

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

**ALTIN VE GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİNDEN
OLUŞAN HETEROJEN PLAZMONİK YAPILARIN
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Hazırlayan
Özge CANPOLAT**

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

Yüksek Lisans Tezi

**Ocak 2018
KAYSERİ**

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

**ALTIN VE GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİNDEN
OLUŞAN HETEROJEN PLAZMONİK YAPILARIN
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Özge CANPOLAT**

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

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FYL-2017-7016 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Ocak 2018
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.



Özge CANPOLAT

YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Altın Ve Gümüş Nanopartiküllerinden Oluşan Heterojen Plazmonik Yapıların Üretilmesi Ve Karakterizasyonu” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Özge CANPOLAT



Danışman

Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES



Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD Başkanı

Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES



Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES danışmanlığında **Özge CANPOLAT** tarafından hazırlanan “**Altın ve Gümüş Nanopartiküllerinden Oluşan Heterojen Plazmonik Yapıların Üretilmesi ve Karakterizasyonu**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

19 / 01 / 2018

JÜRİ:

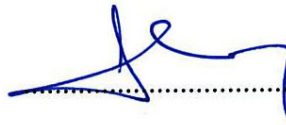
Danışman : Doç.Dr. M. Serdar ÖNSES



Üye : Doç. Dr. Evren MUTLUGÜN



Üye :Yrd. Doç. Dr. Soner SAVAŞ



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 29/01/2018 tarih ve 2018/01-07 sayılı kararı ile onaylanmıştır.


29 / 01 / 2018

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda ilgi ve destek gördüğüm, çalışmalarımın yönlendirilmesinde büyük emeği geçen, bilgi öneri ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

Ayrıca, maddi ve manevi olarak her türlü desteği gösteren tez çalışmamın başarıya ulaşmasını sağlayan çok değerli annem, babam ve kardeşime en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2017-7016

Özge CANPOLAT

Kayseri, Ocak 2018

ALTIN VE GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİNDEN OLUŞAN HETEROJEN PLAZMONİK YAPILARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Özge CANPOLAT

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2018
Danışman: Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES**

ÖZET

Nano boyuttaki metalik yapılar sahip oldukları ilginç özellikleri ile hem birçok bilimsel çalışmaya konu olmakta hem de farklı uygulama alanları için yüksek bir potansiyel taşımaktadırlar. Metalik nanopartiküllerin (NPlerin) sahip oldukları optik özellikler lokalize yüzey plazmonik rezonansları (LSPR) tarafından belirlenmektedir. Bireysel bir metalik NPde, LSPR'ın frekans, şiddet ve kalitesi partikülün boyutu, geometrisi ve kompozisyonu ile bulunduğu yerel ortamın kırılma indisine bağlıdır. Nano boyutta metallerin LSPRları, ilave olarak, yakında bulunan diğer metalik NPlere olukça hassasiyet göstermektedir. Yakın mesafede konumlanmış metalik NPler arasındaki eşleşmeler, partikül çevresindeki yerel elektriksel alanların spektrumu, şiddeti, uzaysal dağılımı ve polarizasyonun ayarlanması için eşsiz bir strateji sunmaktadır. Örnek olarak metal NPler arasındaki plazmonik eşleşmeler ile elektriksel alanın lokalize olarak zenginleştirilmesiyle, yüzey zenginleştirilmiş Raman spektroskopisindeki (SERS) kullanımı mümkün olabilmektedir. Öte yandan, farklı kompozisyonlardaki NPlerin kontrollü bir şekilde yakın mesafelerde konumlandırılmasıyla, hem LSPR'ın hassas bir şekilde ayarlanması hem de çok fonksiyonlu heterojen yapıların üretimi mümkün olmaktadır.

Bu tez çalışmasında, yüzeylerin iki farklı kompozisyonda polimer fırçalar ile fonksiyonlandırılması ile koloidal olarak sentezlenmiş farklı kompozisyondaki metalik NPlerin yüzey üzerinde sabitleştirilmesi ve düzenlenmesi ile heterojen plazmonik nanoyapıların üretilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda, uç fonksiyonlu poli(2-vinil piridin) ve poli(etilen glikol)'un yüzeye sırayla aşılmasıyla ikili fırçalar oluşturulmuş, ve bu fırçaların üzerine ise farklı boyut ve geometrilerde altın ve gümüş NPleri sabitleştirilmiştir. Tez çalışması üç alt başlık altında yürütülmüş olup ilk olarak farklı kompozisyonlarda poli(2-vinil piridin) ve poli(etilen glikol) içeren yüzeylerin üretimi üzerinde çalışılmıştır. İkinci olarak ise, bu yüzeylerin üzerinde altın-gümüş heterojen

yapılarının üretimine el verecek koşullar belirlenmiştir. Üçüncü başlık altında ise üretilen altın-gümüş heterojen yapılarının optik özellikleri yer almıştır. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar altın-gümüş heterojen nanoyapılarının etkin bir şekilde ve yüksek bir plazmonik eşleşmeyle üretildiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Çok fonksiyonlu nanoyapılar, polimer ince filmler, metalik nanopartiküller, altın-gümüş heterojen yapılar



**FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF HETEROGENEOUS
PLASMONIC STRUCTURES COMPOSED OF GOLD AND SILVER
NANOPARTICLES**

Özge CANPOLAT

Erciyes University, Institute of Science and Technology

Master Thesis, January 2018

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

ABSTRACT

Metallic structures at the nanometer length scale show great promise both for fundamental scientific studies and practical technological applications. The optical properties of metallic nanoparticles (NPs) are determined by localized surface plasmonic resonances (LSPR). The frequency, intensity and quality of LSPR for an individual metallic nanostructure are dependent on the size, geometry and composition of the particle, and the refractive index of the local medium. Moreover, the LSPR of nanoscale metals can be modulated with the neighbor metallic NPs that are placed in close-proximity, resulting in plasmonic coupling in between the individual NPs. The plasmonic coupling has become an effective approach to tune the optical properties of metallic nanostructures such as the strength and position of electric fields around the particles. A good example to utilization of such plasmonic coupling involves surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) where the strong localization of electric fields in gaps between the individual metallic NPs significantly increase the intensity of Raman scattering of analyte molecules. This enhancement allows of detection of low concentrations of molecules in Raman spectroscopy. The controllable and close placement of metallic NPs of varying composition is critically important for achieving unique plasmonic properties and multi-functional heterogeneous structures.

This thesis study involved fabrication of substrates functionalized with two different polymer brushes for immobilization and assembly of colloidal gold and silver NPs with the objective of generating plasmonic heterogeneous structures. In this direction, a binary brushes were fabricated by sequential grafting of end-functional poly(2-vinyl pyridine) and poly(ethylene glycol) to the surface of silicon and glass substrates. Colloidal gold and silver NPs with different sizes and geometries were then selectively immobilized on these substrates functionalized with binary brushes. The thesis study

included three main parts. First, substrates with different compositions were fabricated by tuning the grafting conditions of poly(2-vinyl pyridine) and poly(ethylene glycol) chains. Second, immobilization and assembly of gold and silver were studied for high yield generation of heterogeneous plasmonic structures. Finally, the optical and structural properties of gold-silver heterogeneous structures were characterized using different techniques including ultraviolet–visible spectroscopy, SERS and electron microscopy. The results demonstrate effective fabrication of heterogeneous gold-silver nanostructures with high levels of plasmonic coupling.

Keywords: Multifunctional nanostructures, polymer thin films, metallic nanoparticles, gold-silver heterogeneous structures

İÇİNDEKİLER

ALTIN VE GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİNDEN OLUŞAN HETEROJEN PLAZMONİK YAPILARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
KABUL ONAY	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
GİRİŞ	1

1.BÖLÜM

1.1. Polimer Fırçaların Tarihi ve Genel Özellikleri	4
1.1.1. İkili Polimer Fırçalar	6
1.2. Yüzeye Aşılama Metodu ile Polimer Fırçaların Oluşumu	9
1.3. Nanopartiküller.....	10
1.3.1. Au Nanopartiküllerin Tarihçe ve Özellikleri.....	11
1.3.2. Ag Nanopartiküllerin Tarihçe ve Özellikleri	11
1.3.3. Plazmonik Yapılar.....	12
1.3.4. Lokalize Yüzey Plazmonik Rezonansları (LSPR)	13
1.4. Literatür Çalışmaları.....	15
1.4.1. Yukarıdan Aşağıya Üretim.....	15
1.4.1.1. Metal Biriktirme ve Litografi	16
1.4.2. Aşağıdan Yukarıya Üretim.....	18

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	20
2.2. Silisyum Wafer Yüzeylerin Temizlenmesi	20
2.3. Polimer Fırçalarla Fonksiyonlandırılmış Yüzeylerin Hazırlanması	20
2.3.1. Kaplama Yöntemleri	20
2.3.1.1.Döndürerek Kaplama (Spin - Coating)	21
2.3.2. Poli(2-vinil piridin) Fırçalarla Fonsiyonlandırılmış Alttaşların Üretimi ...	22
2.3.3. Sıralı Biriktirme ile Poli(2-vinil piridin) Fırçaların Üzerine Poli (etilen glikol) Fırçalarla Fonsiyonlandırılmış Alttaşların Üretimi	23
2.4. Metalik N'lerin Fonksiyonlandırılmış Alttaşların Üzerinde Sabitleştirilmesi	24
2.4.1. Ag (20 nm) Nanopartiküllerin İkili Polimer Fırça Üzerine Sabitleştirilmesi	24
2.4.2. Au (40 nm) Nanopartiküllerin İkili Polimer Fırça Üzerine Sabitleştirilmesi	25
2.5. Polimer Fırçalarla Fonksiyonlandırılmış Alttaşların Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar ve Teknikler	25
2.5.1.UV- Ozon.....	25
2.5.2. Elipsometre	26
2.5.3. Goniometre.....	27
2.5.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	28
2.5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	30
2.5.6. Raman Spektroskopisi	31
2.5.7. UV – Görünür Spektroskopisi.....	34

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. P2VP ile İlgili Deneysel Çalışmalar	36
3.1.1. Elipsometre ve Goniometre Analizleri	36

3.1.2. SEM ve EDX Analizleri	36
3.2. P2VP üzerine PEG ile İlgili Deneysel Çalışmalar	38
3.2.1. Elipsometre ve Goniometre Analizleri	38
3.2.2. SEM, EDX ve AFM Analizleri	41
3.3. İkili Fırça Üzerine Sırasıyla Ag ve Au Biriktirilmesi Deneyleri	47
3.3.1. PEG Molekül Ağırlığı ve Isıtma Sıcaklığı Belirlenmesi Deneyleri	47
3.3.2. İkili Fırçaların Aşılama Sıra Değişim Deneyi	51
3.3.3. Ag Nanopartiküllerin Farklı Sürelerde Biriktirilmesi Deneyi	52
3.3.4. Ag NPLerin Biriktirilme Süresinin Etkilerinin İncelenmesi Deneyi	54
3.3.5. Farklı Sürelerde Plazmonik Etkinin Karşılaştırılması Deneyi	56
3.3.6. Cam Numune Kullanılarak Farklı Sürelerde Plazmonik Etkinin Karşılaştırılması Deneyi	63
3.3.7. Farklı Şekil ve Boyutlarda Ag Nanopartiküllerin Kullanılması Deneyi	66
3.3.8. Ag Nanoküp ve 60 nm Au Sabitleştirilmesi İle İlgili Deney Çalışması	71

BÖLÜM 4

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma ve Sonuç	74
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	88

KISALTMALAR

Au NP: Altın nanopartikül

Ag NP: Gümüş nanopartikül

LSPR: Lokalize yüzey plazmon rezonansı

SPR: Yüzey plazmon rezonansı

NP: Nanopartikül

DMF: Dimetilformamid

P2VP: Poli(2-vinil piridin)

PEG: Poli(etilen glikol)

AFM: Atomik kuvvet mikroskobu

SiO₂: Silisyum dioksit

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

EDX: Enerji dağılım X ışını spektroskopisi

SERS: Yüzeyde güçlendirilmiş Raman spektroskopisi

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	P2VP üzerine a) 20 nm Ag ve 40 nm Au, b) 20 nm Ag NP eklenmiş yüzeylerin EDX analizleri.	37
Tablo 3.2.	P2VP fırça üzerindeki birim alana düşen NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2).	38
Tablo 3.3.	PEG fırça üzerindeki birim alana düşen NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2).	43
Tablo 3.4.	İkili fırçaların EDX analizleri	45
Tablo 3.5.	İkili fırça üzerindeki birim alana düşen NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2).	45
Tablo 3.6.	a) P2VP fırça kaplanmış, b) PEG fırça kaplanmış, c) P2VP + PEG kaplanmış yüzeylerin pürüzlülük (nm) değerleri.	47
Tablo 3.7.	PEG 15,5 kg/mol ve PEG 22,5 kg/mol molekül ağırlıkları kullanılarak yapılan deney sonucu ortalama NPlerin sayısı	47
Tablo 3.8.	PEG ısıtma sıcaklığı belirlenmesi deneyi sonucu ortalama NPlerin sayısı.	50
Tablo 3.9.	PEG ısıtma sıcaklığı belirlenmesi deneyi EDX analizleri.	50
Tablo 3.10.	İkili fırçaların aşılama sırası değişim deneyi numune kalınlıkları (nm).	51
Tablo 3.11.	İkili fırçaların aşılama sıra değişim deneyi numunelerinin birim alanına düşen NPlerinin ortalama değerleri.	52
Tablo 3.12.	NPlerin farklı sürelerde biriktirilmesi deneyi ortalama NPlerin sayısı.	52
Tablo 3.13.	40nm Ag 1 saat (1) ve 24 saat (2) biriktirilmesi deneyi ortalama NPlerin sayısı.	55
Tablo 3.14.	Farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi numuneleri.	56
Tablo 3.15.	Farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi 1.2. ve 3. Numunelerin ortalama NP sayıları.	59

Tablo 3.16. Cam numune kullanılarak farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi numuneleri.....	63
Tablo 3.17. Silisyum alttaş kullanılan numunelerin birim alanına düşen NP sayıları.....	65
Tablo 3.18. Farklı boyut ve şekillerde NPlerin kullanılması deneyi EDX analizi.....	69
Tablo 3.19. Ag Nanoküp ve 60 nm Au sabitleştirilmesi ile ilgili deney çalışması EDX analizi.....	71



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Polimer fırçaları içeren polimer sistemleri örnekleri.....	5
Şekil 1.2.	Polimer fırçalar için (A) yüzeyden aşılama, (B) yüzeye aşılama metotları şematik gösterimi	9
Şekil 1.3.	NPlar yapı taşları olarak 2D ve 3D nanoyapıların oluşumunun genel görünümü	10
Şekil 1.4.	X-ekseni boyunca yayılan yüzey plazmonunun şematik gösterimi. (Ters yöndeki elektrik alan çizgileri ile bir metal ve dielektrik arasındaki arayüzeyde)	13
Şekil 1.5.	Harici bir elektrik alanı ile lokalize yüzey plazmon rezonansının şematik gösterimi.	14
Şekil 1.6.	B) Au-Au dimer dizisi aydınlık alan TEM görüntüsü	18
Şekil 2.1.	Döndürerek Kaplama (Spin- Coating) şematik gösterimi.	21
Şekil 2.2.	PEG fırçaların yüzeye tutunmalarının şematik gösterimi.	22
Şekil 2.3.	PEG fırçaların hazırlanma basamakları.	23
Şekil 2.4.	UV- Ozon cihazı.	26
Şekil 2.5.	Elipsometre cihazı.....	27
Şekil 2.6.	Goniometre cihazı.	28
Şekil 2.7.	Atomik Kuvvet Mikroskopunun blok diyagramı.....	29
Şekil 2.8.	SEM (Zeiss EVO LS 10) cihazı.....	30
Şekil 2.9.	a) H ₂ O b) CO ₂ ‘nin vibrasyon modelleri	32
Şekil 2.10.	Raman absorpsiyonlarının enerji seviyesi diyagramı.a) Rayleigh saçılması, b) Stokes saçılması, c) Anti – Stokes saçılması.	33
Şekil 2.11.	UV-Visible Spektrofotometresi.	35
Şekil 3.1.	P2VP fırçaları üzerine a)20 nm Ag NP ve 40 nm Au NP, b) 20 nm Ag NP eklenmiş yüzeylerin SEM görüntüleri.	37
Şekil 3.2.	Farklı molekül ağırlıklarda PEG fırçaların su temas açısı.	38
Şekil 3.3.	Farklı molekül ağırlığındaki PEG fırçaların kalınlıkları(nm).	39

Şekil 3.4.	P2VP üzerine farklı molekül ağırlıktaki PEG fırçaların kaplanması sonucu elde edilen kalınlıklar (nm).	40
Şekil 3.5.	P2VP üzerine farklı molekül ağırlıktaki PEG fırçaların kaplanmasının su temas açısına (°) etkisi.	40
Şekil 3.6.	20 nm Ag ve 40 nm Au NPlar eklenmiş farklı molekül ağırlıktaki PEG fırçaların SEM görüntüleri. a) PEG 15,5 kg/mol, b) PEG 22,5 kg/mol, c) PEG 35 kg/mol.	42
Şekil 3.7.	P2VP fırça kaplanmış yüzey üzerine PEG fırça kaplanması ile elde edilen ikili fırçaların 20 nm Ag ve 40 nm Au NPlar eklenmesi sonrası SEM görüntüleri	44
Şekil 3.8.	a) P2VP fırça kaplanmış yüzey, b) PEG fırça kaplanmış yüzey, c) P2VP + PEG kaplanmış yüzey.	46
Şekil 3.9.	PEG ısıtma sıcaklığı belirlenmesi deneyi kalınlık ölçümü(nm).	48
Şekil 3.10.	PEG ısıtma sıcaklığının belirlenmesi deneyi SEM görüntüleri	49
Şekil 3.11.	PEG ısıtma sıcaklığı belirlenmesi deneyi numunelerin su temas açısı (°) sonucu.	50
Şekil 3.12.	İkili fırçaların aşılama sıra değişim deneyi numunelerin SEM görüntüleri.	51
Şekil 3.13.	NPlerin farklı sürelerde biriktirilmesi deneyi SEM görüntüleri	53
Şekil 3.14.	Ag NPlerin biriktirilme süresinin etkilerinin incelenmesi için 1) 20 nm Ag 1 saat+ 40 nm Au, 2) 20 nm Ag 24 saat + 40 nm Au biriktirilmesi deneyi SEM görüntüleri.	54
Şekil 3.15.	P2VP üzerine PEG ikili fırça üzerine sırası ile 1 saat ve 24 saat 20 nm Ag NP ve 1 er saat 40 nm Au NP biriktirilmiş 2 numunenin SERS sonuçları. Kırmızı: 1 saat 20 nm Ag NP biriktirilmiş numuneyi, Mavi: 24 saat 20 nm Ag NP biriktirilmiş numuneyi belirtmektedir.	55
Şekil 3.16.	1) P2VP üzerine PEG ikili fırça üzerine 1) 1 saat 20 nm Ag NP biriktirilmiş, 2) 24 saat 20 nm Ag NP biriktirilmiş numunelerden elde edilen raman haritalaması.	56

Şekil 3.17.	Farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi SEM görüntüleri.....	57
Şekil 3.18.	Farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi SEM görüntüleri, 4) 20 nm Ag 24 h + 40 nm Au 1h, 5) 20 nm Ag 24 h + 40 nm Au 3 h, 6) 20 nm Ag 24 h + 40 nm Au 5h.....	58
Şekil 3.19.	Farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi rhodamine 6G'nin 1365 cm^{-1} pik pozisyonundan faydalanılarak elde edilen raman haritalaması, 1) 20 nm Ag 1h + 40 nm Au 1h, 2) 20 nm Ag 1h + 40 nm Au 3h, 3) 20 nm Ag 1h + 40 nm Au 5h.....	60
Şekil 3.20.	Farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi rhodamine 6G'nin 1365 cm^{-1} pik pozisyonundan faydalanılarak elde edilen raman haritalaması, 4) 20 nm Ag 24 h + 40 nm Au 1h, 5) 20 nm Ag 24 h + 40 nm Au 3 h, 6) 20 nm Ag 24 h + 40 nm Au 5h.....	61
Şekil 3.21.	Farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi sabitleştirilmiş NPlerin üzerindeki rhodamine 6G'nin raman spektrumları. a) Kırmızı: 1.Numune, Mavi: 2.Numune Yeşil: 3.Numune. b)Kırmızı: 4.Numune, Mavi: 5.Numune Yeşil: 6.Numune.....	62
Şekil 3.22.	Cam numuneler için ticari olarak temin edilmiş 20 nm Ag ve 40 nm Au NPlerin Uv-visible spektrofotometre analizi. 1) 20 nm Ag 24h+ 40 nm Au 3h, 2) 20 nm Ag 24h+ 40 nm Au 5h.....	63
Şekil 3.23.	Silisyum alttaş kullanılan numunelerin SEM görüntüleri(3. ve 4. Numune).	64
Şekil 3.24.	Silisyum alttaş kullanılan numunelerin Raman haritalaması.....	65
Şekil 3.25.	Silisyum alttaş kullanılan numunelerin SERS sonuçları	65
Şekil 3.26.	Küp şeklindeki Ag NPlerinin a) TEM resimleri, b) boyut dağılımı, c) UV-vis spektrası.	66
Şekil 3.27.	Farklı boyut ve şekillerde NPlerin kullanılması deneyi SEM görüntüleri.....	68
Şekil 3.28.	Farklı boyut ve şekillerde NPlerin kullanılması deneyi NPler üzerindeki rhodamine 6G'nin raman spektrumları SERS sonuçları.....	69

Şekil 3.29. Farklı boyut ve şekillerde NPlerin kullanılması deneyi Raman haritalaması.....	70
Şekil 3.30. Ag Nanoküp ve 60 nm Au sabitleştirilmesi ile ilgili deney çalışması SEM görüntüleri	72
Şekil 3.31. Ag Nanoküp ve 60 nm Au sabitleştirilmesi ile ilgili deney çalışması raman haritalaması.....	73
Şekil 3.32. Ag Nanoküp ve 60 nm Au sabitleştirilmesi ile ilgili deney çalışması numunelerin SERS sonuçları	73



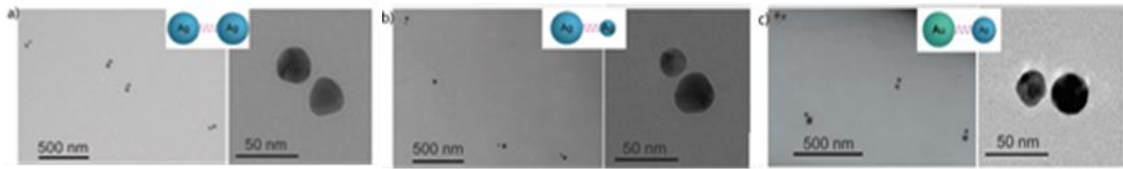
GİRİŞ

Metalik nanopartiküller (NPler) (Au, Ag) sahip oldukları bölgesel yüzey plazmonik rezonanslarından (LSPR'dan) kaynaklanan eşsiz optik özellikler gösterir [1-2]. Yüzey plazmonları metali dielektrik ara yüzeyinde elektromanyetik radyasyon tarafından iletken elektronlarının toplu salınımıdır ve bu ışık-metal etkileşimi plazmonik olarak bilinmektedir. İlk kez Faraday tarafından çalışılan metalik NPler, günümüzde özellikle plazmonik özellikleri ile kullanım alanı bulmaktadır [3-4]. NPlerin optik özellikleri şekil, boyut, bileşen ve metal nano partiküllerin birbirine olan uzaklıklarıyla ilişkilidir [5-6]. Özellikle partiküller arası eşleşmeler, optik özelliklerin ayarlanması için çok elverişli bir platform sunmaktadır.

