Mulvaney, P., 2009. Plasmon coupling of gold nanorods at short distances and in different geometries. **Nano Lett**, **9**, 1651-1658.

21. 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 Lett**, **12**, 1058-1062.
22. Pasquale, A. J.; Reinhard, B. r. M.; Dal Negro, L., 2011. Engineering Photonic–Plasmonic Coupling in Metal Nanoparticle Necklaces. **Acs Nano**, **5**, 6578-6585.
23. Liu, N.; Tang, M. L.; Hentschel, M.; Giessen, H.; Alivisatos, A. P., 2011. Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus. **Nat Mater**, **10**, 631-636.
24. Yan, B.; Thubagere, A.; Premasiri, W. R.; Ziegler, L. D.; Dal Negro, L.; Reinhard, B. M., 2009. Engineered SERS substrates with multiscale signal enhancement: nanoparticle cluster arrays. **Acs Nano**, **3**, 1190-1202.
25. Pillai, S.; Green, M., 2010. Plasmonics for photovoltaic applications. **Sol Energ Mat Sol C**, **94**, 1481-1486.
26. Hu, M.; Chen, J.; Li, Z.-Y.; Au, L.; Hartland, G. V.; Li, X.; Marquez, M.; Xia, Y., 2006. Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications. **Chem Soc Rev**, **35**, 1084-1094.
27. Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. B., 2011. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. **Nat Mater**, **10**, 911-921.
28. Maier, S. A.; Brongersma, M. L.; Kik, P. G.; Meltzer, S.; Requicha, A. A.; Atwater, H. A., 2001. Plasmonics-a route to nanoscale optical devices. **Adv Mater** , **13**, 1501-1505.
29. Manandhar, P.; Akhadow, E.; Tracy, C.; Picraux, S., 2010. Integration of nanowire devices in out-of-plane geometry. **Nano Lett** , **10**, 2126-2132.
30. Nie, S.; Emory, S. R., 1997. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. **Science** , **275**, 1102-1106.
31. Nagarajan, R., Hatton, T.A., 2008. Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation and Functionalization. Oxford University Pres., Washington, DC.

32. Doron, A., Katz E., Willner I., 1995. Organization of Au Colloids as Monolayer Films onto ITO Glass Surfaces: Application of the Metal Colloid Films as Base Interfaces To Construct Redox-Active Monolayers. **Langmuir**, **11**, 1313-1317.
33. Perez-Luna, V. H., Aslan, K., Betala, P., 2004. Colloidal Gold. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology** **2**, 24-79.
34. Daniel, M.C., Astruc, D., 2004. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size Related Properties, and Applications Towards Biology, Catalysis and Nanotechnology. **Chem. Rev.** **104**, 293-346.
35. Lee, L., Seddon, G., Stephens, F., 1976. Stained Glass. Crown, New York.
36. Savage, G., 1975. **Glass and Glassware**. Octopus Books, London.
37. Faraday, M., 1857. Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. **Philosophical Transactions of the Royal Society** **147**, 145-181.
38. Lee, S., 2007. Surface Modification of Gold Nanoparticles and Their Application in Biomolecular Sensing, Master Thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago.
39. Zhao, W., Brook, M. A., and Li, Y., 2008. Design of Gold Nanoparticle-Based Colorimetric Biosensing Assays, **ChemBioChem**, **9**, 2363-2371.
40. Hayat, M. A., 1989. Colloidal Gold: Principles, Methods, and Applications. **Academic Press**, San Diego, CA.
41. Javois, L. C. 1999. Immunocytochemical Methods and Protocols. Humana Press, Clifton, NJ.
42. Foss, C. A., Feldheim, D. L., 2001. Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications. Dekker, New York.
43. 1. Clayfield, E. J. and E. C. Lumb, 1966. "A Theoretical Approach to Polymeric Dispersant Action II. Calculation of the Dimensions of Terminally Adsorbed Macromolecules", **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. **22**, pp. 285-293.

44. Alexander, S., 1977. "Adsorption of Chain Molecules with a Polar Head a Scaling Description", **Journal of Physics**, **Vol. 38**, pp. 983.
45. De Gennes, P. G., 1980. "Conformations of Polymers Attached to an Interface", **Macromolecules**, **Vol. 13**, pp. 1069.
46. Brittain, W. J., S. Minko, 2007. "A Structural Definition of Polymer Brushes", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **Vol. 45**, pp. 3505-3512.
47. Chen, T., R. Ferris, J. Zhang, R. Ducker, S. Zauscher, 2010. "Stimulus-Responsive Polymer Brushes on Surfaces: Transduction Mechanisms and Applications", **Progress in Polymer Science**, **Vol. 35**, pp. 94-112.
48. Cohen Stuart, M. A., W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, and S. Minko, 2010. "Emerging Applications of Stimuli-Responsive Polymer Materials," **Nature Materials**, **Vol. 9**, 101-113.
49. Matyjaszewski, K., H. Dong, W. Jakubowski, J. Pietrasik, and A. Kusumo, 2007. "Grafting from Surfaces for "Everyone": ARGET ATRP in the Presence of Air", **Langmuir**, **Vol. 23**, pp. 4528-4531.
50. Matyjaszewski, K. and T. P. Davies, 2002. *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, New York.
51. Azzaroni, O., 2012. "Polymer Brushes Here, There, and Everywhere: Recent Advances in Their Practical Applications and Emerging Opportunities in Multiple Research Fields", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **Vol. 50**, pp. 3225-3258.
52. Barbey, R., L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, and H. A. Klok, 2009. "Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications", **Chemical Reviews**, **Vol. 109**, pp. 5437-5527.