Özellikle ilgi çekici bir alan, farklı kompozisyondaki NPlerin kontrollü bir şekilde yan yana konumlandırılmasıdır. Geçmişteki birçok çalışma, aynı kompozisyondaki metalik NPlerin birbirleri arasındaki plazmonik eşleşmeleri çalışmıştır [7-9]. Koloidal sentez yöntemlerindeki ve partiküllerin fonksiyonlandırılması alanındaki gelişmeler, kompleks NPlerin plazmonik özelliklerini çalışmaya yeni fırsatlar açmıştır. Bu alandaki ilk çalışmalardan birinde, Halas ve Norlander, büyük ve küçük boyutlardaki altın küresel ve nanokabuk çiftlerinin plazmonik bağlantılarını ve düzenlenmesini (assembly) çalışmıştır. Bu yapıların plazmonik modellemesi ile partiküller arasındaki çift – çoklu kutuplu güçlü etkileşimleri ortaya çıkarılmıştır [10]. Öte yandan farklı kompozisyonlardaki metalik NPlerden oluşan heterojen yapılar ile ilgili çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu şekilde oluşturulan heterojen yapılar hem çok fonksiyonlu olma hem de plazmonik özellikleri daha geniş bir alanda ayarlama olanağı sunmaktadır.

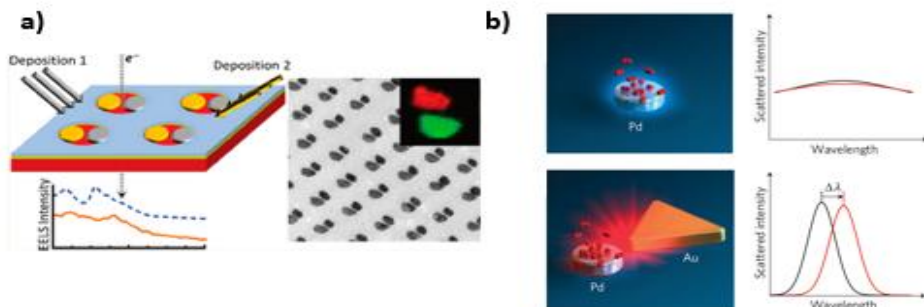
Altın-gümüş NPlerinden oluşan heterojen yapılara en iyi örnek, Alivisatos grubu tarafından DNA programlaması ile yapılmış çalışmadır [11]. Şekil 1'de gösterildiği gibi, altın ve gümüş NPlerinden oluşan asimetric ve simetric heterojen yapılar DNA

araçlığıyla birbirilerine bağlanmıştır. Kolloidal partiküllerin kullanılması ve kendiliğinden düzenlenme esaslı olması açısından avantajlı olan bu yöntemin en önemli eksisi, çözelti içerisinde elde edilen yüksek bir verime sahip bu yapıların kullanım bulacağı alttaşılar üzerinde kuru halde elde edilmesidir.



Şekil 1. NPLerin SEM görüntüleri. (a) 40 nm gümüş NP çifti, (b) farklı boyutlardaki 20nm ve 40 nm gümüş NP ve (c) 30 nm gümüş NP ve 40 nm altın NP [11].

Metalik nanoyapıların üretimi için diğer bir opsiyon ise, litografi yöntemlerinin kullanımıdır [11-16]. Bu yöntemler, hedeflenen nanoyapının yüksek bir doğruluk ile üretilmesine müsaade etmekle birlikte önemli bir takım dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar, yüksek maliyet ve düşük işlem hacmine sahip üretim yöntemleri ve üretilen yapıların kolloidal yöntemlere göre pürüzlü ve çok kristalli olmasıdır. Farklı kompozisyonda bileşenlerden oluşan heterojen yapıların üretimi ile ilgili litografi yöntemleriyle birkaç çalışma bulunmaktadır. Şekil 1.2. de verilen iki örnekte farklı metallerden oluşan heterojen yapılar nanodamgalama ve elektron demeti litografisi ile üretilmiştir. Şekilde 1.2.a)'da gösterilen çalışmada ise nanodamgalama litografisi kullanılarak Au-Au, Ag-Ag ve Au-Ag yapılarının 10 nm altındaki aralıklarda uniform bir şekilde üretilebileceği gösterilmiştir [16]. Şekil 1.2.b)'de gösterilen çalışmada ise altın-paladyum nanoyapıları elektron demeti litografisi ile üretilmiştir [16]. Burada altın nanoyapılar anten olarak kullanılması ile paladyum yüzeyine absorbe olan hidrojen gazı algılanabilmiştir. Oluşturulan nanoyapılar arasındaki mesafenin önemi vurgulanmıştır.



Şekil 2. Farklı metallerden oluşan heterojen yapılar. a) Nanodamgalama litografisi ile heterojen yapılar oluşturulması [16]. b) E-beam litografisi ile altın – paladyum NPLerden düzenli nanoyapılar oluşturulması.[17].

Yukarıdaki çalışmalarda görüldüğü üzere, yukarıdan aşağı litografi yöntemleri yüksek bir doğruluk sunarken, bu yapıların sahip olduğu çok kristallilik ve pürüzlülük son yıllarda kolloidal yöntemlere olan ilgiyi artırmıştır. Bununla birlikte kolloidal olarak büyük ölçekte sentezlenebilen NPlerin yüzey üzerinde kontrollü bir şekilde organizasyonu problem teşkil etmektedir. DNA'ların kendiliğinden düzenlenebilmesiyle oldukça etkin sonuçlar elde edilmiş olmakla birlikte, elde edilen yapıların kuru formda istenen yüzeyler üzerinde eldesinde zorluklar bulunmaktadır. Bu nedenle kolloidal NPlere yüzey üzerinde çok fonksiyonlu heterojen nanoyapıların üretimi için yeni yaklaşımlara ihtiyaç vardır.

Bu tez çalışmasında farklı boyut ve kimyadaki metalik NPlerin yüzeye stabil bir şekilde bağlanarak sabitleştirilmesi için ikili polimer fırça kaplı yüzeylerin üretilmesini ve karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışmanın önemli bir amacı fırça kaplı yüzeyler üzerindeki farklı boyutlardaki NPlerin optik özelliklerinin diğer yöntemlere göre (e-beam, litografi) daha ekonomik olarak hazırlanabilmesidir. Bir başka amaç ise yüzey üzerine sabitleştirilmiş kaplamaların optik özelliklerinin ve yüzey üzerindeki partiküllerin boyut farklılığının ve yoğunluğunun işlem parametrelerine etkisini araştırmaktır.

1.BÖLÜM

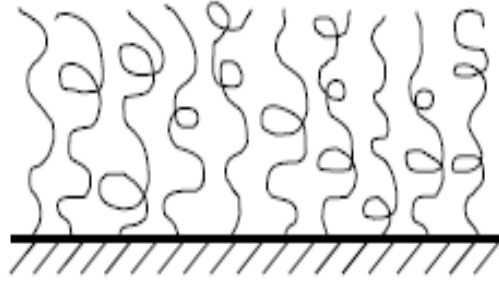
1.1. Polimer Fırçaların Tarihi ve Genel Özellikleri

Polimer fırçalar, bir yüzey veya ara yüzeyle yoğun bir şekilde bağlanan polimer zincirlerin bir araya gelmesi olarak değerlendirilir [18,19,20]. Bağlanma yeterince yoğun olup, polimer zincirleri sıkışık haldedir ve örtüşmeden kaçınmak için polimer zincirleri yüzey veya ara yüzeyden uzanmak zorunda kalırlar. Bu gerilmiş konfigürasyonlar denge koşulları altında bulunur; ne bir sınırlandırılmış geometri nede harici alan gereklidir. Bu durumda, polimer zincirlerinde normal yön boyunca uzanan aşılama yüzeyi, çözeltideki esnek polimer zincirlerinin tipik davranışından tamamen farklıdır [20, 21].

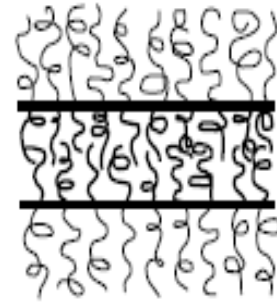
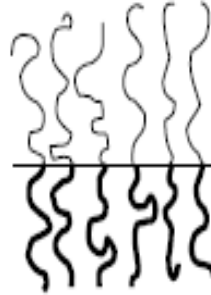
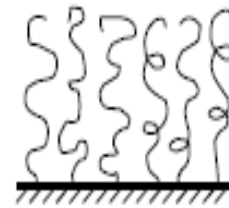
Polimer fırçaları birçok pratik polimer sistemi için merkezi bir modeldir. Örnekler sıralanacak olursa; polimer miseller, sıvı-sıvı ara yüzlerinde blok kopolimerleri (mikro emülsiyon, kesecikler, vb.), katı bir yüzey üzerine aşılansmış polimerler, adsorbe edilmiş di-blok kopolimerleri ve sıvı-sıvı ara yüzlerinde graft kopolimerleri gibi.

Tüm bu sistemler, Şekil 1.1'de gösterilen ortak özelliklere sahiptir: Polimer zincirleri deforme konfigürasyonlar sergilemektedir [20].

Polimer fırçalar 1950'lerde dikkatleri üzerine çekmiştir. Polimer moleküllerini koloidal parçacıklara aşılama flokülasyonu önlemek için çok etkili bir yol olmuştur [22-23-24-25-26-27-20]. Diğer bir deyişle, süspansiyon solventini koloidal parçacık yüzeyine tercih eden bir polimer zinciri eklenebilir; yaklaşan iki parçacığın fırçaları çakışmaya karşı direnirler ve koloidal stabilizasyon sağlanır [20].



Merkezi Model

Absorbe edilmiş di-
blok kopolimeriPolimer
MisellerDi - blok
kopolimeriSıvı-sıvı ara
yüzlerinde
graft
kopolimerleriSıvı-sıvı ara
yüzlerinde blok
kopolimerleriBitmiş aşılı
kopolimer

Şekil 1.1. Polimer fırçaları içeren polimer sistemleri örnekleri [20].

Çok bileşenli polimerler / polimer fırçalar, homo polimerlerden daha karmaşık yapılara sahiptir, buda doğal olarak yüzey değişikliği için daha fazla imkân sunar. İnce film gibi fonksiyonel polimer fırça uygulamaları yüzey işlevselleştirilmesi ve çeşitli akıllı yüzeyleri oluşturmak için büyük ilgi görmüştür. Fonksiyonel polimerlerin fiziksel özellikleri çözelti özelliklerini, hacim özelliklerini ve ince film özelliklerini içerir. Normalde, fonksiyonel polimer fırçaları için, harici uyarıcılar kullanarak moleküler yapı kontrolü (ışık, solvent, manyetik alan vb.) ilgili fiziksel özellikleri aktive edebilir. Fiziksel özelliklerde meydana gelen bu değişiklikler, polimerler / polimer fırçaların kimyasal tepkilerini etkilerler. Sonrasında malzemenin yüzey özellikleri çevre değişkenlerine tepki olarak değişecektir.

Polimer fırçalar katı bir yüzeye tutturulmuş bir grup polimer zincirinin gösterimidir. Polimerin yüzeye sabitlenmesiyle özellikleri, bağlanmamış polimer film ile karşılaştırıldığında değiştirilebilir. Farklı davranışların iki nedeni vardır; ilki zincirlerin kendisinin bağlanması ve ikincisi, komşu zincirlere yakınlığıyla polimer zincirlerinin yüzeyden uzağa gerilmesine neden olmasıdır. Bir polimer fırçanın asıl tipik özelliği iki yakın polimer zincirinin aşılama noktaları arasındaki uzaklıktır [20].

Aşılanmış tek zincir genellikle mantar olarak anılır. İki bitişik zincir arasındaki mesafe polimer zincirinin boyutuna yaklaştığında, aşılı zincirler çakışmaya başlar ve film polimer fırçası haline gelir. Buna fırça mantar geçişi denir [20].

1.1.1. İkili Polimer Fırçalar

Bir uçlarından yüzeye kimyasal olarak bağlanmış polimer zincirlerine polimer fırça denilmektedir [20]. Bağlandıkları yüzeyin özelliklerini modifiye eden polimer fırçalar birçok uygulama alanında fonksiyonel yüzeylerin üretilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Bu alanların en önde gelenleri biyokirilliliğin önlenmesi [28], yüzey ıslatma özelliklerinin [29] belirlenmesi ve litografi uygulamalarında yüzey enerjisinin [30] kontrol edilmesi olarak sayılabilir.

Son yıllarda yayınlanan çalışmalarda polimer fırça kaplı yüzeylerin NPLerin sabitleştirilmesi açısından oldukça ilginç ve üstün özelliklere sahip olduğu ortaya konulmuştur. Polimer fırçaların bu anlamda öne çıkan en önemli özellikleri sundukları stabil ve ayarlanabilir etkileşimlerdir. Partiküller ile fırçalar arasındaki etkileşim

polimer zincirlerinin uzunluk, yapısı, yoğunluğu ve işbirliğine bağlıdır ve sıcaklık, pH gibi dış etkilerle de kontrol edilebilir [31-32-33-34-35]. Özellikle yakın zamanda bildirilen[36] poli(etilen glikol) (PEG) fırçaları, sundukları kontrol edilebilir etkileşimlerle, NPlerin yüzey üzerinde organizasyonu için oldukça umut verici bir platform vaat etmektedir: buna göre sitrat ile stabilize edilmiş altın NPlerinin PEG ile fonksiyonlandırılmış alttaşlar üzerindeki bağlanma yoğunluğu PEG'in molekül ağırlığına ve partikül boyutuna göre değişmektedir. Bu kontrol edilebilir partikül-yüzey etkileşimlerinin en önemli avantajlarından biri farklı boyuttaki NPlerin bir araya gelmesiyle heterojen NP yapılarının oluşturulabilmesi ve dolayısıyla NPlerin kolektif özelliklerini belirlenebilmesi için bir yol sunulmasıdır.

Bir sisteme özellikleri zaten tayin edilmiş ikinci bir malzemenin dâhil edilmesi, modifiye yüzeyin uyarlanabilir özelliklerinin olanaklarını genişletmektedir [37]. Kombine ikili sistemde her bir malzeme biyouyumluluk, ıslanabilirlik, kolloidal kararlılık, sürtünme veya iletkenlik gibi bazı belirli özellikleri hedefleyebilir. Dolayısıyla, iki değişkenin etkisinin kombinasyonu karışık polimer fırçaların imalatı yoluyla gerçekleştirilebilir. Diğer taraftan, birleştirilmiş materyallerin her biri harici uyarılara bireysel olarak cevap verebilir, böylece çevreye akıllı tepki veren bir yüzey kaplaması gerçekleştirilebilir. İki veya daha fazla karışık türden oluşan fırçalar gereksinimlere ve dış uyarımlara göre işlevsellikleri gizleyerek veya oraya çıkararak yüzey özelliklerini değiştirebilirler. [38-39]

Fırçalarda iki veya daha fazla polimerin kombinasyonu sadece farklı işlevlerin basit bir ilavesi olarak hizmet etmemesi, aynı zamanda filmin özel morfolojisini de etkiler. Özellikle polimer zincirleri ve çevre (yani çözücü) arasında artan etkileşim değişken fırça konformasyonlarına neden olur. Teorik hesaplamalar, fırça morfolojisinin yanal ve dikey arasındaki etkileşim tarafından substrat faz ayırımına etki ettiğini göstermiştir. [40] Buna göre, iki karakteristik morfoloji gözlemlenir. A) Seçici olmayan bir çözücü kullanıldığında 'dalga morfolojisi' gözlemlenmektedir. Bu durumda bir yanal mikro-faz ayrımı gerçekleşir ve burada her iki polimer de çevreye olan işlevlerini gösterirler. B) Seçici bir çözücü kullanıldığında 'çukur morfolojisi' oluşur. Bu durumda elverişsiz polimer katmanın derinlerine kümelenir ve sadece bir malzeme yüzeye maruz kalır. Burada dikey faz ayrımı gerçekleşir.

İkili fırça sistemleri, iki farklı kompozisyona sahip polimer zincirlerinin aynı alttaş yüzeyi üzerine uçlarından kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşmaktadır.[41] İkili fırçaların en önemli kullanım nedenleri, yüzeyin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin hassas bir şekilde ayarlanabilmesidir. Sonuçta elde edilen yüzey özellikleri, kullanılan iki polimerin karakteristikleri arasında olabildiği gibi, farklı ortam ve dış etkiler sonucu yüzey, çok farklı iki özellik arasında değişim de gösterebilmektedir [42]. Bu tip değişken özellikteki fırçalar bir nevi akıllı yüzeyler oluşturmakta ve sürekli olarak çevresel etkilere maruz kalan uygulamalar açısından büyük önem arz etmektedir.

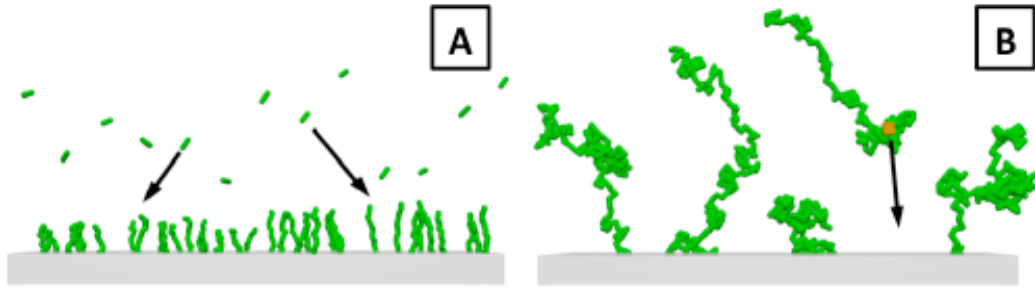
İkili polimer fırçalar, genellikle iki farklı yapıdaki polimerin birbiri ardına yüzeye aşılmasıyla elde edilmektedir. Burada önemli husus, her iki polimerin özelliklerinin ve aşılama koşullarının dikkatlice seçilmesidir. Örneğin, ilk aşılama polimerin maksimum yoğunlukta aşılması, yüzey üzerinde ikinci polimer için yeterli fonksiyonel grup ve alan bırakmayabilir. Bu nedenle her bir fırça için aşılama işlemi çalışılarak, aşılama yoğunluğunu kontrol etmeye imkân tanıyacak koşullar belirlenmelidir. Yine, ilk aşılama fırçasının yüksek molekül ağırlıklı olması, ikinci fırçasının yüzeye ulaşmasını güçleştirebilmektedir.

Bu çalışmada ikili polimer fırçaların üretilmesi için sıralı biriktirme yaklaşımı kullanılmıştır. İkili fırça üretim sürecinde en önemli parametrelerden biri fırça kaplı yüzey üzerine ikinci fırçasının aşılması sırasındaki ısıtma işleminde uygulanacak sıcaklık ve süredir. Bu parametreler, işlemi çeşitli bakımlardan etkilediklerinden dolayı büyük önem taşımaktadırlar. Aşılama işleminde ısıtma işleminin amacı hem aşılama için gerekli kondensasyon reaksiyonu için gerekli enerjiyi sisteme vermek hem de polimerin hareketliliğini arttırarak uç fonksiyonunun yüzeydeki silanol gruplarını bulma olasılığını arttırmaktır. Yüzeyde hâlihazırda bir polimer fırçasının oluşması, ısıtma sıcaklığına ve süresine bağlı değişiklik gösteren bazı ilave faktörlerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Bu faktörler, ikinci polimerin birinci fırça içerisine tünellenmesi (tunneling or interpenetration) ve bu yolla yüzeydeki silanol gruplarını bularak uç fonksiyonu ile reaksiyona girmesi ile ilgilidir. Çünkü, ısıtma işlemi sırasında uygulanan sıcaklık bu tünellemenin hem kinetiğini hem de dinamiğini etkilemektedir. Düşük sıcaklıklarda, ikinci fırçasının hareketliliği azalacağından, tünellemenin de azalması beklenmektedir. Yine bu tünelleme için önemli bir unsur iki fırça arasındaki karışımın termodinamiğine bağlıdır.

1.2. Yüzeye Aşılama Metodu ile Polimer Fırçaların Oluşumu

Yüzeye aşılama yaklaşımı, önceden oluşturulmuş, uygun koşullar altında bağlanmış bir polimer fırça oluşturmak için uç fonksiyonlu polimerler uygun bir altlık yüzeyiyle tepkimeye girer. Yüzey ve polimer zinciri arasında oluşan kovalent bağ polimer fırçalarını sağlamlaştırır ve kimyasal çevre koşullarına dayanıklı hale getirir. Bu metot polimer fırçaların hazırlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Dar moleküler ağırlık dağılımlı uç fonksiyonlu polimerler kuvvetli anyonik, katyonik, radikal, grup transferi ve halka açılım metatez polimerizasyonları sentezlenebilmektedir. Ayrıca numune yüzeyi uygun fonksiyonel grupları ortaya çıkarmak için bağlantı ajanları veya kendiliğinden oluşmuş tek katmanlar ile değiştirilebilir. [20]

Yüzeye aşılama yaklaşımında, bir polimer zinciri yüzeye tutturularak polimer fırça elde edilir. (Şekil 1.2.) Bunu yapmak için genellikle fonksiyonlandırılmış polimer, tamamlayıcı bir fonksiyonel grubu taşıyan bir yüzeye bağlanmıştır. En büyük avantajları, kullanılan polimerlerin basit sentezi ve karakterizasyonu olmuştur. Tipik olarak kullanılan polimerler yaşayan polimerizasyon teknikleri ile elde edilmektedir. Fonksiyonlandırılmış başlatıcıyı kullanarak ya da polimerizasyonu özel bir reaktan ile durdurarak son fonksiyonlandırmaya yapılmaktadır. Ardışık aşılama basamağı, genellikle daha yüksek aşılama yoğunluklarının elde edildiği çözelti veya eriyik içinde gerçekleştirilebilir. Yalnızca yüzeyden aşılama yaklaşımıyla karşılaştırıldığında daha düşük aşılama yoğunluğuna sahip polimer fırçalar elde edilir. [43]

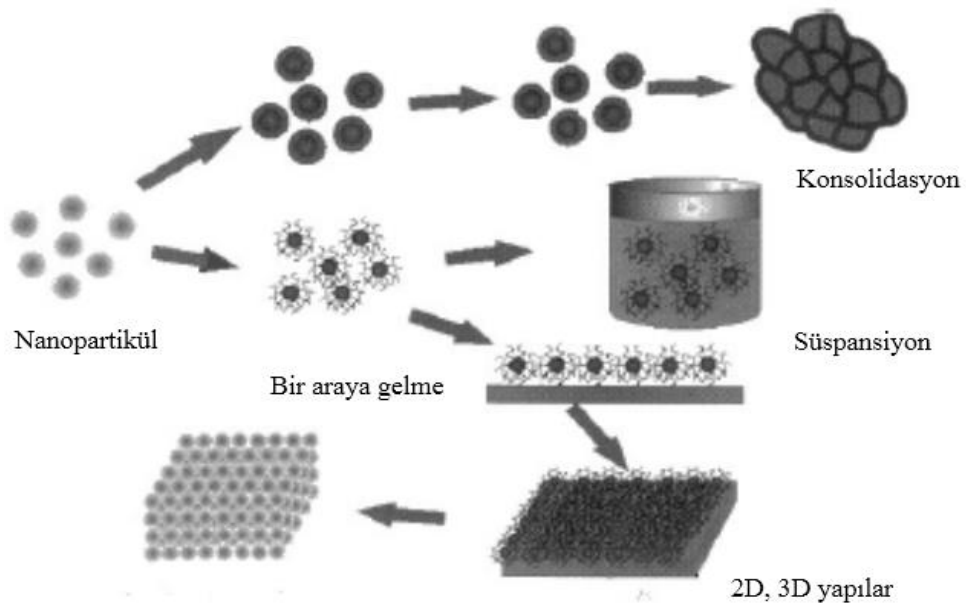


Şekil 1.2. Polimer fırçalar için (A) yüzeyden aşılama, (B) yüzeye aşılama metotları şematik gösterimi [44].

1.3. Nanopartiküller

NPler benzersiz çeşitlilik ve yeni özellikler sergilemekle birlikte nanoteknolojik yapı taşları olarak kullanım için ideal boyutlara sahiptirler. Mikropartiküllerden NPlere geçiş makroskopik katı ve bir atomik veya moleküler sistem açısından NPlerin çeşitli asıl niteliklerini tamamen değiştirir. En önemli faktörlerden ikisi, yüzey alanının hacme oranındaki artış ve alana giren parçacık boyutudur. Nanokristaller için, kristal yüzeyindeki atomların sayı fraksiyonu önemli ölçüde arttırıldığından kristalin genel özellikleri üzerinde büyük bir etkisi olmaktadır.

NPler metaller[44-45], yarıiletkenler[46-47], kompozit yapılar [48-49-50] ve organik polimerler[51-52] gibi herhangi bir maddeden oluşabilir. Bu partiküller sıklıkla ara boyutları [53-54] ve geniş yüzey alanı / hacim oranları [55] nedeniyle kuantum ve yığın malzemeler arasında özellikler gösterirler. Son yirmi yılda, NPler, nanotüpler, nanoteller, nanoşeritler, kuantum noktaları içeren çok yönlü nano nesneler ve diğer nano birimler ve bunların biraya gelmesi, boyuta bağlı optik, elektrik, manyetik ve katalitik özelliklerinden dolayı yoğun bir şekilde incelenmiştir. Metal NPlerde, elektronik, kataliz, biyoteknoloji, sensörler, manyetik depolama ve yüzey arttırılmış raman saçılımı (SERS) bilim insanlarını cezbedici özellikler olarak sıralanabilmektedir. (Şekil 1.3.)



Şekil 1.3. NPler yapı taşları olarak 2D ve 3D nanoyapıların oluşumunun genel görünümü [56].

1.3.1. Au Nanopartiküllerin Tarihçe ve Özellikleri

Tanım olarak, NPlar en az bir boyutta 100 nm veya daha küçük olan parçacıklardır. Nano bilimi nanometre boyutundaki materyallerin anlaşılması ve karakterizasyonu ile ilgilidir. Analitik araçlardaki son gelişmelere bağlı olarak, nano ölçekli malzemeler popülerleşmiş ve "Nano bilimi" ve "Nanoteknoloji" olarak adlandırılan bilim ve teknolojiye yeni bir araştırma alanı ortaya çıkartmıştır. Altın NPleri kataliz, enerji toplama, nano cihazlar, ilaç dağıtım ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır [57-58].

Modern dünyada altın, elektrik ve ısı iletkenliği nedeniyle yüksek teknoloji uygulamaları ve elektronik cihazlarda kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra elemental altının yeni bir formu olan NPlar bilim dünyasına tanıtıldı. Altın NPlerin kullanımı 4. yüzyıla kadar uzanmaktadır. 1850'de Michael Faraday ilginç optik özelliklere sahip renkli küçük metalik parçacıklar sentezledi [59].

Yüzey plazmon rezonansı (SPR) nanoparçacıklardaki serbest elektronun gelen ışık tarafından salınımını belirtir. Örneğin küresel altın NPlar, elektromanyetik spektrumun mavi-yeşil bölgesinde ışığı emer ve kırmızı rengi yansıtır. Altın NPlerin gelen ışıkla etkileşimi, nanopartiküllerin boyut ve şekillerinden etkilenir. Genel olarak, partikül boyutundaki bir artış SPR'nin daha uzun dalga boyuna kaymasına neden olur [60]. Altın nanoparçacıklar halinde, SPR aralığı 500-550 nm arasındadır. Partikül boyutu 2 nm veya daha düşük bir seviyeye düştüğünde, molekül benzeri optik geçiş gözlemlenebilir. Bir diğer önemli husus, partiküller küçüldükçe SPR yoğunluğunun azalmasıdır. Boyut ve şekil dışında, çevrenin kırılma indeksi SPR pik ve bant genişliğini etkiler [61].

1.3.2. Ag Nanopartiküllerin Tarihçe ve Özellikleri

Ag NPlar sahip oldukları üstün plazmonik özellikleriyle büyük ilgi görmüştür. Geçmiş yıllarda Ag NPlerin SPR'lerine dayanan biyosensör, SERS ve plazmon devresi bir dizi uygulamalar ortaya konulmuştur.[9-28-30-31] Bu uygulamalardan birçoğunda Ag NPlerin plazmonik tepkilerinin mühendisliğinden faydalanmaktadır. Bunlar boyutlarına, şekillerine, dielektrik ortamlarına ve yakın çevredeki parçacıklar arasındaki karşılıklı elektromanyetik etkileşimlere bağlı olarak değişmektedir.[32]

Son on yılda, Ag NP boyut, şekil ve yapısının iyi kontrol edilmesine izin veren birçok etkili yaklaşım geliştirilmiştir.[28-33-34] Bir taraftan, Ag NP'lerin plazmonik özelliklerini modelleme sentez için yararlı belirtiler sağlayabilir[33-35-36]. Öte yandan Ag NP'lerin plazmonik özelliklerini morfolojileri ile ilişkilendirmek, UV-görünür spektroskopi ile sentezin yerinde izlenmesinin hızlı ve kolay bir yoludur sentez için yararlı endikasyonlar sağlayabilir[62].

Ag NPler genellikle polimer nanokompozitler şeklinde antimikrobiyal maddeler olarak kullanılmıştır [63] ve etkinlikleri mikrop öldürücü gümüş iyonlarının salınmasına bağlıdır. [64] Bu bakteri yok edici etkiye sahip küresel Ag NPler çeşitli ürünlerdeki uygulamaları iyi sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Örneğin, deodorantlar, oyuncaklar, nemlendiriciler, filtreler ve ayrıca gıda ve yem sanayi (ambalaj malzemeleri ve emzik şişeleri), vb. ürünlerde kullanılmaya başlamıştır. Ag NPler ayrıca güneş pilleri [65], klinik tıp [65], kozmetik [66], nano ölçekli sensörler [67], vs. içinde yaygın olarak uygulanmaktadır.

Ag NP'lerin nanoparçacıklar, nanoteller, nanoplaka, nanokaplamalar, nanofilm vb. çeşitli şekilleri vardır. [68] Ag nano plakaları ve nanoteller daha toksik ve küresel Ag NP'lerine kıyasla daha kolay bir şekilde elimine edilmişlerdir. Altın NP'lerin yüzey işlevselleştirilmesi gerekli kararlılığı elde etmek için kullanılmaktadır ve diğer sucul koşullardan uzaklaştırıldığında partikülün koloidal kararlılığı değişebilir. İşlevselleştirilen Ag NP'leri polimer matrislerine dağılabilir ve önemli ölçüde daha yüksek stabiliteye sahip polimer / Ag nanokompozit filmlerin oluşumuyla sonuçlanır.[69]

1.3.3. Plazmonik Yapılar

Metalik nano yapılar 1970 yılında keşfedilmesi ile plazmoniklerin yeni dallara ayrılması 1990'lar ve 2000'lerin başında hızlı bir yol izledi [70-71-72]. Aynı zamanlarda ard arda plazmoniklerin, metalik nanotellerin yerini aldığı, metal filmlerin nano ölçekli oyuklar ile olağanüstü yüksek optik iletim sağladığı ve basit bir metal ince filminin optik mercekle olarak kullanılabileceği gösterilmiştir [73-74-75].

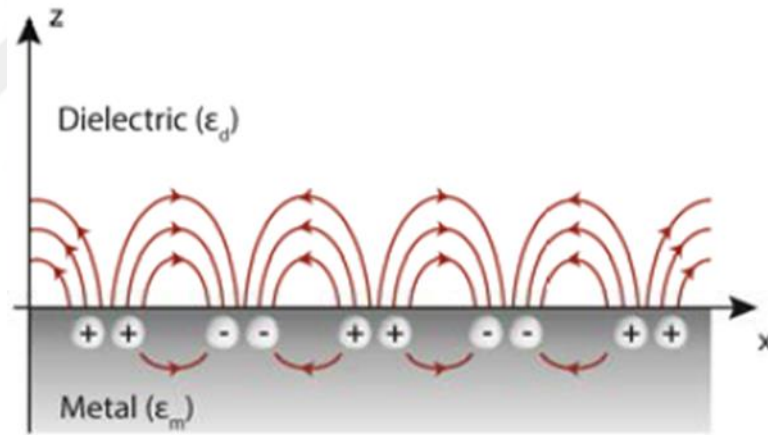
Meta malzemelerin popüler bileşenlerinde olduğu gibi plazmonik elementler daha da önem kazanmıştır. Örnek olarak yapay optik malzemelerin rasyonel olarak tasarlanmış

geometrileri verilebilir. Dönüşüm optiklerinin büyüyen alanı bu tür malzemelerin ışık üzerinde benzeri görülmemiş bir kontrolü kolaylaştırabileceğini göstermektedir.[76]

1.3.4. Lokalize Yüzey Plazmonik Rezonansları (LSPR)

Son zamanlarda plazmoniklerin kullanımı umut verici olmaya başladı ve birçok yeni teknoloji ortaya çıktı. Termal kayıtlı manyetik kayıtlar[77], termal kanser tedavisi[78], kataliz ve nano yapı büyümeleri[79], güneş pilleri[80-81] ve bilgisayar[82-83] çipleri gibi pek çok alanda plazmonikler geliştirilmiştir.

Plazmonlar, uzunlamasına kollektif elektron yoğunluğu dalgalanmalarıdır. Metal bir yüzeyde oluştuğunda, yüzey plazmon (SP) olarak bilinen bir yüzey-bağlı elektromanyetik dalga yaratmaktadır.[84-85] Bu SP dalgası Şekil 1.4'de gösterildiği gibi metal ve dielektrik arasındaki ara yüzeyde yayılır.

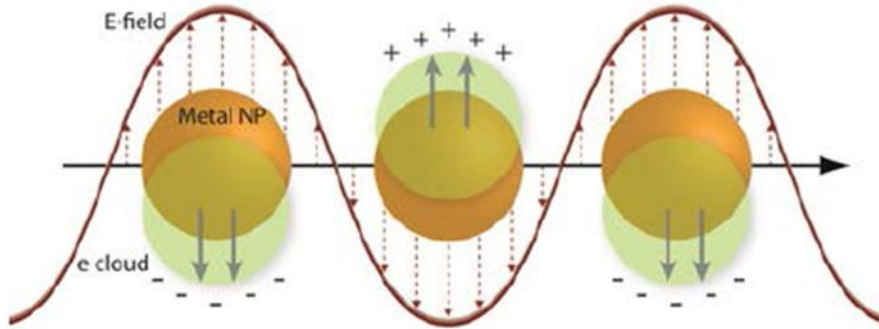


Şekil 1.4. X-ekseni boyunca yayılan yüzey plazmonunun şematik gösterimi. (Ters yöndeki elektrik alan çizgileri ile bir metal ve dielektrik arasındaki arayüzeyde)

Yayılan SP dalgası, beraberindeki yayılma yönünde katlanarak zayıflayan bir elektrik alanına sahiptir. Bunun nedeni metalin enerji kaybı ve metal ve dielektrik ortamın ara yüzeyine dikey olmasıdır.

Bir SP'nin uyarılması için frekans (enerji) ve dalga vektörü (momentum) korunması gerekmektedir. Şekil 1.5'de vakumdaki fotonlara kıyasla bir SP için dağılım ilişkisi

gösterilmektedir ve eğriler çakışmadığından, uyarma şartları yerine getirilemez. Bununla birlikte, 1968'de Kretschmann ve Raether şunu göstermiştir: SP'ler düz metal filmlerde olağan ışık kullanarak uyarılmış olabilir. [86] Eğer metal film yeterince ince ise, fotonlar metal filmin içine girer ve metal dielektrik arayüzeyinde filmin karşı tarafında bir SP dalgası uyarır. Burada SP'lerin uyarılması metal filmin kalınlığına bağlıdır.[85] Ancak SP'ler metal ile prizma arasına bir ayırıcı katman yerleştirilerek kalın bir metal filmde üretilebilirler. Gelen ışıktan elektromanyetik alan ayırıcı boyunca metale bağlanır ve metal ara yüzeyinde SPler uyarılır. Bu 'otto konfigürasyonu' olarak bilinir.[87] Izgara çiftleri elektromanyetik dalgaları kullanarak SP'leri uyarmak için geliştirilen bir başka tekniktir. Bu teknikte pürüzlendirilmiş bir metal yüzeyi bir prizma ile bağlanmadan doğrudan uyarılmaya izin veren pürüzsüz bir yüzey yerine kullanılır.[88]



Şekil 1.5. Harici bir elektrik alanı ile lokalize yüzey plazmon rezonansının şematik gösterimi.

Ayrık metal nanoyapılar yayılımcı SPleri desteklemez, çünkü elektronların çoğalabileceği boş yer yoktur. Bunun yerine, metal nano yapılarıdaki serbest elektronlar uyarılabilir ve nano yapının geometrik sınırları ile sınırlandırılmış kollektif salınım yaratabilir. Bu salınımlar lokalize yüzey plazmonları olarak bilinirler ve harici bir elektromanyetik alan tarafından uyarılabilmektedir. Lokalize SPler herhangi bir momentum taşımadıklarından, elektronları uyarmak için yalnızca enerjinin eşleştirilmesi gerekmektedir buda serbest fotonların uyarılma için kullanılabileceği ve herhangi bir momentum uyumunun gerekli olmadığı anlamına gelir. Sonuç olarak,

lokalize SPlerin araştırılması oldukça basit optik ekipmanlarla yapılabilir. Gustav Mie tarafından küçük metal NPleri arasındaki etkileşimler ilk olarak keşfedilmiştir. [89]

Drude dielektrik fonksiyonunun tanıtılması dipolar lokalize yüzey plazmonu için rezonans frekansını vermektedir. [90] Gümüş ve altın NPleri için bu frekans, spektrumun görünür bölgesine düşmektedir. Sonuç olarak, bu nanoparçacıklar hem iletilen hem de yansıyan ışıpta parlak renkler sergilemektedir.

Plazmon rezonansı oluştuğunda, iletim elektronları çekirdeğe göre yer değiştirir, onları denge durumundan uzaklaştırır. Yeniden konumlandırılan elektronlar arasındaki coulomb kuvvetleri ve atom çekirdeği serbest elektronlar üzerinde bir geri yükleme kuvveti gibi davranır, belirli bir frekansta titreşen elektron hareketine neden olurlar. Bu salınım genellikle birkaç femtosaniye içinde bozulmaktadır, [91] fakat alternatif bir elektrik alanı tanıtıldığında aralıksız bir tutarlı plazmon salınımı muhafaza edilebilir. (Şekil 1.5.) Plazmon uyarımı, nanoparçacıkların yakınlarında, kuvvetle arttırılmış bir elektrik alanı meydana getirir. Buda birkaç alanda geliştirilmiş plazmonik uygulamalarda kullanılmaktadır. [90-92]

1.4. Literatür Çalışmaları

1.4.1. Yukarıdan Aşağıya Üretim

Yukarıdan aşağıya yöntemi, makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano yapıların fabrikasyonu ve imal edilmesi yöntemlerini belirtir. Hacimsel malzemelerden nano parçacık üretirken birçok yöntemden faydalanılır. Bu yaklaşımdaki yöntemler yüksek enerjili bilyeli öğütme, mekano kimyasal işlemler, dağlama, elektro patlatma, sonikasyon, püskürtme ve lazer ablasyonu, litografi (baskı), kimyasal, ısı ve doğal yöntemleridir [93-94]. Bu tekniklerde kütsel malzeme ele alınır, ardından şekillendirilerek, yapısı oluşturularak ve yeniden düzenlenerek istenilen ürüne dönüştürülür. Daha küçük yapılar üretilme talebi temel olarak, gelecek nesil bileşenlerde nano elektronik alanında cihazlar yapmak için çeşitli µm teknoloji işlemlerinin geliştirildiği mikro elektronik alanına uyabilmektir. Bir diğer önemli yukardan-aşağıya üretim yöntemi, özellikle de optik alanına yönelik, mekanik ya da plazma işlemiyle gerçekleştirilen son derece hassas bileşenlerin yüzey

şekillendirilmesidir. Litografi, nano bileşenlerde çok küçük parça boyutlar elde etmek için kullanılmaktadır. Farklı fiziksel ilkelere dayalı olan ve çözünürlük, hız, kalıptan çıkarma ve transfer adımlarıyla ilgili olarak, farklı özellikleri olan çeşitli litografi metotları bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak, ışın litografi teknikleri (optik, x-ray, iyon ışın ya da elektron) ya da yumuşak litografi teknikleri (baskı yapma, damgalama, kalıp ve kabartma hazırlama) verilebilir [95-96].

Günümüzde mikro elektronik alanında en fazla kullanılan teknoloji olan optik litografi tekniği, bir direncin maskelenerek fotokimyasal yolla kalıplanmasına ve ardından da maruz bırakılmış bölgelerin kimyasal yolla oyulmasına dayanmaktadır. Optik litografinin, ultraviyole dalga boyu olan gereçler kullanılarak, 100 nm'den de küçük olan boyutlara da uygulanabileceği tahmin edilmektedir. Parça boyutlarının 50 nm ve altına düşmesi için daha da gelişmiş litografi teknikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır [96, 97]. Bu işlemler genelde soy atmosferde ya da vakum ortamında gerçekleştirilir. Nano parçacıklar işlemlerden hemen sonra reaksiyona girip yığılabirler. Eğer ortamda herhangi bir reaktif gaz bulunursa ek reaksiyonlar da oluşabilir.

1.4.1.1. Metal Biriktirme ve Litografi

1960'daki entegre devrenin icadından beri litografi yarıiletken endüstrisinde önemli bir teknik olmuştur.[98-99] Litografi, malzemenin (yarıiletken, iletken ve yalıtkan) yapısının oluşumunu sağlamaya yarayan bir tekniktir. Bu teknik bireysel cihazların geleneksel kurulumu olmaksızın yüksek yoğunluklu bir numune üzerinde katı hal cihazları imal etmeyi mümkün kılmaktadır. Litografinin gelişimi mikro elektronik endüstrisinin hayret verici büyümesine ve ayrıca diğer alanlardaki (mikro laboratuvar teknolojileri ve sensör teknolojileri gibi) köklü değişikliklere katkıda bulunmuştur. [100] Mikro ve nano üretim sistemleri litografiyi geliştirmiştir.

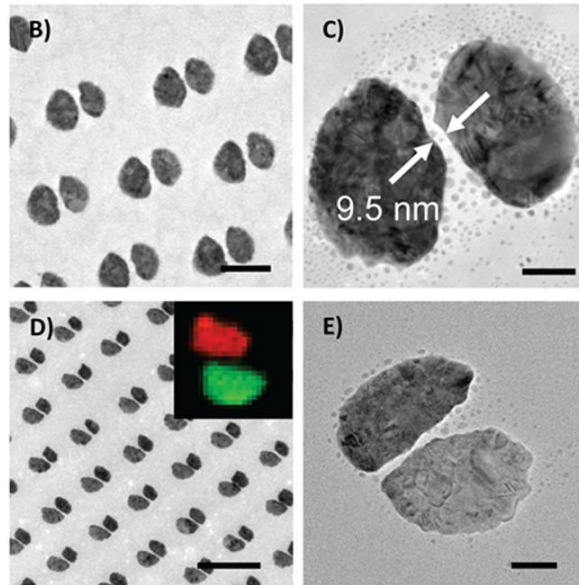
Son zamanlarda, litografi ailesinin numune üzerinde minyatür yapıların kontrollü üretimi için pek çok tekniği mevcuttur. Fotolitografi, X-ray litografi, elektron ışını litografisi, iyon demeti litografisi ve diğer gelişen litografi metotları tekniklere örnek olarak verilebilir. [101-102]

Bugüne kadar birçok polimer kombinasyonu ile ikili polimer fırça üretimi konusunda çalışmalar bulunmakla birlikte, yapılan literatür taramalarında P2VP-PEG fırçalarının üretimi ve Ag ve Au NPlerin sabitleştirilmesine dair bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bunda özellikle PEG fırçalarının altın NPleri sabitleştirmedeki etkinliği ile ilgili çalışmaların oldukça yeni olması önemli bir faktördür. Bununla birlikte, hem Ag NPlerin hem de Au NPlerin ayrı ayrı içinde bulunduğu ikili fırçalarla ilgili yayınlar literatürde mevcuttur. Öte yandan farklı kompozisyonlardaki metalik NPlerden oluşan heterojen yapılar ile ilgili çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu şekilde oluşturulan heterojen yapılar hem çok fonksiyonlu olma hem de plazmonik özellikleri daha geniş bir alanda ayarlama olanağı sunmaktadır.

Altın-gümüş NPlerinden oluşan heterojen yapılara en iyi örnek, Alivisatos grubu tarafından DNA programlaması ile yapılmış çalışmadır [11]. Au ve Ag NPlerinden oluşan asimetric ve simetric heterojen yapılar DNA aracılığıyla birbirlerine bağlanmıştır. Bu yöntem koloidal partiküllerin kullanılması ve kendiliğinden düzenlenme esaslı olması açısından avantajlıdır. Bu yöntemin en önemli dezavantajı, çözelti içerisinde elde edilen bu yapıların, yüksek bir verimde, yapıların kullanım bulacağı alttaşlar üzerinde kuru halde elde edilmesidir.

Metalik nanoyapıların üretimi için diğer bir opsiyon ise, litografi yöntemlerinin kullanımıdır [11, 16]. Bu yöntemler, hedeflenen nanoyapının yüksek bir doğruluk ile üretilmesine müsaade etmekle birlikte önemli bir takım dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar, yüksek maliyet ve düşük işlem hacmine sahip üretim yöntemleri ve üretilen yapıların koloidal yöntemlere göre pürüzlü ve çok kristalli olmasıdır. Farklı kompozisyonda bileşenlerden oluşan heterojen yapıların üretimi ile ilgili litografi yöntemleriyle birkaç çalışma bulunmaktadır. Örnek olarak nanodamgalama litografisi kullanılarak Au-Au, Ag-Ag ve Au-Ag yapılarının 10 nm altındaki aralıklarda uniform bir şekilde üretilebileceği gösterilmiştir. (Şekil 1.6.) Bu çalışmada, NIL ve gölge buharlaştırmayı birleştiren bir yöntem alttaş ölçekli Au-Au, Ag-Ag ve Au-Ag plazmonik dimerleri 10 nm altındaki aralıklarda geliştirilmiştir. Malzemenin biriktirme açılarının kontrolü vasıtasıyla aralık boyutu ayarlaması gösterilmiştir. Metodun esnekliği ince bir Si_3N_4 membranı üzerinde imalata ve TEM ve EELS ölçümlerine izin vermiştir. Kimyasal sentezler, yüksek verimli kapasiteleri nedeniyle dimer yapıları imal etmek için araştırılmıştır, fakat sadece iletken bir birleşme noktasına sahip dimerler

üretebilmiş, ve genellikle NPlerin boyutları üzerinde zayıf bir denetime maruz kalmaktadır. Çok küçük aralık-çap oranlarıyla alttaş ölçekli dimerleri modelleme yeteneği pratik uygulamalar için çok önemlidir. Sonuçta boşluk boyutu ayarlama yolu ile malzeme biriktirme açılarının kontrolü ispatlanmıştır [16].