53. Luzinov, I., S. Minko and V. V. Tsukruk, 2008. "Responsive Brush Layers: From Tailored Gradients to Reversibly Assembled Nanoparticles", **Soft Matter**, Vol. 4, pp. 714-725.
54. Aono, M., Y. Bando, and K. Ariga, 2012. "Nanoarchitectonics: Pioneering a New Paradigm for Nanotechnology in Materials Development", **Advanced Materials**, Vol. 24, pp. 150-151.
55. Ariga, K., M. Li, G. J. Richards, and J. P. J. Hill, 2011 "Nanoarchitectonics: A Conceptual Paradigm for Design and Synthesis of Dimension-Controlled Functional Nanomaterials", **Nanoscience and Nanotechnology**, Vol. 11, pp. 1-13.
56. Orski, S. V., K. H. Fries, S. K. Sontag and J. J. Locklin, 2011. "Fabrication of Nanostructures Using Polymer Brushes", **Journal of Materials Chemistry**, Vol. 21, pp. 14135-14149.
57. Ducker, R., A. Garcia, J. Zhang, T. Chen and S. Zauscher, 2008. "Polymeric and Biomacromolecular Brush Nanostructures: Progress in Synthesis, Patterning and Characterization", **Soft Matter**, Vol. 4, pp. 1774-1786.
58. A. Hooper, A. E., Werho, D., Hopson, T., Palmer, O., 2001. "Evaluation of amine- and amide-terminated self-assembled monolayers as 'Molecular glues' for Au and SiO₂ substrates", **Surface and Interface Analysis**, 31. 809-814.
59. Zengin A., 2013. Polimer Fırça-Nanoparçacık Hibrit Sistemlerin Hazırlanması ve Biyosensör Uygulamaları. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 229 s.
60. Üzüm Y.N., 2010. Diene Containing Polymer Brushes For Bioimmobilization. Rouen University, Chemistry, Yüksek Lisans Tezi, 89 s.
61. Advincula, R. C., W. J. Brittain, K. C. Caster, and J. Ruhe, 2004. "Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications", John Wiley & Sons.
62. Mansky, P., Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell and C. Hawker, 1997. "Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes", **Science**, Vol. 275, pp. 1458-1460.

63. Jones, D. M., A. A. Brown and W. T. S. Huck, 2002. "Surface-Initiated Polymerizations in Aqueous Media: Effect of Initiator Density", **Langmuir**, Vol. 18, pp. 1265-1269.
64. 18. Jain, P. K.; Huang, W.; El-Sayed, M. A., 2007. On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: a plasmon ruler equation. **Nano Lett**, 7, 2080-2088.
65. Liu, N.; Tang, M. L.; Hentschel, M.; Giessen, H.; Alivisatos, A. P., 2011. Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus. **Nat Mater**, 10, 631-636.
66. Su, K.-H.; Wei, Q.-H.; Zhang, X.; Mock, J.; Smith, D. R.; Schultz, S., 2003. Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles. **Nano Lett**, 3, 1087-1090.
67. Rechberger, W.; Hohenau, A.; Leitner, A.; Krenn, J.; Lamprecht, B.; Aussenegg, F., 2003. Optical properties of two interacting gold nanoparticles. **Optics Communications**, 220, 137-141.
68. 19. Tan, S. J.; Campolongo, M. J.; Luo, D.; Cheng, W., 2011. Building plasmonic nanostructures with DNA. **Nat Nanotechnol**, 6, 268-276.
69. Chan, E. W.; Yu, L., 2002. Chemoselective immobilization of gold nanoparticles onto self-assembled monolayers. **Langmuir**, 18, 311-313
70. Bardhan, R.; Grady, N. K.; Halas, N. J., 2008. Nanoscale Control of Near-Infrared Fluorescence Enhancement Using Au Nanoshells. **Small**, 4, 1716-1722.
71. 24. Yan, B.; Thubagere, A.; Premasiri, W. R.; Ziegler, L. D.; Dal Negro, L.; Reinhard, B. M., 2009. Engineered SERS substrates with multiscale signal enhancement: nanoparticle cluster arrays. **Acs Nano**, 3, 1190-1202.
72. Manandhar, P.; Akhadow, E.; Tracy, C.; Picraux, S., 2010. Integration of nanowire devices in out-of-plane geometry. **Nano Lett**, 10, 2126-2132.