Şekil 1.6. B) Au-Au dimer dizisi aydınlık alan TEM görüntüsü (ölçek çubuğu: 200 nm), C) 10 nm aralıkta Au-Au dizisi yaklaştırılmış görüntüsü, D) Au-Ag heterodimer dizisi (ölçek çubuğu: 500 nm). Ek, bir dimerin elemental haritalanmasını gösterir; kırmızı, Au ve yeşil Ag'yi temsil eder. E) 10 nm aralıkta Au-Ag dizisi yaklaştırılmış görüntüsü.[16]

1.4.2. Aşağıdan Yukarıya Üretim

Nano teknolojideki üretimlerde aşağıdan yukarıya imalat atomları ve molekülleri tek tek işleyip bir nano yapı meydana getirmektir. Kainattaki doğal nano boyutlardaki işleyişler de hep bu şekilde aşağıdan yukarıya imalat yöntemi ile meydana gelmiştir. Dolayısıyla aşağıdan-yukarıya üretim yöntemleri genellikle organik malzemelerde görülür. Kimya ve biyoloji dünyasına ait faaliyetlerdir. Doğal sistemlerdeki özelliklere bakıldığında kendi kendini yenileme, en iyi üretim ortamlarında meydana gelme gibi durumlar aşağıdan-yukarıya yöntemlerinde görülmektedir. Aşağıdan-yukarıya yöntemi genel olarak nano malzeme üretiminde de önemli bir yöntemdir. Bu üretim yönteminde maddenin içinde bulunduğu faz hali önem kazanmaktadır. Nano parçacıkların atomlardan oluşması kimyasal bir işlemdir ayrıca başlangıç malzemesi olarak

çözeltilerden faydalanılır [97,94]. Nano yapıdaki katmanlar ya da kümeleri oluşturmak üzere gaz veya sıvı fazda ya da vakumda uygulanabilecek, kendiliğinden düzenlenmeye dayalı çok sayıda teknik geliştirilmiştir. Ana yöntemlerden bazıları kendiliğinden düzenlenmiş tekli katmanlar, yaş kimyasal sentez ve gaz fazda ya da vakumda biriktirme teknikleridir [95, 96, 103,104]. Bu genel tekniklerin alt başlıkları ise sol-jel, kimyasal buhar depolama, plazma ya da alev sentezi, lazer piroliz, atomik ya da moleküler yoğunlaşma olarak ifade edilmektedir [97,104,105]. Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dayalı yöntemler şu şekilde sıralanabilir; asal gaz yoğunlaştırma yöntemi, alev sentezi, kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi, atom tabaka çökeltmesi, yaş kimyasal sentez, sol-jel yöntemi.

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesi ile hem bilimsel hem de teknolojik olarak önemli katkılar gerçekleşecektir. Hedeflere ulaştığında ikili polimer fırçalar ile farklı kompozisyondaki NPlar arasındaki etkileşimlerin anlaşılmasına katkı sağlayacaktır. Öte yandan tezin teknolojik uygulamalar yönünden önemi, heterojen yapıların yüksek bir etkinlik ile ölçeklenebilir bir şekilde üretimiyle ilgili bir platformun ilk adımlarının atılması olacaktır.

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kloroform (- % 99,0 saflıkta) Merck KGaA, (Almanya) ve Klorobenzen (- % 99,0 saflıkta) Merck KGaA, (Almanya) firmasından alınmıştır. Dimetilformamid (DMF) (- %99,5 saflıkta) Merck KGaA, (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan tek yüzeyi parlatılmış silisyum levhalar Wafer World Inc. firmasından temin edilmiştir. Rhodamine 6G Sigma – Aldrich firmasından temin edilmiştir. P2VP-OH (20.0 kg/mol, polidispersite indeksi= 1.04) ve PEG (15.0 kg/mol) Polymer Source Inc. firmasından satın alınmıştır. Altın NP olarak (40 nm çapında, TED Pella Inc.) ve gümüş NP olarak(20 nm çapında, TED Pella Inc.) kullanılmıştır.

2.2. Silisyum Wafer Yüzeylerin Temizlenmesi

Silisyum yüzeyin temizlenme amacı, yüzey üzerindeki olası kirlenmelerin giderilmesi ve aynı zamanda silanol grup sayısının artırılması ile reaktifliğin maksimize edilmesidir. Polimer fırçaların yüzeye tutunması polimer ucundaki hidroksil grupları ile silisyum alttaşı üzerindeki silanol grupları arasındaki kondensasyon reaksiyonu ile gerçekleşeceğinden yüzeyin temizliği oldukça önemlidir. Deneye başlamadan önce silisyum levhalar yaklaşık 15 dk süre ile, parça sayısına göre değişmekle birlikte, UV-ozon cihazına konur.

2.3. Polimer Fırçalarla Fonksiyonlandırılmış Yüzeylerin Hazırlanması

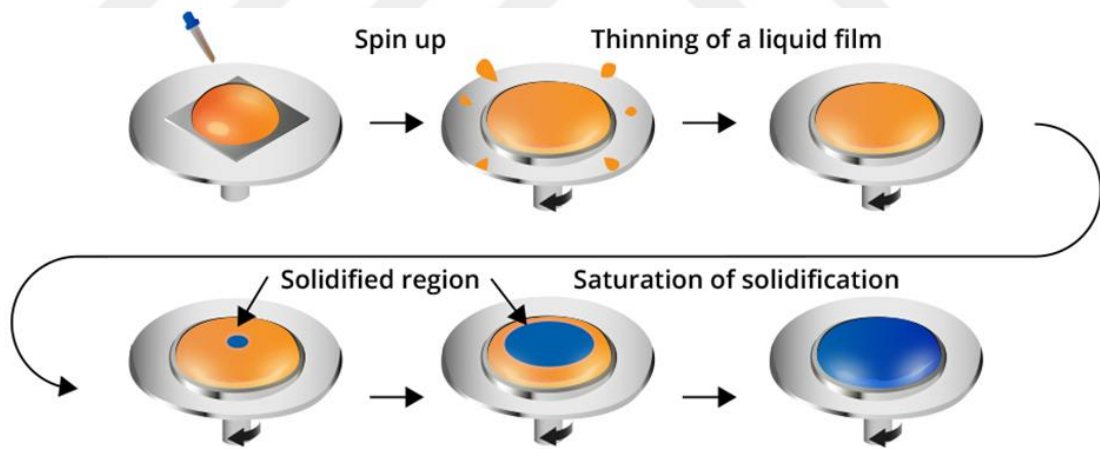
2.3.1. Kaplama Yöntemleri

Kaplama teknolojilerinde temel olarak iki basit metot vardır. Bunlardan ilki tek taraflı kaplama için kullanılan döndürerek kaplama (spin coating) diğeri de dip coating olarak

adlandırılan çift taraflı kaplamaya imkan tanıyan yöntemdir. Her iki teknolojiye ince film üretiminde yaygın olarak kullanılabilir.

2.3.1.1.Döndürerek Kaplama (Spin - Coating)

İnce film biriktirmesi için basit ve etkili bir yöntemdir. Döndürerek kaplama düz yüzeyleri malzemelerin ince filmleri ile kaplamak için tercih edilir. Döndürerek kaplama işlemi, uzun yıllar boyunca incelenmiştir ve bu işlemin mekanizmasını açıklamak için birçok model önerilmiştir. Yöntem kısaca, çözeltinin bir damla halinde alttaşın merkezine damlatılması ve ardından alttaşın yüksek hızlarda dönmesinden meydana gelir. Çoğu çalışmalar film kalınlığı ve çeşitli parametreler (çözelti konsantrasyonu, viskozite, buharlaşma oranı ve dönme hızı) arasındaki ilişkiye odaklanmıştır. Polimerler ve çözücüler arasındaki etkileşim (interaksiyon) gibi bazı önemli faktörler buharlaşma esnasında göz ardı edilebilir. Bu çalışmada Si alttaş üzerinde polimer ince film olarak P2VP ve PEG kullanılmıştır. Şekil 2.1 döndürerek kaplamanın şematik gösterimidir.



Şekil 2.1.Döndürerek Kaplama (Spin- Coating) şematik gösterimi. [106]

Avantajları:

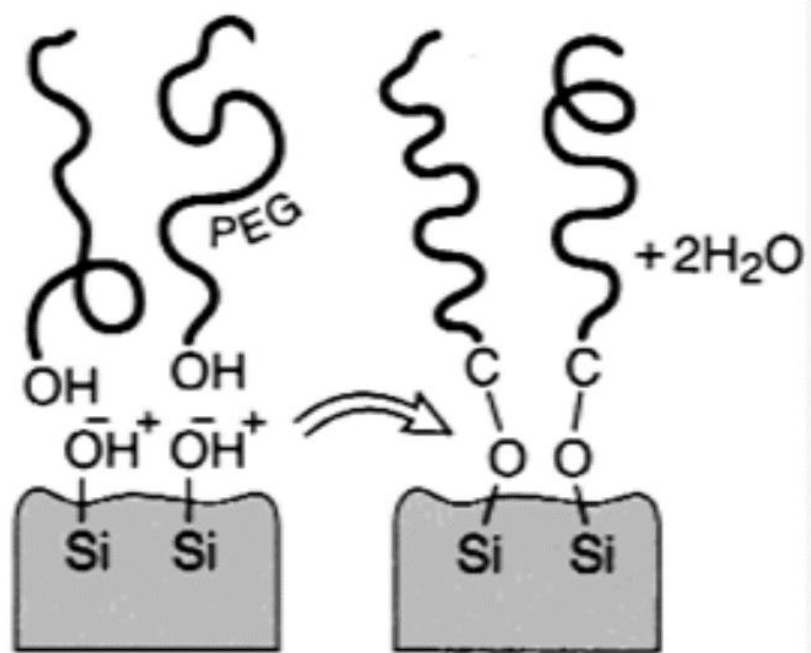
- Film kalınlığı dönme hızı değiştirilerek rahatlıkla değiştirilebilir.
- Film kalınlığı farklı viskozitede çözelti kullanılarak rahatlıkla değiştirilebilir.
- Kaplama kalınlığını kontrol parametrelerini değiştirmek kolaydır.
- Düşük maliyetlidir.
- İşlem çok uzun sürmez.
- Çok kullanıldığı için iyi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

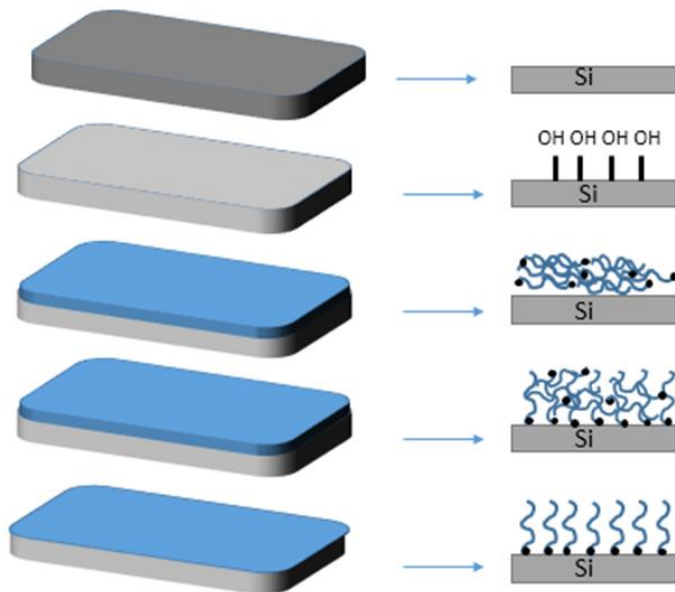
2.3.2. Poli(2-vinil piridin) Fırçalarla Fonsiyonlandırılmış Alttaşların Üretimi

Poli (2-vinil piridin) (P2VP) fırçalarla fonsiyonlandırılmış alttaşların üretimi, uç fonsiyonlu polimerlerin yüzeye kimyasal olarak tutundurulması (grafting to) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle benzer yöntemler mevcuttur; bunlar, polimer fırçaların yerinde polimerizasyonu (grafting from), grafting onto ve grafting-through şeklindedir. Bu çalışmada önceden sentezlenmiş uç fonsiyonlu polimerler kullanılmıştır. Bunun nedeni, bu yöntemde polimer molekül ağırlığının gelişmiş polimerizasyon teknikleri ile hassas bir şekilde kontrol edilebilmesidir. P2VP ile oluşturulan ilk fırçanın kaplanması önceden sentezlenmiş uç fonsiyonlu polimerler kullanılmıştır. P2VP fırçaların yüzeye tutunmasında uç fonsiyonu olarak hidroksil grubu kullanılmıştır. Bu hidroksil grup silisyum alttaş yüzeyi üzerindeki silanol grupları ile bir kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirir. Böylece kovalent bir bağ oluşur. Bu sistem şekil 2.2 de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. PEG fırçaların yüzeye tutunmalarının şematik gösterimi.

Şekil 2.3'te gösterilen P2VP polimer fırçanın hazırlanma basamakları şöyledir: alttaş yüzeyinin temizlenmesi, polimerin yüzeye kaplanması, glove box ortamında ısıtma ve son olarak da yıkamadır. Yüzeye molekül ağırlığı 20.000 g/mol olan P2VP döndürerek kaplama yöntemiyle 3000 rpm'de 30 s süreyle biriktirilmiştir. P2VP çözeltisi %3'lük olarak DMF çözücüsü ile elde edilmiştir. Yüzey kaplama işleminden sonra alttaşlar ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. İşlem argon atmosferinde olan eldivenli kabın içerisindeki ısı plakalarında 180° C'de 5 dk süreyle uygulanmıştır. Isıtma işlemi ardından alttaş yüzeyine kimyasal olarak bağlanmamış polimerlerin yüzeyden uzaklaştırılması için yıkama işlemine geçilmiştir. Yıkama işlemi DMF kullanılarak sonikatör yardımıyla 3'er kez 3 dk süre ile gerçekleşmiş ve yüzey azot gazı ile kurutulmuştur.



Şekil 2.3. PEG fırçaların hazırlanma basamakları.

2.3.3. Sıralı Biriktirme ile Poli(2-vinil piridin) Fırçaların Üzerine Poli (etilen glikol) Fırçalarla Fonsiyonlandırılmış Alttaşların Üretimi

Poli(etilen glikol) (PEG) fırçalar ile fonksiyonlaştırılmış alttaş yüzeylerin üretimi uç fonksiyonlu polimerlerin yüzeye kimyasal olarak tutundurulması (grafting to) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. P2VP fırçaların hazırlanma aşamaları PEG fırçalar ile benzerdir ve Şekil 2.4'de gösterildiği şekildedir. UV-ozon cihazı ile temizlenen yüzey üzerine

çeşitli molekül ağırlıklarda(15000, 22500, 35000 g/mol) PEGler biriktirilmiştir. Bu PEGler klorobenzen içerisinde %2 oranında çözülmüştür. Çözeltiler döndürerek kaplama yöntemi ile 3000 rpm'de 30 s süre ile yüzeye biriktirilmiştir. Kaplamadan sonra yüzeyler ısıtmaya tabi tutulur. Bu işlem 110° C'de 5 dk süre ile argon atmosferinde gerçekleştirilir. Bu işlem ile PEG fırçalar hareketlilik kazanarak hidroksil uç grupları yüzeydeki silanol gruplarını bulacak ve aralarında reaksiyon gerçekleşerek PEGler yüzeye kimyasal olarak tutunacaktır. Isıtmadan sonra yüzeydeki fazla PEGler sonikatör cihazında kloroform içerisinde 3'er kez 3 dk süre ile yıkanmış ve son olarak yüzey azot gazı ile kurutulmuştur.

2.4. Metalik NPlerin Fonksiyonlandırılmış Altaşların Üzerinde Sabitleştirilmesi

2.4.1. Ag (20 nm) Nanopartiküllerin İkili Polimer Fırça Üzerine Sabitleştirilmesi

Elde edilen fonksiyonlandırılmış altaşlar, NPlerin yüzeye sabitleştirilmesi ve böylece hetero yapıların oluşturulmasını sağlamaktadır. Yüzeyler üzerine NP solüsyonlarının bir miktar damlatılması veya altaş yüzeyinin partikül solüsyonu içerisine daldırılmasıyla metalik NPlerin altaşlar üzerine sabitleştirilmesi yapılabilir. Bu çalışmada ikili polimer fırça ile fonksiyonlandırılmış yüzeyler üzerine Ag NP solüsyonu damlatma yoluyla biriktirilmiştir. Petri kabı içerisine yerleştirilen altaşa, yüzeyini eşit şekilde kaplayacak kadar Ag NP solüsyonu damlatılmış ve nemli bir ortam oluşması için etrafına su damlaları eklenmiştir. Üzeri parafilm ile kapatılarak minimum 1 saat olmak üzere farklı sürelerde muamele işlemi gerçekleşir. Altaş yüzeyleri partiküllerle muamele edildikten sonra partiküllerin süspansiyon halinde bulundukları çözücü (su) içerisinde 2 dk sonikasyona tabi tutularak, yüzeye güçlü bir şekilde bağlanmamış NPler ortamdan uzaklaştırılmıştır. Yüzeylerin azot gazı ile kurutulması ile sabitleştirilme işlemi tamamlanmıştır.

Altaş yüzeyleri sitrat ile stabilize edilmiş 20 nm çapında küresel gümüş NPler ile muamele edilmiştir. Standart ve monodispers şekilde bulunmaları nedeniyle, ticari partiküller tercih edilmiştir.

2.4.2. Au (40 nm) Nanopartiküllerin İkili Polimer Fırça Üzerine Sabitleştirilmesi

İkili polimer fırçaların sırayla oluşturulduğu gibi burada metal NPlerin yüzey üzerinde biriktirilmesi de sırayla gerçekleştirilmiştir. İkinci metal NP olan 40 nm Au NP yüzeye sabitleştirilmiştir. Gümüş NPlerin sabitleştirilmesinde olduğu gibi Au NP solüsyonu damlatma yoluyla biriktirilmiştir.

Petri kabı içerisine yerleştirilen alttaşa, yüzeyini eşit şekilde kaplayacak kadar Au NP solüsyonu damlatılmış ve nemli bir ortam oluşması için etrafına su damlaları eklenmiştir. Üzeri parafilm ile kapatılarak minimum 1 saat olmak üzere farklı sürelerde muamele işlemi gerçekleşir. Alttaş yüzeyleri partiküllerle muamele edildikten sonra partiküllerin süspansiyon halinde bulundukları çözücü (su) içerisinde 2 dk sonikasyona tabi tutularak, yüzeye güçlü bir şekilde bağlanmamış NPler ortamdan uzaklaştırılmıştır. Yüzeylerin azot gazı ile kurutulması ile sabitleştirilme işlemi tamamlanmıştır.

2.5. Polimer Fırçalarla Fonksiyonlandırılmış Alttaşların Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar ve Teknikler

Deneyler sonucunda hazırlanan alttaşların yüzeyleri sırasıyla; UV-Ozon, elipsometri, goniometre, atomik kuvvet mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, raman spektroskopisi ve UV-Visible yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

2.5.1.UV- Ozon

UV- Ozon temizleme sistemi, numunelerin yüzeyindeki kontaminasyonu birkaç dakika içinde giderebilmekte ve ultra temiz yüzeyler elde etmeyi sağlamaktadır. Yüksek güçlü UV ışık kaynağı ozon kullanarak, yüzey kirliliklerini uçucu bileşiklere dönüştürülür ve sonra parçalara ayrılırlar. Bu uçucu bileşikler iz bırakmadan yüzeyden uzaklaşırlar. Bu temizleme yöntemi ile numuneye zarar vermeden, atomik açıdan temiz yüzeyler üretilmektedir. Deneylerde temizleme işlemi 15 dakika olarak seçilmiştir. Bu amaçla Bioforce Nanosciences markalı UV-Ozon cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.4. UV- Ozon cihazı.

2.5.2. Elipsometre

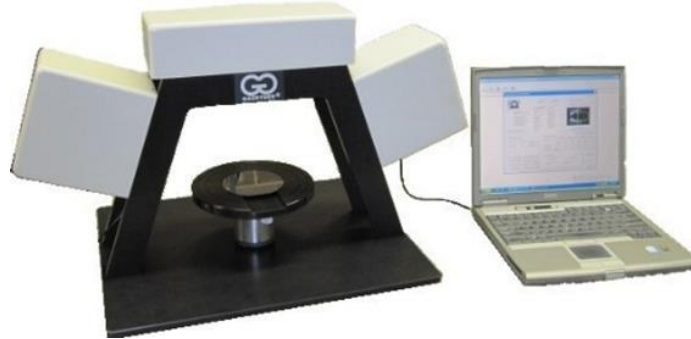
Elipsometre genellikle non-invazif, tahribatsız muayene tekniği sağlamak için, yansıyan ışık dalgaları vasıtası ile numunenin optik özelliklerini belirlemede ve film kalınlığı tayininde kullanılmaktadır. Teknik ölçümler kutuplaşmadaki nispi değişikliklerdir ve bu nedenle mutlak yoğunluk yeterli olduğu sürece ölçüm yapılabilir. Buda elipsometrik ölçümleri çok hassas ve tekrarlanabilir yapmaktadır.[90] Elipsometre çalışma prensibi, eğik gelen doğrusal polarize ışığın yansıdığı zaman yüzey polarizasyon durumunda oluşan değişimin ölçülmesidir.

Elipsometre, p- ve s- polarize ışıkların speküler yansıma yüzeyinden yansıyan yansıma katsayılarının oranını ölçmek için kullanılan optik bir tekniktir, ψ ve Δ elipsometrik parametreler ile ifade edilebilir. Öncelikle numune yüzeyinin kırılma indisi ve kalınlığı olmak üzere iki parametresi ölçülür ve iyi bilinen bir fiziksel modeli aracılığıyla karakterize edilir. Elipsometreler yarıiletkenler, güneş pilleri ve ince film gibi çeşitli uygulamalarda önemli rol oynamaktadır. [108]

Cihaz hakkında genel bilgiler maddelenecek olursa;

- 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 iyonu kullanılmaktadır.
- Bir filmin bir alttaş üzerindeki kırılma oranını (refractive index) $\pm 0,001$ hassasiyetle ölçebilmektedir.
- Lazer geliş açısı 70° 'dir.
- Kalınlık/kırılma oranı bilgisayar yazılımı ile otomatik olarak hesaplanabilmektedir.

Bu çalışmada oluşturulan polimer fırçaların kalınlık ölçümü için Gaertner marka stokes LSE-USB model elipsometre kullanılmıştır.



Şekil 2.5. Elipsometre cihazı

2.5.3. Goniometre

Polimer fırçaların elipsometreye ek olarak bir diğer tayin yöntemi de goniometre ile temas açısı ölçümüdür. Alttaş üzerinde oluşturulan fırçanın varlığı ölçümler ile ispat edilebilmektedir.

Optik gerilim ölçer ya da temas açısı ölçer olarak da bilinen goniometre, yüzey gerilimi, ara yüzey gerilimi ve temas açılarını doğrudan ölçebilen bir cihazdır. Goniometre sıvıların ve katıların karakterizasyonu için kullanılan çok yönlü bir tekniktir. Cihaz, kaplamaların ve diğer yüzey işlemlerinin, çeşitli çözeltilerle oluşturulan temas açılarının etkisinin incelenmesinde yararlı bir araçtır. Yüzey geriliminin, arayüzey geriliminin ve temas açısının ölçümü, esas olarak ıslanabilirlik, yüzey serbest enerjisi, adsorpsiyon, yayılma, temizlik, yüzey heterojenliği ve ara yüzey reolojisi gibi malzemenin özellikleri hakkında bilgi sağlamaktadır. Bu özellikler, teknik sıvılar ve mühendislik yüzeyleri geliştirmede oldukça önemlidir.

Goniometre çalışma prensibi genel olarak şöyledir: Yüzey üzerindeki dengedeki damla ile statik ve dinamik temas açılarının ölçülmesini sağlayan cihaza alttaş dikkatli bir şekilde yerleştirilir. Dahili bir CCD kamera yatay konumdan $3-5^\circ$ ye konumlanır, sıvı damlacığının yüzey üzerinde saniyede 15 karelik bir hızla video dizisi yakalanır. Zamanın fonksiyonu olarak damlacığının temas açısı, hacmi, taban genişliği ve yüksekliği hesaplanır. Optik bir yöntem olarak, goniometre ölçümünün hassasiyeti, yakalanan resmin ve analiz yazılımının kalitesine bağlıdır. Goniometreye entegre edilen yüksek

hızlı kamera iyi bir görüntü kalitesini garanti eder. Yazılım ise damlacık şekillerinin iyi bir analizini mümkün kılar.



Şekil 2.6. Goniometre cihazı.

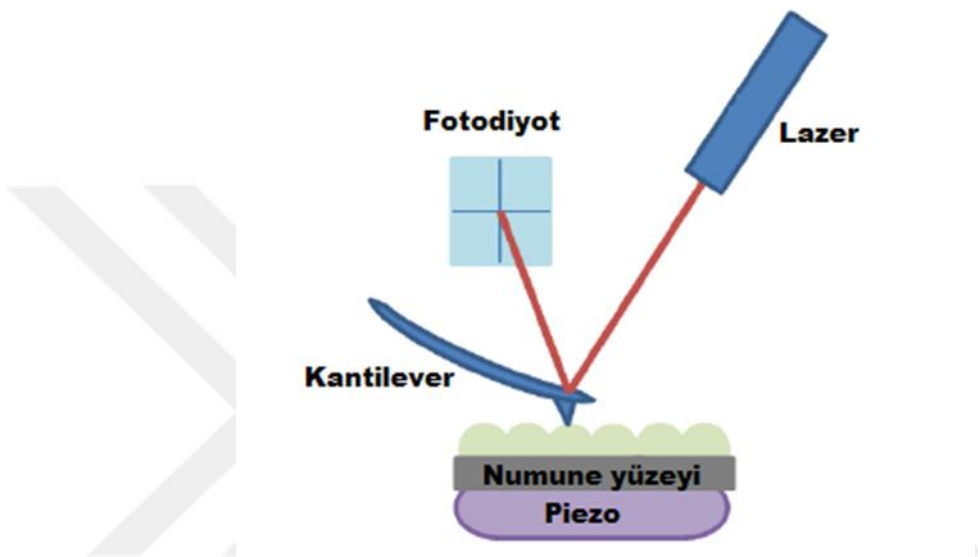
2.5.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobisi, taramalı prob mikroskop teknikleri (SPMs) ailesinin bir parçasıdır. SPMde bir numune prob ile taranır ve prob-numune etkileşimi ölçülür. SPM teknolojisine ilk öncülük eden çalışmalar 1980 lerin başında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer'in çalışmalarıdır. [109] Bu çalışmalar taramalı tünel mikroskopisi (STM) AFM' nin öncüllerini geliştirdi. STM' de numune ve potansiyel uygulamanın yüzeyine yakın veriler bir prob tarafından toplanır. Numunenin topolojisi numune ve prob arasındaki tünel akımının fonksiyonu olarak ölçülür. STM ile atomik özellikler çözülebilir fakat bu elektrik iletken numuneler için sınırlandırılmıştır.

Elektrik iletken numunelerin kısıtlanması AFM' nin buluşunun icadıyla aşılmıştır. [92] AFM' de uç ve numune yüzeyi arasındaki kuvvetler izlenir. Van-der-waals, sürtünme ve manyetik kuvvetler gibi kuvvetler, bir yüzeyin topografik verilerini oluşturmak için yaygın olarak kullanılırlar. [110] AFM şu üç modülden birinde çalışır;

- 1) Sabit Temas (Contact Mode)
- 2) Aralıklı Temas (Tapping Mode)
- 3) Temazsız Temas (Non-Contact Mode) [110]

AFM' nin temel bileşenleri lazer, prob (kantilever), foto-dedektör ve piezo tabakasıdır. (Şekil 2.8) Çalışma sırasında, lazer kantileverden yansıyarak bir foto-dedektöre yansıtılır. Kantileverin sapmasındaki değişiklikler, bölünmüş foto-dedektör üzerinde lazer ışığının değişimini gerçekleştirilir. Piezo aşaması numunenin dikey konumunu değiştirmek için hizmet eder, böylece sabit bir sapma (kuvvet) muhafaza edilir.



Şekil 2.7. Atomik Kuvvet Mikroskobunun blok diyagramı.

Aralıklı temas modunda, dış kuvvetler kantilever tabanına monte edilmiş küçük bir piezo elektrik elemanı tarafından kantilevere uygulanır, böylece rezonans frekansı genellikle 50 ila 300 kHz arasında salınım yapar. Daha sonra, ucu (tip) numunenin yüzeyi ile temas sağlar ve uç periyodik olarak yüzeye çarpar.

Sonuç olarak, kantileverin salınımı genliği namlendirilmiştir. Bu modda geribildirim sistemi salınım sinyalinin sabit genliğini korur. Tipik bir genlik aralığı 10 nm ila 100 nm arasındadır. Düşük ayar nokta genliği uç yüzeye geldiğinde yakındır. Sonuç olarak, kantilever örnek üzerinde kafesleşir ve her bir veri noktasında numunenin dikey konumu yüzeyde bir topografik görüntü oluşturmak için derlenmiştir.

Ölçümlerde Nanomagnetics Instruments firmasının, High Performance AFM (hpAFM) modeli kullanılmıştır. Deney analizlerinde cihazın “Tapping” modu kullanılmıştır.

2.5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Gümüş ve altın ile oluşturulan heterojen yapıların yüksek çözünürlükte görüntülenebilmesi için Zeiss EVO LS 10 markalı SEM (taramalı elektron mikroskobu) kullanılmıştır. LaB6 elektron kaynağına sahip olan taramalı elektron mikroskobu ile çalışmada kullanılan partikül boyutlarının küçük olmasından dolayı görüntüler 50 bin ve 100 bin büyütmede ikincil elektronların oluşturduğu görüntüler ile elde edilmiştir.



Şekil 2.8.SEM (Zeiss EVO LS 10) cihazı.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), bir elektron demeti kullanarak küçük numunelerin görüntülenmesine izin veren bir araçtır. Taramalı Elektron Mikroskobunda elektron demetinin oluşturulması genellikle aşağıdaki şekilde gerçekleştirilir:

- 1) Elektronlar bir uçtan termik olarak (termiyonik emisyon) yada alan emisyonuyla çıkarılır.
- 2) Daha sonra bu elektronlar bir uçtan anoda doğru hızlandırılır.
- 3) Elektron demeti manyetik lensler kullanarak ince bir prob yapmak için odaklanır.

Bir görüntü oluşturmak için, elektron demeti bir dizi tarama veya saptırıcı bobini içinden geçer. Numunenin ışın demeti ile etkileşimine izin verilir ve görüntü elektron demeti ve numune arasında yer alan etkileşimler tarafından oluşturulur.

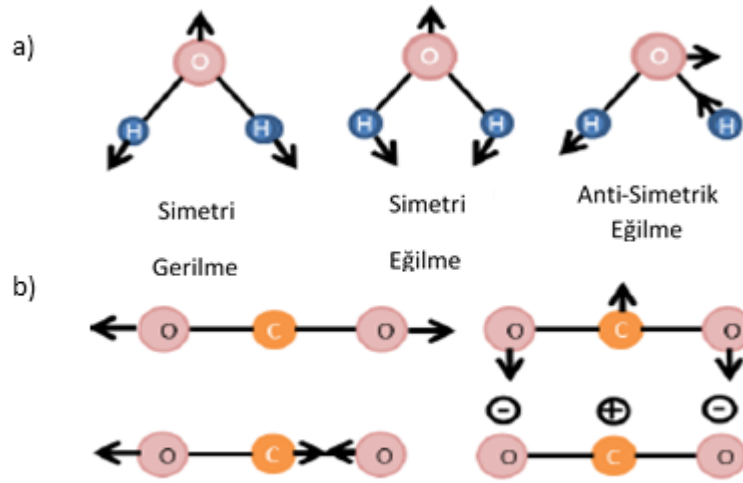
Taramalı elektron mikroskopunda elektronlar ve örnek arasındaki etkileşimler zengin bir bilgi birikimi sağlamaya izin verir. İkincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar, karakteristik X ışınları, auger elektronları ve görünür ışık tarama işlemi sırasında gerçekleşir. Mevcut detektöre bağlı olarak, taramalı elektron mikroskobu numune ile ilgili bilgiler elde etmek mümkündür. Görüntüler genellikle ikincil elektron dedektörü kullanılarak oluşturulur. Bu mikroskopların en büyük avantajı, yüksek ayırım gücüne sahip olmasıdır.

2.5.6. Raman Spektroskopisi

Deney ölçümlerinde, “Witec alpha 300M+” confocal Raman spektrometresi kullanılmış olup, 532 nm dalga boyuna sahip lazer ile 50x büyütme kullanılarak elde edilen yüzey üzerinden Raman haritalamaları yapılmıştır. Heterojen dağılımlı plazmonik nano partiküllerin görüntülenmesi için raportör molekül olarak 100 μM rodamin 6G kullanılmıştır. Rodamin 6G damlacıkları yüzeylere 2 μL olarak damlatılmış ve yaklaşık 2 dk süre ile kuruması beklenmiştir. 40 μm X 40 μm alanda 1360 cm^{-1} Raman bandı referans alınarak haritalama görüntüleri elde edilmiştir. Ayrıca rodamin 6G kaplı yüzeyin ortalama spektralleri bu haritalama görüntülerinin ortalamaları ile elde edilmiştir.

Raman Spektroskopisi, bir sistemdeki moleküllerin titreşim ve dönme modlarını araştırmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem monokromatik ışığın, genellikle lazer, elastik olmayan saçılmasına dayalıdır. Elastik olmayan saçılma bir saçılım işlemidir, gelen fotonun enerjisi kazanılır ya da kaybedilir. Bu yöntem kullanılarak, molekülün yapı ve simetrisi hakkında bilgi elde edilebilir.

Doğrusal olmayan molekül, 3N-6 titreşimlerine sahiptir, burada N atomların sayısıdır. Benzer şekilde, lineer bir molekül simetri dolayısıyla 3N-5 titreşimlere sahiptir. Örneğin, doğrusal olmayan triatomik molekül üç titreşim ve CO_2 ’ye sahip olan su, dört titreşim moduna sahiptir. (Şekil 2.9)



Şekil 2.9. a) H₂O b) CO₂ 'nin vibrasyon modelleri

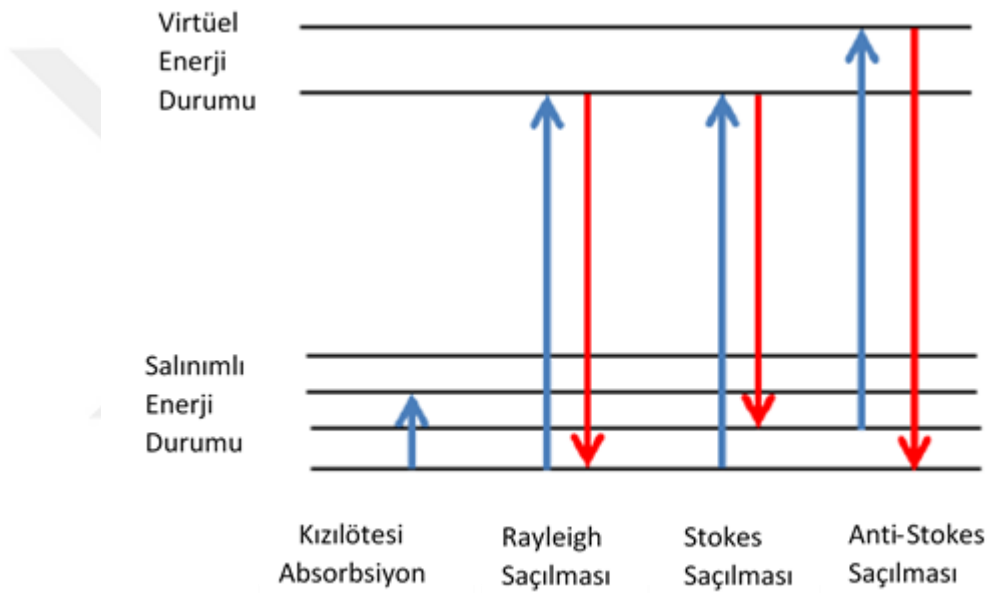
Bir molekülün sahip olduğu her bir titreşim modu özel bir enerji ile ilişkilidir. Klasik olarak, moleküler vibrasyon bir yaya bağlı iki kütle olarak modellenenebilir. Herhangi bir kuvvetin olmaması durumunda, yay denge pozisyonundadır diğer bir değişle bağ uzunluğu. Fakat, kütle denge pozisyonundan çıktığı zaman yaydan bir geri çağırım kuvveti kütleyi orijinal konuma getirmek için harekete geçer. Yayın rijitlik derecesine bağlı olarak (yani bağ uzunluğu) kütlenin konumu şu şekilde tanımlanabilir:

$$V_0 = \frac{1}{2\pi} (K/M)^{1/2} \quad [94]$$

Burada V_0 salınım frekansı, K yay kuvveti sabiti ve M nesnenin ağırlığıdır. Bu denklemden, salınım frekansı ile yay kuvveti sabiti ya da bağ kuvveti doğru orantılı ve atomun kütlesi ile ters orantılı olduğu anlaşılmaktadır.

Raman spektroskopisi numune üzerinden yansıyan bir monokromatik lazer içerir ve spektrofotometre aracılığı ile gönderilen saçılmış ışık toplanır. Burada, raman etkisinin bir sonucu olarak cihazda meydana gelen ışık saçılmıştır. Bir foton, net polarizasyona neden olan bir molekülün elektron bulutu ile etkileşime girdiğinde raman etkisi oluşur. Bu elektrik alanındaki (E) bir molekül deformasyonu olarak açıklanmıştır. Raman spektroskopisinde kullanılan lazer ışığı, elektrik vektörü E ile elektromanyetik dalga salınımlıdır. Sonuç olarak karakteristik bir frekansta V_m molekül vibre edilir. Bu tür salınımlı dipoller fotonları üç farklı durumda yayar, bunlar Rayleigh saçılması, Stokes ve anti- Stokes şeklinde adlandırılır. (Şekil 2.11)

Rayleigh saçılması, ışık salınımı sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi numune ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve aynı enerjiye sahip bir foton yayar ($V = V_0$). (Şekil 2.10.a) Zemin salınım halindeyken molekül bir fotonu absorbe eder. Foton enerjisi molekülü salınım durumuna getirir ve saçılan ışık düşük enerjiye sahiptir buda ($V = V_0 - \Delta V$) frekansta bir Stokes bandı oluşturur. (Şekil 2.10.b) Bir molekül bir fotonu salınımlı uyarılma durumunda absorbe eder. Aşırı enerji ile ilgili salınım modu saçılan ışık ile açığa çıkar, buda Anti - Stokes bandında oluşur. ($V = V_0 + \Delta V$) (Şekil 2.10.c)



Şekil 2.10. Raman absorpsiyonlarının enerji seviyesi diyagramı.a) Rayleigh saçılması, b) Stokes saçılması, c) Anti - Stokes saçılması.

SERS, Fleischmann ve arkadaşları tarafından 1974 yılında keşfedilmiş, elektrokimyasal olarak pürüzlendirilmiş bir gümüş elektrot üzerine adsorbe edilen piridine ait çok büyük Raman sinyallerinin bulunduğunu gözlemlenmiştir. SERS'in alttaşın yüzey plazmonuna ve gelen dalga boyuna oldukça bağımlı olduğu bilinmektedir. Bir yüzey plazmonu, iyi bir iletken ve dielektrik ara yüzeyi boyunca yayılmış bir elektron dalgasıdır. Temel olarak, Raman'ın avantajları ve uygulamaları SERS için geçerlidir. Bununla birlikte, bazı uygulamalar SERS'e benzersiz şekilde bağlıdır. Diğer spektroskopik tekniklerle karşılaştırıldığında, Raman spektroskopisi karmaşık matrislerde kimyasal tanımlama için uygun hale getiren büyük avantajlara sahiptir. Spektral olarak, Raman saçılması ve

IR absorpsiyonu, titreşim bilgisini saptamak için çok yaygındır. Uygulamalarına bakıldığında, IR'ın bazı dezavantajları Raman'a avantaj sağlayarak, iki tekniği birbirine tamamlar hale getirir. Raman tahribatsız bir yöntemdir ve numunelerin hazırlanmasına gerek yoktur.

En çok kullanılan SERS yüzeyleri metal NPlerdir. Bunlar çeşitli yöntemlerle üretilir, örneğin; yaş kimyasal sentez, elektrokimyasal indirgeme, fotokimyasal ve termal ayrışma. NPlerin plazmonik özellikleri boyutları, şekilleri ve ligandları kullanılarak kolayca ayarlanabilir. Farklı SERS uygulamalarında çeşitli ebat ve şekiller (örneğin çubuklar, üçgen ve küresel) kullanılmıştır. Örneğin, metal NPler SERS kullanarak hücre içi ortamı (örneğin tek hücreliler) araştırmak için kullanılmıştır, çünkü bunlar 3 boyutta nanoölçekli olabilirler. Bununla birlikte, hem dağınık hem de biriken NPlerden türetilen büyük artırmanın kontrolü zordur ve bu kolloidlerin rastgele konumlandırılmasından dolayı yeniden üretmek, SERS ölçümlerinin zayıflığına neden olur. Ek olarak, agregasyonu azaltmak için NPleri kaplayan ligandlar, analitin SERS aktif yüzeyine adsorpsiyonunu engelleyebilir ve SERS'i azaltabilir. SERS ölçümünün tekrarlanabilirliğini artırmak için metal NP'ler çeşitli yöntemleri kullanarak katı bir destek üzerinde hareketsiz hale getirilir, böylece sıralı düzlemsel SERS yüzeyleri oluşturulabilir.

2.5.7. UV – Görünür Spektroskopisi

Cam numuneler kullanılarak yapılan deneylerin tayininde Şekil 2.12'de görülen Perkin Elmer-HP9 1QA markalı cihaz kullanılmıştır.

UV-visible spektrofotometresi bir numune tarafından emilen ve dağılan ışığı ölçmek için kullanılan bir tekniktir. En basit biçiminde, bir ışık kaynağı ile bir foto-detektör arasına bir örnek yerleştirilir ve ışık demetinin numuneden geçmeden önce ve sonraki yoğunluğu ölçülür.

NPler boyut, şekil, konsantrasyon ve NPlerin yüzeyine yakın kırılma indisi açısından hassas olan optik özelliklere sahiptir. UV görünür spektroskopisi, bu özelliklerin tanımlanması, karakterizasyonu ve bu malzemelerin incelenmesinde kullanılır. Bazı metal NPler, Au ve Ag NP gibi, belirli ışık dalga boylarıyla ve bu malzemelerin plazmonik alanlarda benzersiz optik özellikleri ile güçlü bir etkileşim kurarlar.

Bu tez çalışmasında dalga boyu 200-1100 nm arasında gözlemlenmiştir. Döteryum ve tungsten lambalar, morötesi, görünür ve kızılötesi yakın manyetik alan spektrumunda aydınlatma sağlamak için kullanılır. Spektrum tipik olarak 1 mL'lik bir numune dispersiyonundan toplanır.



Şekil 2.11.UV-Visible Spektrofotometresi.

3. BÖLÜM

BULGULAR

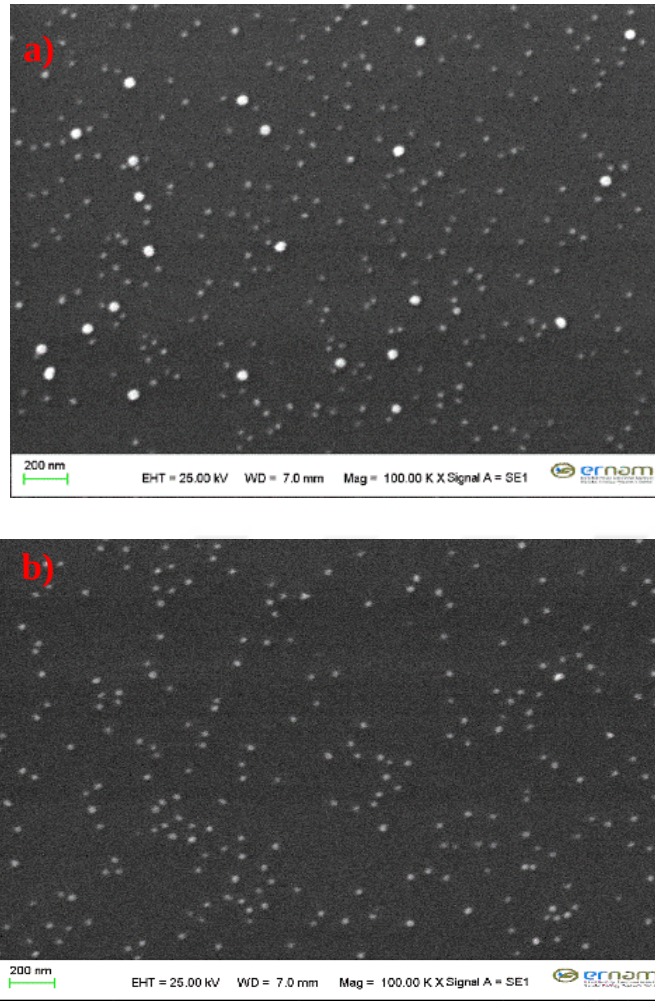
3.1. P2VP ile İlgili Deneysel Çalışmalar

3.1.1. Elipsometre ve Goniometre Analizleri

P2VP çözeltisi tüm deneyler için 20,5 kg/mol molekül ağırlıkta kullanılmıştır. P2VP ince filmlerin kaplanması 3000 rpm'de döndürerek kaplama yöntemiyle (spin-coating) gerçekleştirilmiştir. Isıtma işlemi 180° C'de argon ortamında 5 dk süre ile gerçekleştirilmiştir. Yüzeyler DMF (Dimetilformamid) çözücüsü içerisinde 3'er dk 3 kez sonikatör yardımı ile yıkanmıştır. DMF ile hazırlanmış olan %3 P2VP çözeltisi ile fonksiyonlandırılmış alttaşın yüzey kalınlığı elipsometri ile ve su temas açısı da goniometre ile ölçülmüştür. 20,5 kg/mol molekül ağırlıktaki P2VP fırça kaplı yüzeyin su temas açısı ortalama bir değer olarak 62.59° hesaplanmıştır. Yine bu kaplanan yüzeyin kalınlığı ortalama bir değer olarak 6 nm olarak karakterize edilmiştir.