73. Coskun, U. C.; Mebrahtu, H.; Huang, P. B.; Huang, J.; Sebba, D.; Biasco, A.; Makarovski, A.; Lazarides, A.; LaBean, T. H.; Finkelstein, G., 2008. Single-electron transistors made by chemical patterning of silicon dioxide substrates and selective deposition of gold nanoparticles. **Appl Phys Lett**, **93**, 123101.
74. Ma, L.-C.; Subramanian, R.; Huang, H.-W.; Ray, V.; Kim, C.-U.; Koh, S. J., 2007. Electrostatic funneling for precise nanoparticle placement: a route to wafer-scale integration. **Nano Lett**, **7**, 439-445.
75. Xiao, S.-J.; Textor, M.; Spencer, N. D.; Sigrist, H., 1998. Covalent attachment of cell-adhesive,(Arg-Gly-Asp)-containing peptides to titanium surfaces. **Langmuir**, **14**, 5507-5516.
76. Zhu, M.; Lerum, M. Z.; Chen, W.,2011. How to prepare reproducible, homogeneous, and hydrolytically stable aminosilane-derived layers on silica. **Langmuir**, **28**, 416-423.
77. 40. Zhao, B.; Brittain, W. J., 2000. Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. **Progress in Polymer Science**, **25**, 677-710.
78. 41. Chung, H.-J.; Kim, J.; Ohno, K.; Composto, R. J., 2011. Controlling the Location of Nanoparticles in Polymer Blends by Tuning the Length and End Group of Polymer Brushes. **Acs Macro Lett**, **1**, 252-256.
79. Bhat, R. R.; Genzer, J.; Chaney, B. N.; Sugg, H. W.; Liebmann-Vinson, A.,2003. Controlling the assembly of nanoparticles using surface grafted molecular and macromolecular gradients. **Nanotechnology**, **14**, 1145.
80. Mansky, P.; Liu, Y.; Huang, E.; Russell, T. P.; Hawker, C. J., 1997. Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes. **Science** , **275**, 1458-1460.
81. Tavakkoli, K. G. A.; Gotrik, K. W.; Hannon, A. F.; Alexander-Katz, A.; Ross, C. A.; Berggren, K. K., 2012. Templating Three-Dimensional Self-Assembled Structures in Bilayer Block Copolymer Films. **Science** , **336**, 1294-1298.

82. Doç. Dr. Uğur KÖLEMEN, Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Bor Katkılı ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Ocak / 2013
83. Maddalena Binda Organic Electronics: principles, devices and applications Milano, November 15-18th, 2011
84. Luzinov, I.; Julthongpiput, D.; Malz, H.; Pionteck, J.; Tsukruk, V. V., 2000. Polystyrene layers grafted to epoxy-modified silicon surfaces. **Macromolecules**, **33**, 1043-1048.
85. Xu Deng,^{1,2} Lena Mammen,¹ Hans-Jürgen Butt,¹ Doris Vollmer^{1*}, Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating,
86. Bogdan Zdyrko ,[†] Sunil K. Varshney ,[‡] and Igor Luzinov. 2004. Effect of Molecular Weight on Synthesis and Surface Morphology of High-Density Poly(ethylene glycol) Grafted Layers **Langmuir**, **20 (16)**, pp 6727–6735
87. Zdyrko, B.; Varshney, S. K.; Luzinov, I., 2004. Effect of molecular weight on synthesis and surface morphology of high-density poly(ethylene glycol) grafted layers. **Langmuir**, **20**, 6727-6735.
88. 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**, 807-818.
89. Onses, M. S.; Nealey, P. F., 2013. Tunable Assembly of Gold Nanoparticles on Nanopatterned Poly(ethylene glycol) Brushes. **Small**, **9**, 4168-4174.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Hatice YILMAZ

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 12 Nisan 1990, Kırşehir

Medeni Durumu: Bekâr

E-posta: yilmaz4038@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	EÜ M.F Malz. Bil. ve Müh.	2014
Lise	Talas Yabancı Dil Ağırlıklı Bölümü, Kayseri	2009

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1. Onses, M. Serdar; Wan, Lei; Liu, Xiaoying; Kiremitler, N. Burak; Yılmaz, Hatice; Nealey, Paul, 2015 "Self-assembled nanoparticle arrays on chemical nanopatterns prepared using block-copolymer lithography " **ACS Macro Letters**, **4** (12): 1356–1361.