3.1.2. SEM ve EDX Analizleri

Referans deneyi olarak hazırlanan yalnız P2VP ile kaplanmış alttaş üzerine sırası ile Ag ve Au NPLerin sabitleştirilmesi ile heterojen plazmonik yapıların üretilmesi deneyi sonucu çeşitli bulgular elde edilmiştir. Bilindiği üzere P2VP kullanılarak her iki metal NP de yüzey üzerinde sabitleştirilebilir. P2VP için ısıtma işlemi 180°C'de 5 dakika olarak glove box ortamında uygulanmıştır. İki adet numune kullanarak, birinci numune yüzeyine, 1'er saat, 20nm Ag ve 40nm Au NPLer, ikinci numune yüzeyine ise sadece 20 nm Ag NP biriktirilmiştir. Eklenen her iki NP de sonikasyon cihazında saf su kullanılarak 1 kez 2 dk süre ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur. Elde edilen yüzey SEM cihazı ile yapısal olarak karakterize edilmiştir. Şekil 3.1'de P2VP ile fonksiyonlaştırılmış yüzeylerin SEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 3.1. P2VP fırçaları üzerine a) 20 nm Ag NP ve 40 nm Au NP, b) 20 nm Ag NP eklenmiş yüzeylerin SEM görüntüleri.

Bu iki numunenin EDX analizleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir. P2VP fırça üzerindeki birim alana düşen NPlerin ortalama sayısı da Tablo 3.2’de ifade edilmiştir.

Tablo 3.1. P2VP üzerine a) 20 nm Ag ve 40 nm Au, b) 20 nm Ag NP eklenmiş yüzeylerin EDX analizleri.

	% Ag	%Au
20,5 kg/mol P2VP (a)	38	61
20,5 kg/mol P2VP (b)	39	60

Tablo 3.2. P2VP fırça üzerindeki birim alana düşen NPLerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2).

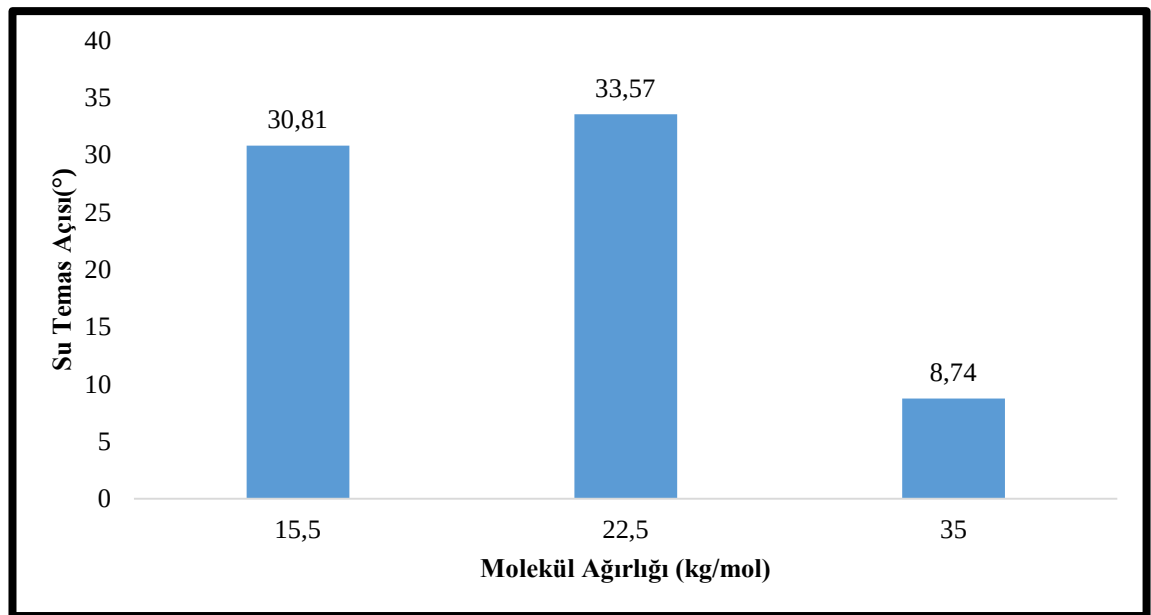
	20nm Ag NPLerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)	40nm Au NPLerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)
20,5 kg/mol P2VP (a)	47	8
20,5 kg/mol P2VP (b)	52	-

3.2. P2VP üzerine PEG ile İlgili Deneysel Çalışmalar

3.2.1. Elipsometre ve Goniometre Analizleri

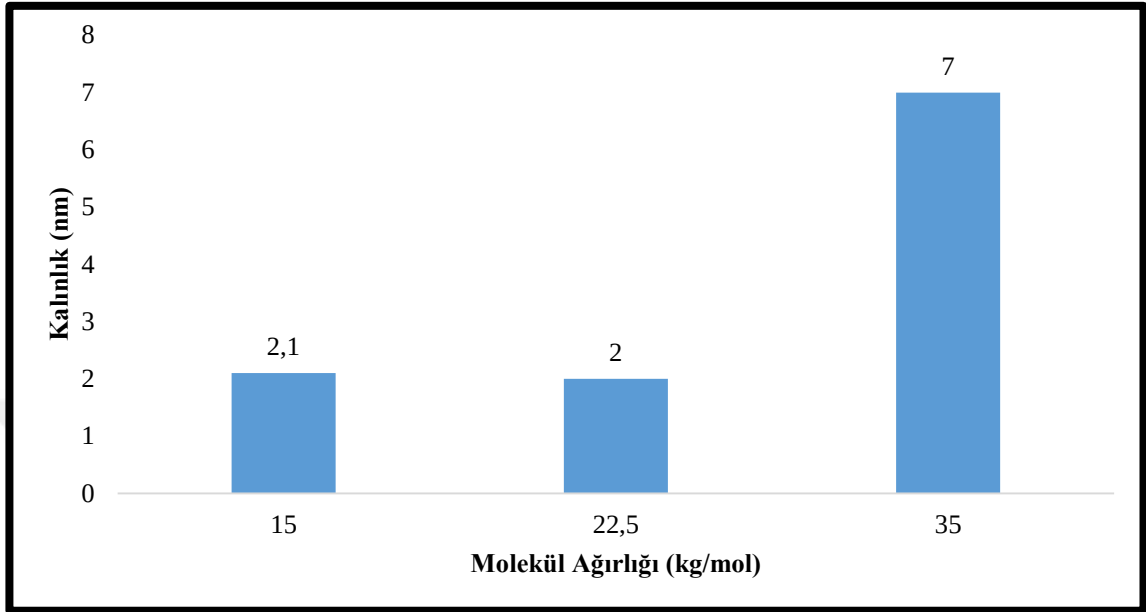
PEG çözeltisi ağırlıkça % 2 olarak hazırlanmış ve çözücü olarak klorobenzen kullanılmıştır. PEG çözelti döndürerek kaplama yöntemi ile 3000 rpm’de 30 s süre ile yüzeye biriktirilmiştir. Kaplamadan sonra yüzey ısıtmaya tabi tutulur. Bu işlem 110°C ’de 5 dk süre ile glove box ortamında gerçekleştirilir. Isıtmadan sonra yüzeydeki fazla PEGler sonikatör cihazında kloroform içerisinde 3’er kez 3 dk süre ile yıkanmış ve son olarak yüzey azot gazı ile kurutulmuştur.

Döndürerek kaplama ile elde edilen PEG fırça ile kaplanmış yüzeylerin elipsometre ile kalınlıkları ölçülmüş ve goniometre ile de su temas açıları belirlenmiştir. Farklı molekül ağırlığındaki PEG fırça kaplı yüzeylerin su temas açıları Şekil 3.2’de gösterilmiştir



Şekil 3.2. Farklı molekül ağırlıklarda PEG fırçaların su temas açısı.

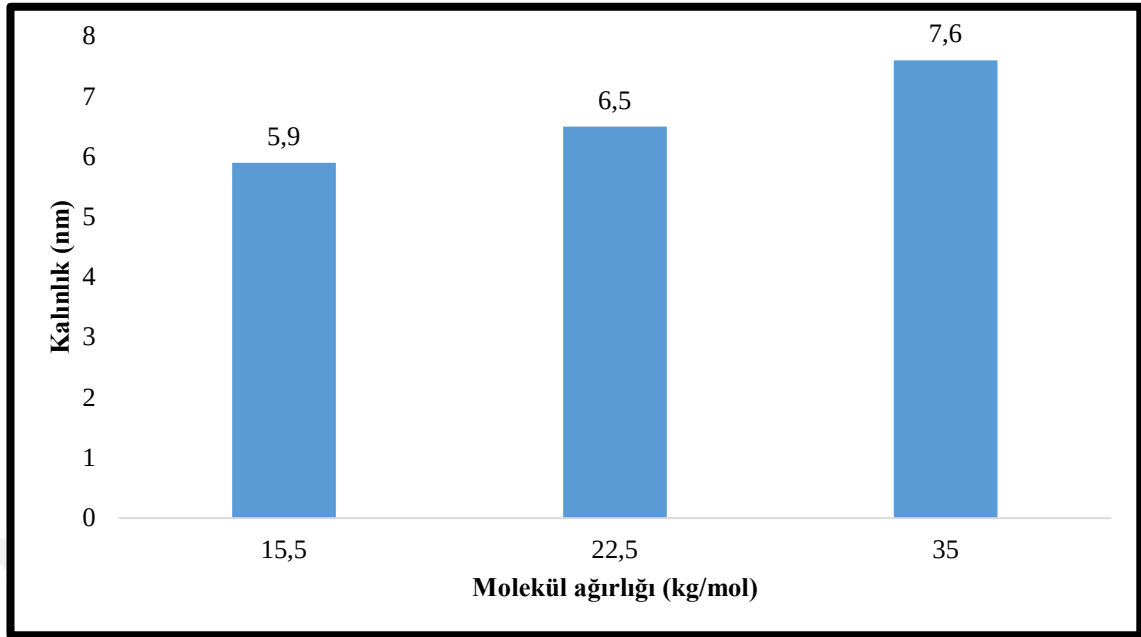
Yine farklı molekül ağırlığındaki PEG fırça kaplı yüzeylerin elipsometre ile kalınlıklarının ölçümü sonucunda Şekil 3.3’de gösterilen değerlere ulaşılmıştır.



Şekil 3.3.Farklı molekül ağırlığındaki PEG fırçaların kalınlıkları(nm).

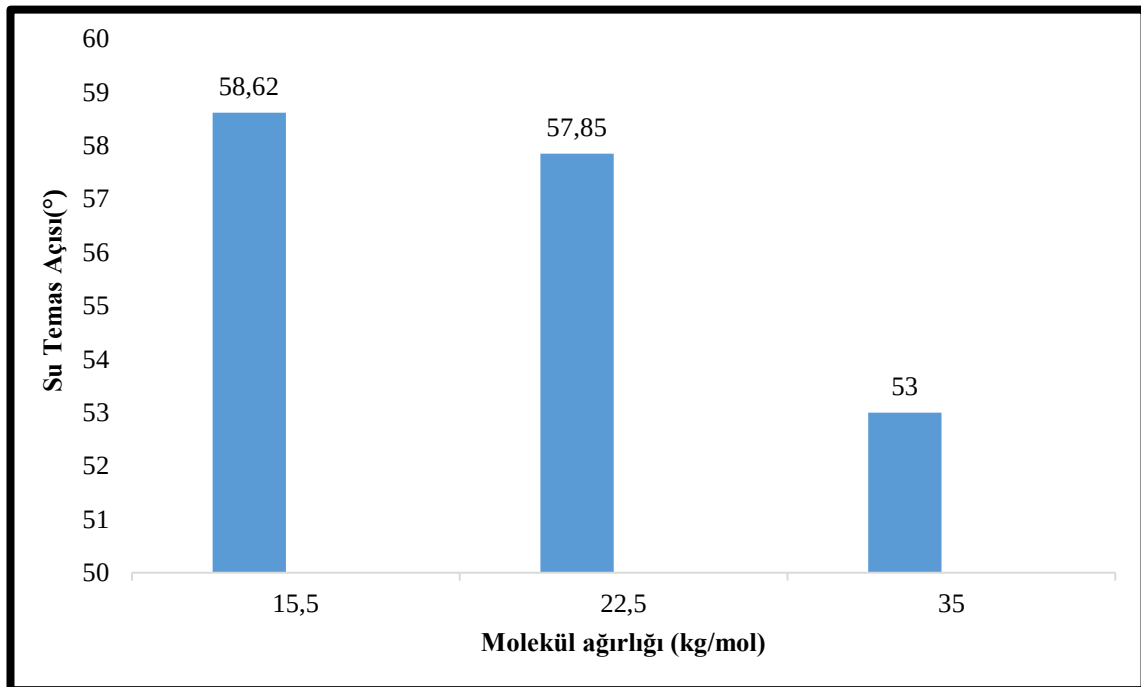
Bu tez çalışmasının amacı olan P2VP ince film kaplama üzerine PEG ince filmleri kaplanması 3000 rpm’de döndürerek kaplama yöntemiyle (spin-coating) gerçekleştirilmiştir. Kaplama işleminin ardından oluşturulan ikili fırça kaplı alttaş argon (glove box) ortamında bir ısı plakası üzerinde ısıtmaya tabii tutulmuştur. PEG için ısıtma işlemi 110° C’de 5 dakika olarak uygulanmıştır. Isıtma işlemi esnasında polimer fırçanın uçlarında bulunan hidroksil grubu ile silisyum yüzeyi üzerinde bulunan silanol grupları arasında kondensasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir.

Isıtma işleminin ardından yüzeye bağlanmayan polimer fırçaların ortamdan uzaklaştırılması için alttaş yıkama işlemine tabii tutulmuştur. Yıkama işlemi 3’er dakika ve 3 kez olacak şekilde kloroform ile gerçekleştirilir. Elde edilen ikili fırça kaplı alttaş yüzeyi azot gazı ile kurutulur. Böylece istenilen şekilde fonksiyonlandırılmış alttaş elde edilmiş olur. İkili fırça kaplanmış alttaşların kalınlık ölçümleri Şekil 3.4’de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. P2VP üzerine farklı molekül ağırlıktaki PEG fırçaların kaplanması sonucu elde edilen kalınlıklar (nm).

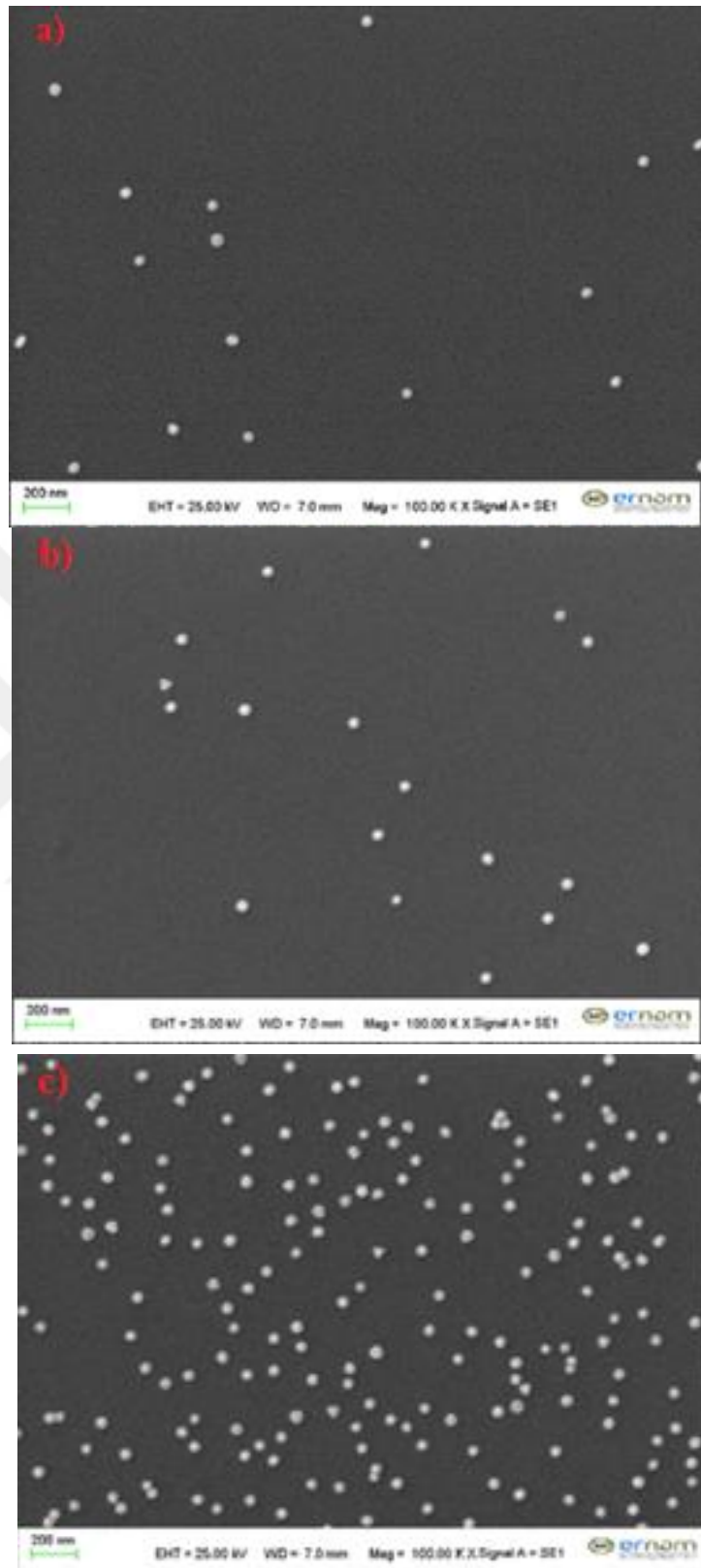
Yine P2VP üzerine farklı molekül ağırlıktaki PEG fırçaların kaplanması sonucu elde edilen fonksiyonlandırılmış alttaşların goniyometre ile su temas açıları ölçümü yapılmış ve Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. P2VP üzerine farklı molekül ağırlıktaki PEG fırçaların kaplanmasının su temas açısına (°)etkisi.

3.2.2. SEM, EDX ve AFM Analizleri

Bu tez çalışmasının amacı olan P2VP ince film kaplama üzerine PEG ince filmlerin kaplanması ile elde edilen ikili fırça üzerine sırası ile Ag ve Au NPerin biriktirilmesi ile heterojen plazmonik yapıların üretilmesi deneyi sonucu çeşitli analizler yapılmıştır. Kontrol deneyi olarak farklı molekül ağırlıktaki PEG fırçaların yüzeyine 20 nm Ag ve 40 nm Au NPlar biriktirilmiştir. SEM görüntüleri Şekil 3.6.da ve PEG fırça üzerindeki birim alana düşen NPlerin ortalama sayısı ise ve Tablo 3.3.de gösterilmektedir. Tüm deneylerde molekül ağırlığı P2VP için 20,5 kg/mol'dür. P2VP için ısıtma işlemi 180°C'de ve PEG için ısıtma işlemi 110°C'da 5 dakika olarak glove box ortamında uygulanmıştır. 20nm Ag ve 40nm Au NPlar 1'er saat olmak üzere eklenmiştir. Eklenen her iki NPde sonikasyon cihazında saf su kullanılarak 1 kez 2 dk süre ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.

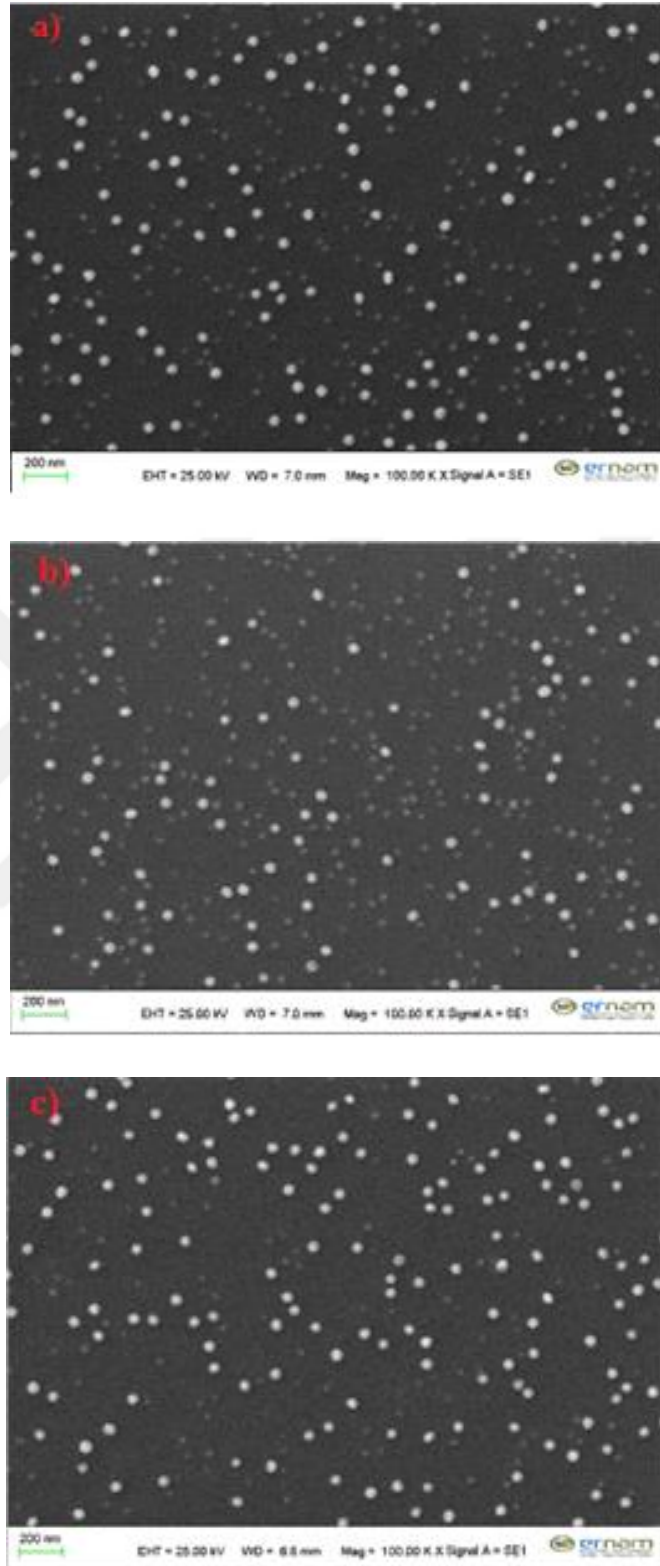


Şekil 3.6. 20 nm Ag ve 40 nm Au NPler eklenmiş farklı molekül ağırlıktaki PEG fırçaların SEM görüntüleri. a) PEG 15,5 kg/mol, b) PEG 22,5 kg/mol, c) PEG 35 kg/mol.

Tablo 3.3. PEG fırça üzerindeki birim alana düşen NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2).

	20nm Ag NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)	40nm Au NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)
15,5 kg/mol PEG	-	4
22,5 kg/mol PEG	-	5
35 kg/mol PEG	-	29

Kontrol deneyi ardından P2VP fırça kaplanmış yüzey üzerine PEG fırça kaplanması ile elde edilen ikili fırça üzerine yine 1'er saat olmak üzere sırası ile 20 nm Ag ve 40 nm Au NPleri biriktirilmiştir. Her iki partikül de sonikasyon cihazında saf su kullanılarak 1 kez 2 dk süre ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur. Şekil 3.7.de ikili fırça üzerine sabitleştirilen NPlerin SEM görüntüleri, Tablo 3.4.te EDX analizleri ve Tablo 3.5.te ise ve ikili fırça üzerindeki birim alana düşen NPlerin ortalama sayısı gösterilmektedir. İkili fırça üzerindeki birim alana düşen NPlerin ortalama sayısı farklı bölgelerden alınmış SEM görüntülerinden partiküllerin sayılması ile elde edilmiştir.



Şekil 3.7. P2VP fırça kaplanmış yüzey üzerine PEG fırça kaplanması ile elde edilen ikili fırçaların 20 nm Ag ve 40 nm Au NPLer eklenmesi sonrası SEM görüntüleri a) 20,5 kg/mol P2VP + 15,5 kg/mol PEG, b) 20,5 kg/mol P2VP + 22,5 kg/mol PEG, c) 20,5 kg/mol P2VP + 35 kg/mol PEG.

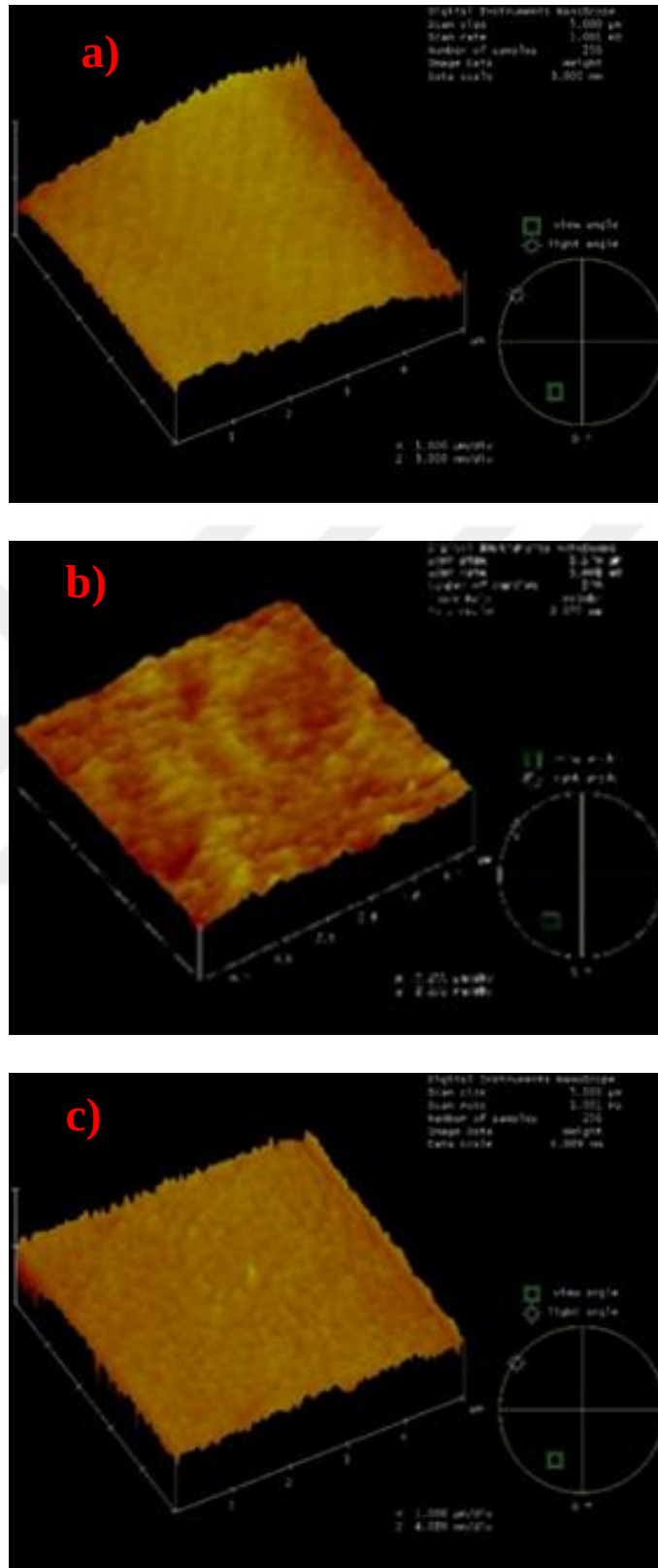
Tablo 3.4.İkili fırçaların EDX analizleri

	% Ag	%Au
20,5 kg/mol P2VP + 15,5 kg/mol PEG	36	63
20,5 kg/mol P2VP + 22,5 kg/mol PEG	36	63
20,5 kg/mol P2VP + 35 kg/mol PEG	39	60

Tablo 3.5. İkili fırça üzerindeki birim alana düşen NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2).

	20nm Ag NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)	40nm Au NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)
20,5 kg/mol P2VP + 15,5 kg/mol PEG	44	25
20,5 kg/mol P2VP + 22,5 kg/mol PEG	56	15
20,5 kg/mol P2VP + 35 kg/mol PEG	27	23

Kontrol deneyi olarak elde edilen 20,5 kg/mol molekül ağırlığındaki P2VP fırça ile kaplanmış olan yüzey, yine kontrol deneyi olarak elde edilen 15,5 K molekül ağırlığındaki PEG kaplanmış yüzey ve tez çalışmasının amacı olan P2VP kaplanmış yüzey üzerine PEG kaplanmış yüzeylerin AFM görüntüleri Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Bu yüzeylerin pürüzlülük değerleri de Tablo 3.6.da sunulmuştur.



Şekil 3.8. a) P2VP fırça kaplanmış yüzey, b) PEG fırça kaplanmış yüzey, c) P2VP + PEG kaplanmış yüzey.

Tablo 3.6. a) P2VP fırça kaplanmış, b) PEG fırça kaplanmış, c) P2VP + PEG kaplanmış yüzeylerin pürüzlülük (nm) değerleri.

Kaplanan Yüzey	Pürüzlülük (nm)
a) P2VP	0.24
b) PEG	0.1
c) P2VP + PEG	0.18

3.3. İkili Fırça Üzerine Sırasıyla Ag ve Au Biriktirilmesi Deneyleri

3.3.1. PEG Molekül Ağırlığı ve Isıtma Sıcaklığı Belirlenmesi Deneyleri

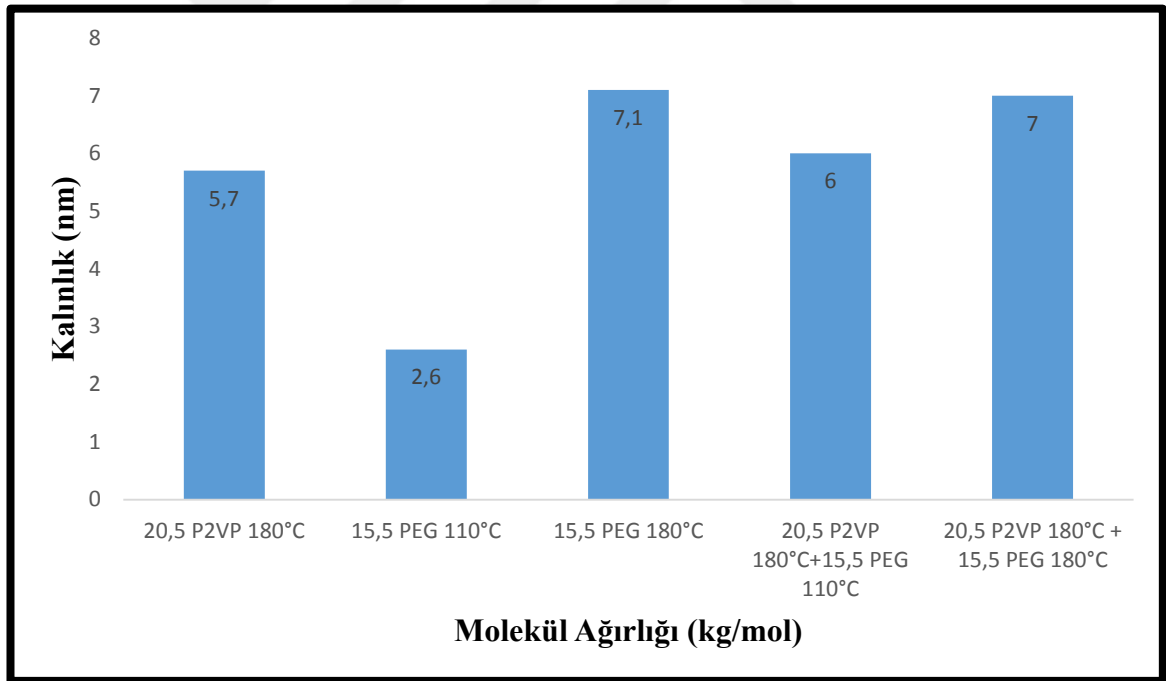
Tez çalışmasının amacı olan heterojen plazmonik yapıların üretilmesi deneyinde, P2VP için sabit molekül ağırlığı olan 20,5 kg/mol kullanılmasına karşın, PEG için farklı molekül ağırlıkları (15,5kg/mol, 22,5 kg/mol, 35 kg/mol) kullanılarak deney tekrarlanmıştır. Üç farklı PEG molekül ağırlığında tez çalışmasının amacı olan deney yapılmış ve elde edilen SEM analizi sonucu, görüntülerin birkaç farklı bölgesinden alınan 1 X 1 μm ' lik alanlar içerisinde kalan partiküllerin sayılması ile Ag ve Au NPlerin ortalama sayısına ulaşılmıştır. PEG 35 kg/mol düşük Ag değerinden dolayı seçime katılmamıştır. PEG 15,5 kg/mol ve PEG 22,5 kg/mol molekül ağırlıkları kullanılarak yapılan deney sonucu ortalama NPlerin sayısı Tablo 3.7.de gösterilmiştir.

Tablo 3.7. PEG 15,5 kg/mol ve PEG 22,5 kg/mol molekül ağırlıkları kullanılarak yapılan deney sonucu ortalama NPlerin sayısı

	20nm Ag NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)	40nm Au NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)
20,5 kg/mol P2VP + 15,5 kg/mol PEG	44 $\pm$ 10	25 $\pm$ 0
20,5 kg/mol P2VP + 22,5 kg/mol PEG	56 $\pm$ 14	15 $\pm$ 7

Tablo 3.7.den anlaşılaçağı üzere PEG 15,5 kg/mol kullanılan deneyde PEG 22,5 kg/mol ya göre daha fazla sayıda 40 nm Au NP bağlanmıştır. Plazmonik yapıların çoğalması daha fazla Ag ve Au çiftinin varlığı ile gerçekleşeceği için daha sonraki deneylerde PEG molekül ağırlığı 15,5 kg/mol olarak belirlenmiştir.

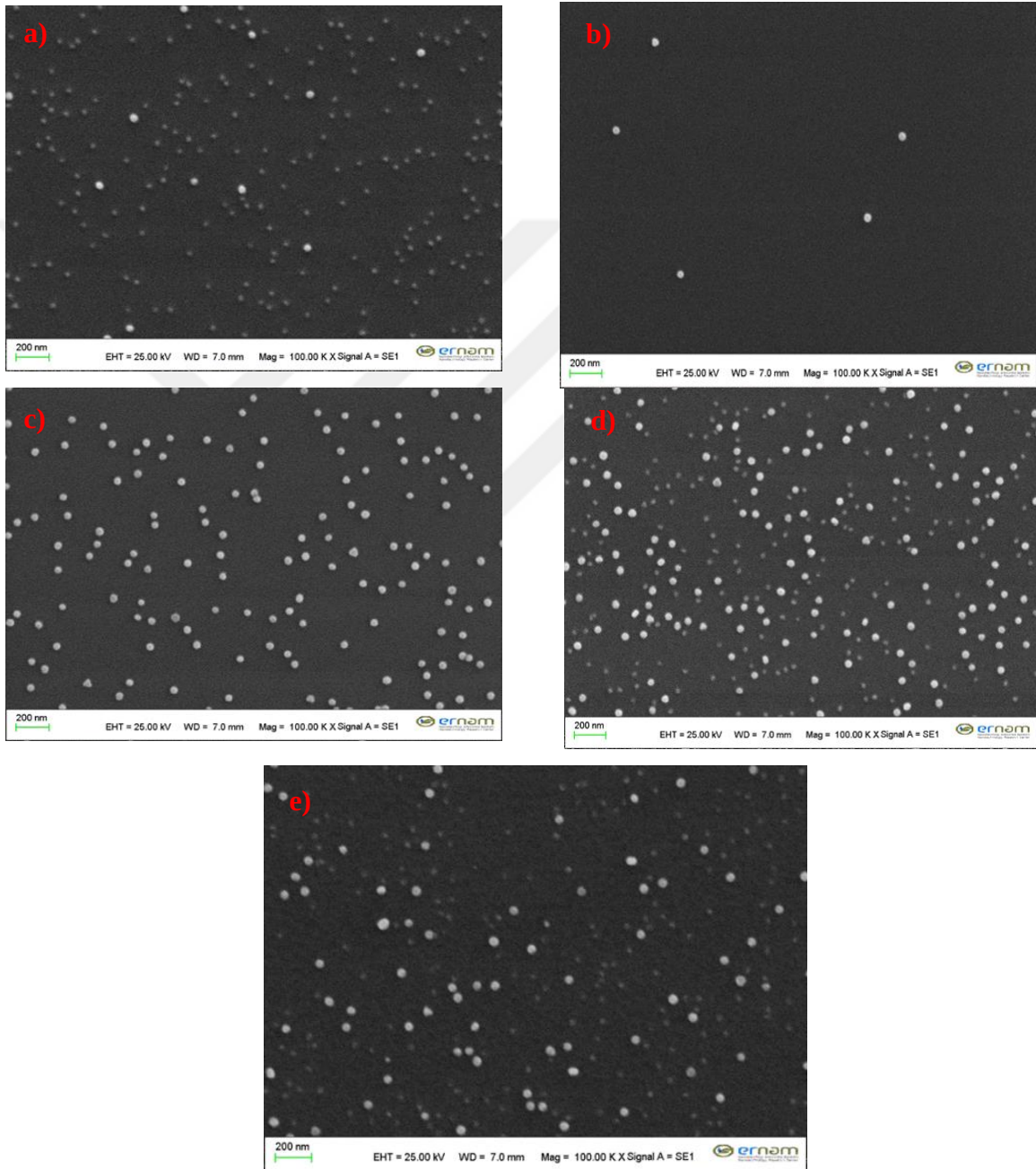
PEG için en uygun molekül ağırlığının belirlenmesinden sonra ısıtma sıcaklığı belirlenmesi deneyleri çalışılmıştır. Bunun için 110° C ve 180° C’de deneyler yapılmış ve uygun ısıtma sıcaklığı belirlenmiştir. Deney kontrol numuneleri ile birlikte yapılmıştır. P2VP üzerine PEG ile kaplanmış ikili fırçaların yanı sıra, söz konusu polimerlerin kontrolü olması amaçlı ayrı ayrı fırça olarak kaplanmış alttaşlar da deneye dâhil edilmiştir. Bunun için 20,5 kg/mol P2VP 180° C’ de, 15,5 kg/mol PEG’ in 110° C ve 180 ° C’de ısıtıldığı ve 20,5 kg/mol P2VP üzerine 15,5 kg/mol PEG 110° C ve ayrıca 20,5 kg/mol P2VP üzerine 15,5 kg/mol PEG 180° ‘C ısıtılan 5 numuneden oluşan deney gerçekleştirilmiştir. Deney başlangıcında alttaşların temizlenmesi ve yüzeylerin reaktifliğini artırmak amacı ile numuneler UV-ozon içerisinde 15 dk süreyle bekletilmiştir. Ardından döndürerek kaplama ile (spin coating) polimerler kaplanmış, yıkama ve son olarak kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Numunelerin fırça kalınlıkları elipsometre ile ölçülmüş ve kalınlıklar Şekil 3.9’da sergilenmiştir.



Şekil 3.9.PEG ısıtma sıcaklığı belirlenmesi deneyi kalınlık ölçümü(nm).

Elde edilen tekli fırça ve ikili fırçalı alttaşların yüzeyine damlatma yoluyla 20 nm Ag (1 saat) ve 40 nm Au (1 saat) NPler biriktirilmiştir. Numunelerin SEM görüntüleri Şekil 3.10’da gösterilmektedir. SEM görüntülerinden yararlanılarak birim alana düşen NPler sayılmış ve ortalama değere ulaşılmıştır. Tablo 3.8.de birim alana düşen NPlerin ortalama değerleri verilmiştir. Tablo 3.9.da söz konusu numunelerin EDX analizleri,

Şekil 3.11’de ise numunelerin su temas açısı ($^{\circ}$) ölçümü gösterilmiştir. Deney sonucunda 20,5 kg/mol P2VP 180°C + 15,5 kg/mol PEG 180°C ve 20,5 kg/mol P2VP 180°C + 15,5 kg/mol PEG 180°C numuneleri karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde PEG’e 110°C’de ısı uygulandığında 180°C’ye göre daha fazla sayıda Au NP bağlandığı tespit edilmiştir. Bu yüzden PEG için ısıtma sıcaklığı 110°C olarak tayin edilmiştir.



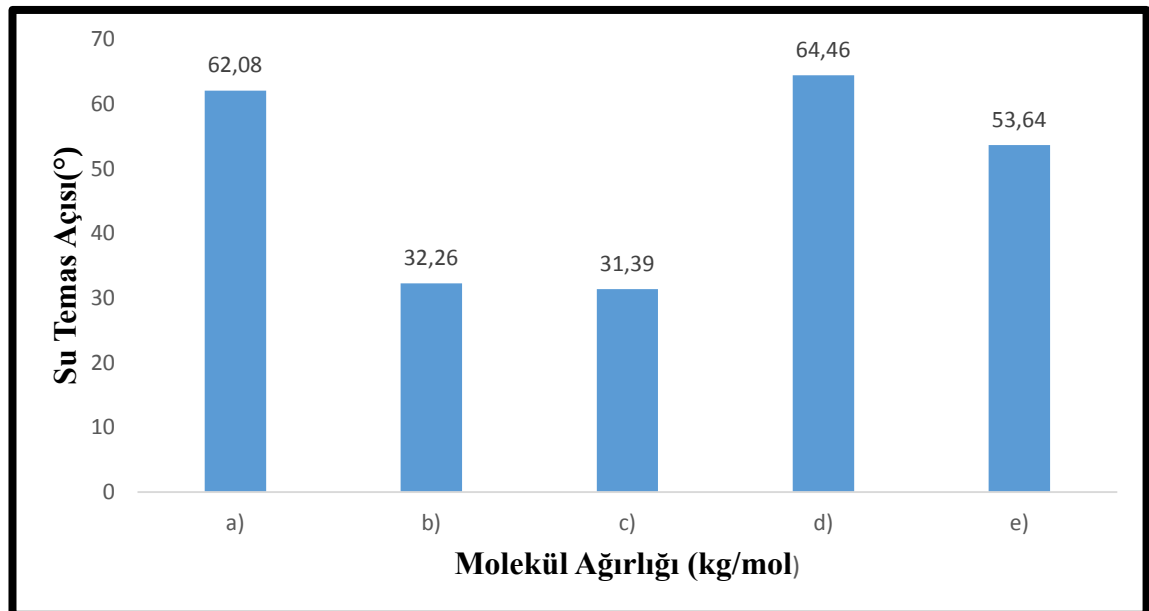
Şekil 3.10. PEG ısıtma sıcaklığının belirlenmesi deneyi SEM görüntüleri (Yüzeylere 20 nm Ag ve 40 nm Au biriktirilmiştir), a) 20,5 kg/mol P2VP 180°C, b) 15,5 kg/mol PEG 110°C, c) 15,5 kg/mol PEG 180°C, d) 20,5 kg/mol P2VP 180°C + 15,5 kg/mol PEG 110°C, e) 20,5 kg/mol P2VP 180°C + 15,5 kg/mol PEG 180°C.

Tablo 3.8. PEG ısıtma sıcaklığı belirlenmesi deneyi sonucu ortalama NPlerin sayısı.

	20nm Ag NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)	40nm Au NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)
a) 20,5 kg/mol P2VP 180°C	31	4
b) 15,5 kg/mol PEG 110°C	-	2
c) 15,5 kg/mol PEG 180°C	-	24
d) 20,5 kg/mol P2VP 180°C + 15,5 kg/mol PEG 110°C	32	29
e) 20,5 kg/mol P2VP 180°C + 15,5 kg/mol PEG 180°C	27	8

Tablo 3.9. PEG ısıtma sıcaklığı belirlenmesi deneyi EDX analizleri.

	% Ag	% Au
a) 20,5 kg/mol P2VP 180°C	12.26	9.36
b) 15,5 kg/mol PEG 110°C	11.82	8.69
c) 15,5 kg/mol PEG 180°C	12.04	12.05
d) 20,5 kg/mol P2VP 180°C + 15,5 kg/mol PEG 110°C	16.67	11.53
e) 20,5 kg/mol P2VP 180°C + 15,5 kg/mol PEG 180°C	12.94	8.83



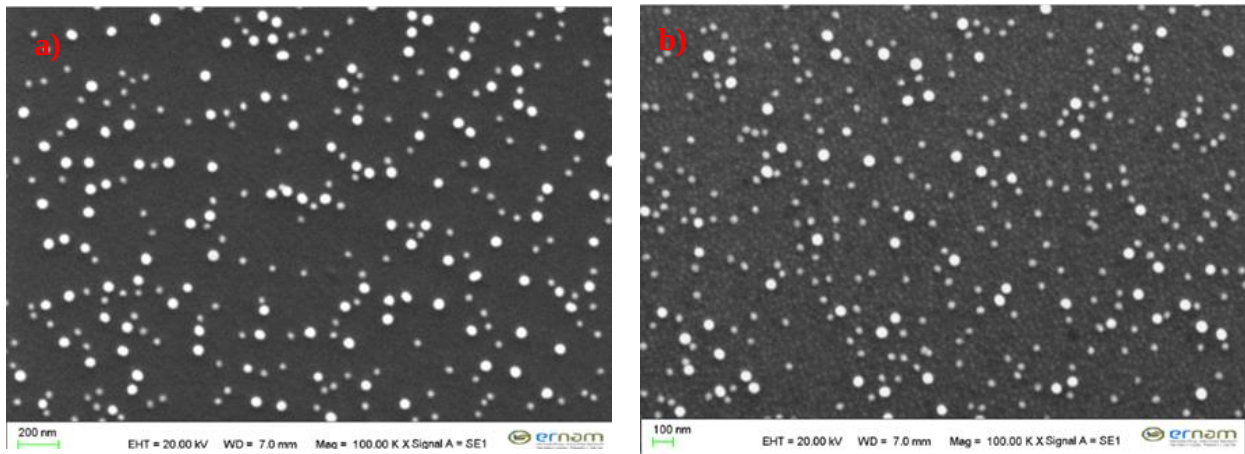
Şekil 3.11. PEG ısıtma sıcaklığı belirlenmesi deneyi numunelerin su temas açısı (°) sonucu.

3.3.2. İkili Fırçaların Aşılama Sıra Değişim Deneyi

%3 20,5 kg/mol P2VP üzerine %2 15,5 kg/mol PEG sırası ile uygulanan ikili fırçanın aşılama sırasının değiştirilmesi ile oluşan etkinin belirlenmesi için deney gerçekleştirilmiştir. Deney için iki numune hazırlanmıştır. İlk numune önceki deneylerde kullanıldığı şekilde 20,5 kg/mol P2VP + 15,5 kg/mol PEG şeklinde, ikinci numune ise tersi olarak 15,5kg/mol PEG + 20,5 kg/mol P2VP olarak uygulanmıştır. Elde edilen fırçaların kalınlıkları elipsometre ile ölçülmüş ve Tablo 3.10.da gösterilmiştir. Bahsedilen şekilde hazırlanan fırçaların üzerine 1'er saat Ag 20 nm ve Au 40 nm NPler biriktirilmiştir. Yıkayıp kurutularak hazır hale gelen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 3.11.de sergilenmiştir. Yine bu görüntülerden sayılan birim alana düşen NPlerin ortalama değerleri Tablo 3.12.de gösterilmiştir.

Tablo 3.10.İkili fırçaların aşılama sırası değişim deneyi numune kalınlıkları (nm).

	Kalınlık
20,5 kg/mol P2VP	7,3
20,5 kg/mol P2VP +15,5 kg/mol PEG	7
15,5 kg/mol PEG	2,9
15,5 kg/mol PEG + 20,5 kg/mol P2VP	4,8



Şekil 3.12.İkili fırçaların aşılama sıra değişim deneyi numunelerin SEM görüntüleri.

a) 20,5 kg/mol P2VP + 15,5 kg/mol PEG, b) 15,5 kg/mol PEG + 20,5 kg/mol P2VP

Tablo 3.11.İkili fırçaların aşılama sıra değişim deneyi numunelerinin birim alanına düşen NPlerin ortalama değerleri.

	20nm Ag NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)	40nm Au NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)
20,5 kg/mol P2VP +15,5 kg/mol PEG	29	23
15,5 kg/mol PEG + 20,5 kg/mol P2VP	43	12

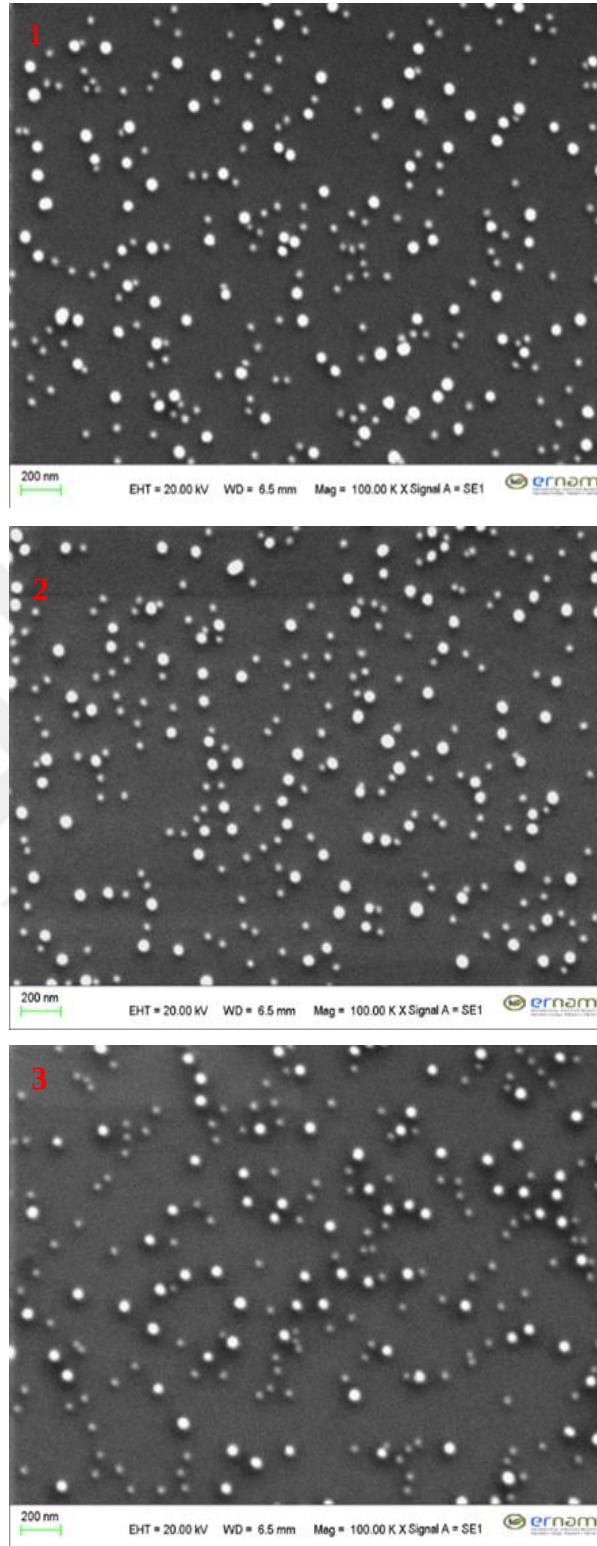
Sonuç olarak iki numune karşılaştırıldığında, 20 nm Ag NP sayılarında belirgin bir değişim olmadığı ve 40 nm Au NP için P2VP üzerine PEG fırça uygulamasında daha fazla birikme olduğu gözlenmiştir. Burada daha fazla olan 40 nm Au NP daha çok sayıda heterojen plazmonik yapı oluşumunu sağlayacaktır.

3.3.3.Ag Nanopartiküllerin Farklı Sürelerde Biriktirilmesi Deneyi

Daha önceki deneylerde NPlerin biriktirilme süreleri 1'er saat olarak uygulanmıştır. Biriktirme sürelerinin artırılmasının NPlerin artmasını sağlaması ve dolayısıyla plazmonik yapılarında artması beklentisi ile bir deney gerçekleştirilmiştir. %3 20,5 kg/mol P2VP üzerine %2 15,5 kg/mol PEG kaplanmıştır (spin coating). Deneyde biriktirilen Au 40 nm NP süresi 1 saat olarak sabit kullanılırken, Ag 20 nm NP biriktirme süresi 1 kez 1 saat (1.numune), 3 kez 1 saat (2.numune) ve 5 kez 1 saat (3.numune) olarak değiştirilmiştir. Elde edilen 3 numune için fırça kalınlıkları P2VP kaplanması sonrası 6,9 nm ve P2VP üzerine PEG kaplanması sonrası 6,6 nm olarak ölçülmüştür. Tablo 3.13.de 3 numune için birim alana düşen NPlerin ortalama değerleri verilmiştir. Yine bu 3 numunenin SEM görüntüleri Şekil 3.12.de sergilenmiştir.

Tablo 3.12. NPlerin farklı sürelerde biriktirilmesi deneyi ortalama NPlerin sayısı.

	20nm Ag NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)	40nm Au NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)
1 x 20 nm Ag + 1x 40 nm Au	18	26
3 x 20 nm Ag + 1x 40 nm Au	24	27
5 x 20 nm Ag + 1x 40 nm Au	27	24

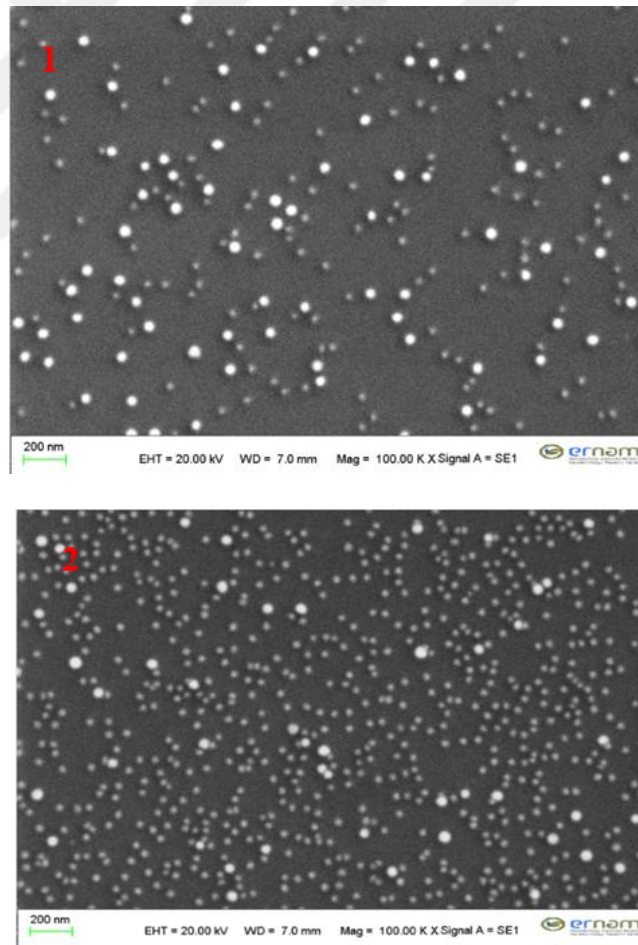


Şekil 3.13. NPlerin farklı sürelerde biriktirilmesi deneyi SEM görüntüleri.1) 1 x 20 nm Ag + 1x 40 nm Au, 2) 3 x 20 nm Ag + 1x 40 nm Au, 3) 5 x 20 nm Ag + 1x 40 nm Au

Deney sonucunda sayımların değerlendirilmesi neticesinde yüzeyde biriken Ag NP lerin sayısında nispeten bir artış gözlenmiştir.

3.3.4. Ag NPlerin Biriktirilme Süresinin Etkilerinin İncelenmesi Deneyi

NPlerin farklı sürelerde biriktirilmesi etkisinin incelenmesi deneyinde ise 1 saat ve 24 saat süreli eklenen 20 nm Ag NPler karşılaştırılmıştır. 2 numune olarak hazırlanan ikili farca üzerine 1.numune için 1 saat, 2.numune için 24 saat 20 nm Ag NP biriktirilmiştir. Daha sonra iki numunenin yüzeyine 40 nm Au NP 1 saat biriktirilmiştir. P2VP fırça kalınlığı 6,8 nm olarak ölçülmüş, P2VP üzerine PEG ikili fırça kalınlığı ise 6,5 nm olarak belirlenmiştir. Deney sonucunda elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.14.te gösterilmektedir. SEM görüntülerinden yapılan partikül sayımları sonucu Tablo 3.13. oluşturulmuştur.

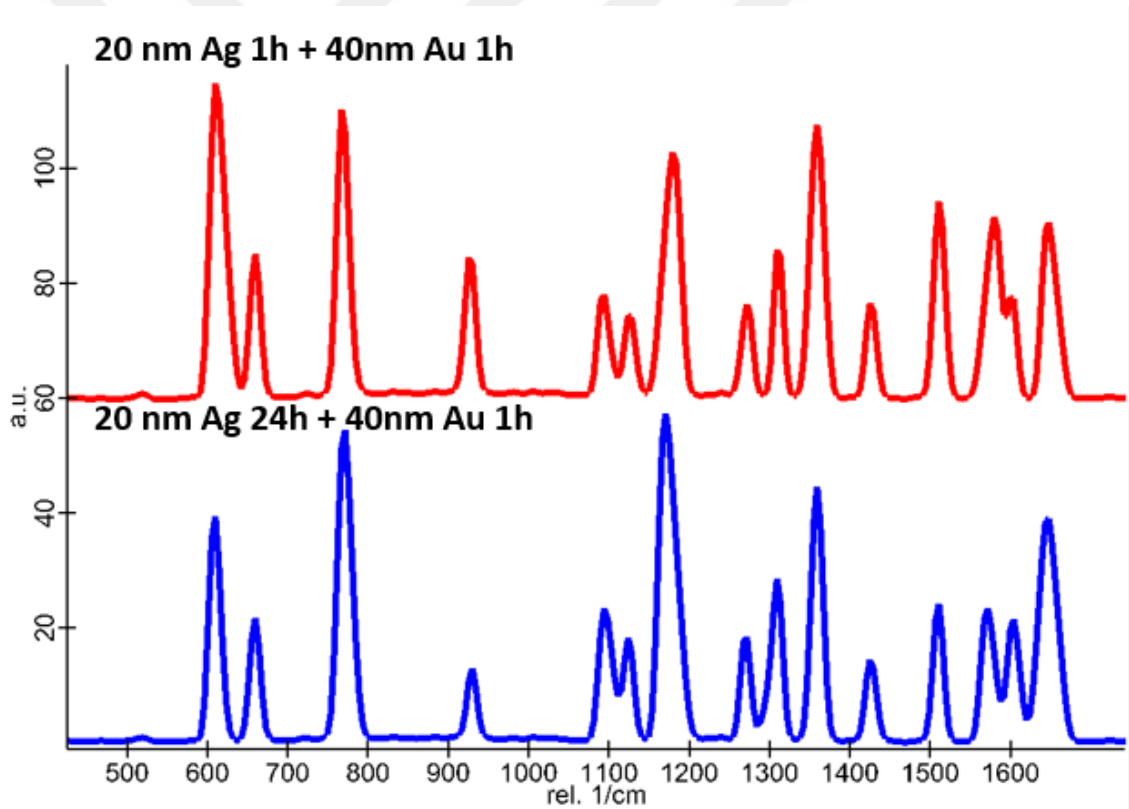


Şekil 3.14. Ag NPlerin biriktirilme süresinin etkilerinin incelenmesi için 1) 20 nm Ag 1 saat+ 40 nm Au, 2) 20 nm Ag 24 saat + 40 nm Au biriktirilmesi deneyi SEM görüntüleri.

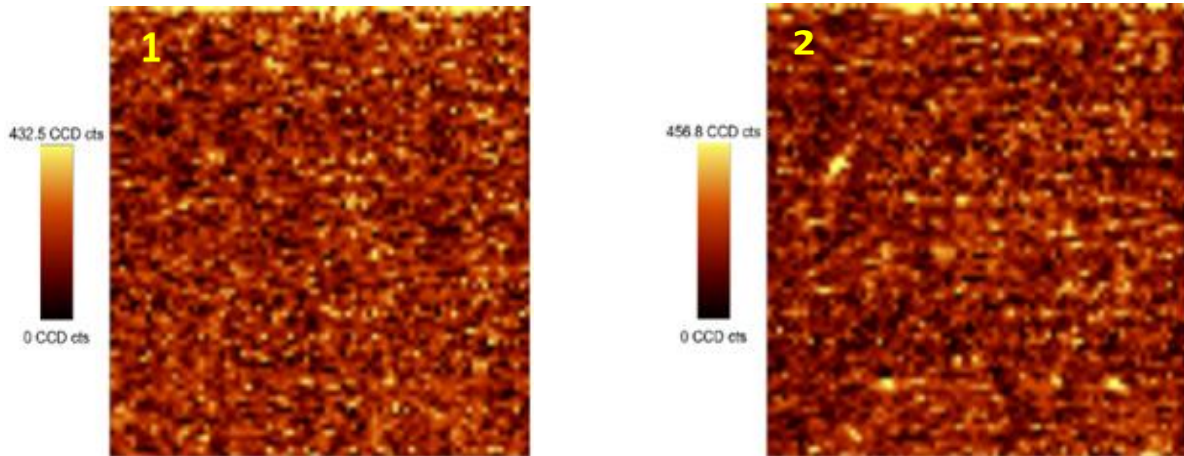
Tablo 3.13. 40nm Ag 1 saat (1) ve 24 saat (2) biriktirilmesi deneyi ortalama Nplerin sayısı.

	20nm Ag Nplerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)	40nm Au Nplerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)
1.Numune	23	17
2.Numune	96	6

Elde edilen bu iki numunenin SERS sonuçları Witec Alpha M+ konfokal Raman spektroskopisi ile elde edilmiştir. SERS sonuçları Şekil 3.15’de ve Raman haritalaması Şekil 3.16’da gösterilmektedir.



Şekil 3.15. P2VP üzerine PEG ikili fırça üzerine sırası ile 1 saat ve 24 saat 20 nm Ag NP ve 1 er saat 40 nm Au NP biriktirilmiş 2 numunenin SERS sonuçları. Kırmızı: 1 saat 20 nm Ag NP biriktirilmiş numuneyi, Mavi: 24 saat 20 nm Ag NP biriktirilmiş numuneyi belirtmektedir.



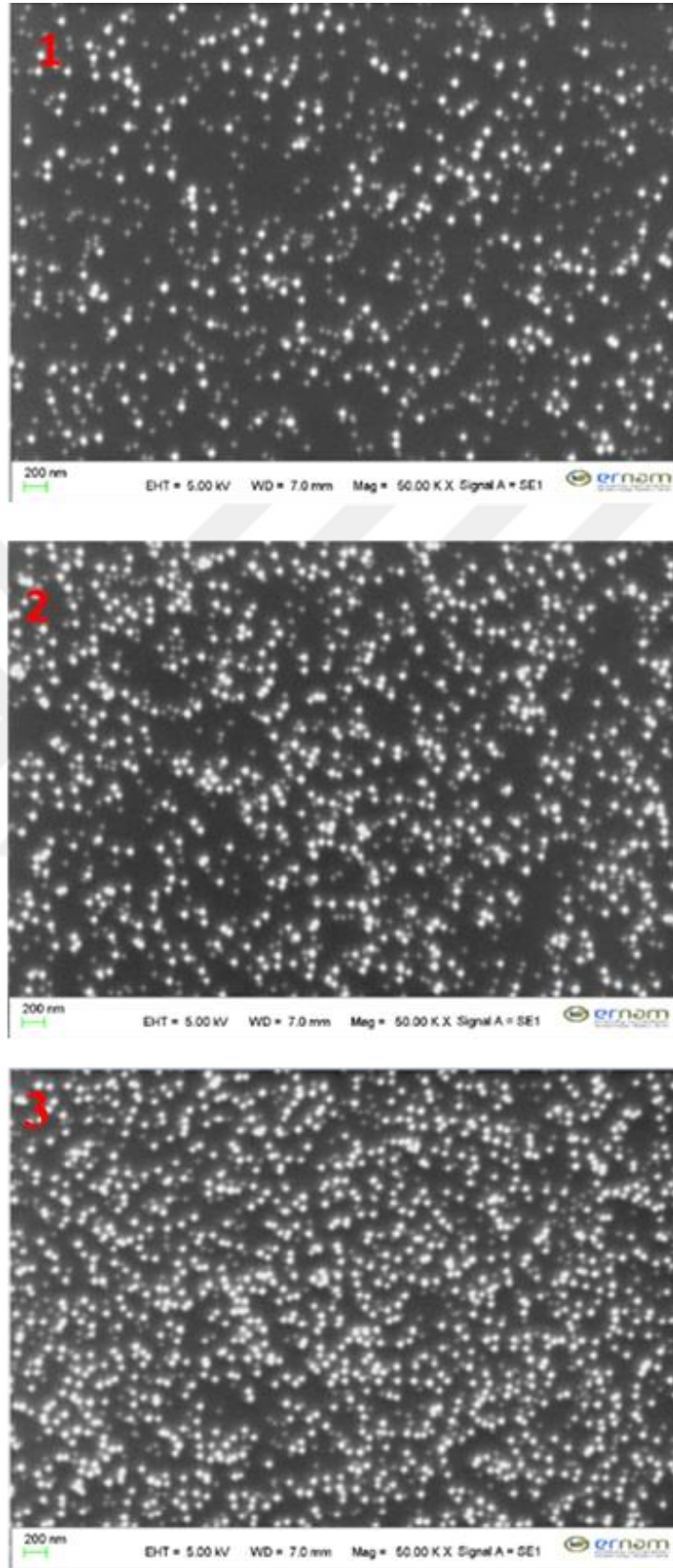
Şekil 3.16.1) P2VP üzerine PEG ikili fırça üzerine 1) 1 saat 20 nm Ag NP biriktirilmiş, 2) 24 saat 20 nm Ag NP biriktirilmiş numunelerden elde edilen raman haritalaması.

3.3.5. Farklı Sürelerde Plazmonik Etkinin Karşılaştırılması Deneyi

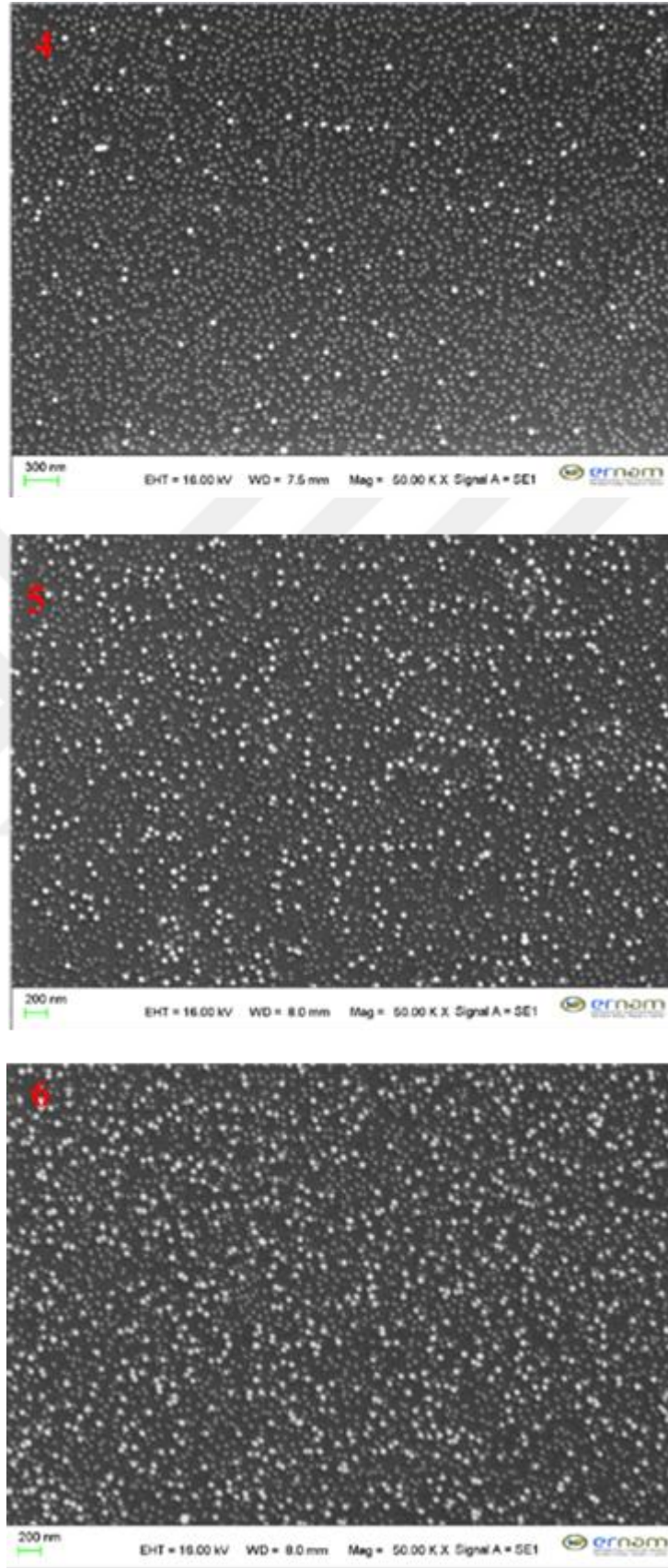
Bu deney için öncelikle 20,5 kg/mol P2VP ince film kaplama üzerine 15,5 kg/mol PEG ince filmi kaplanarak ikili fırça elde edilmiştir. Elipsometre ile yapılan ölçüm sonucunda yalnız P2VP kaplanan yüzey kalınlığı 6,8 nm iken P2VP üzerine PEG kaplama kalınlığı 6,1 nm olarak ölçülmüştür. Daha sonra Tablo 3.14.te belirtildiği sürelerde 20 nm Ag ve 40 nm Au NPlar yüzeye biriktirilmiştir. 20 nm Ag NP için 1 saat ve 24 saat çalışırken, 40 nm Au NP için 1,3 ve 5 saat çalışılmıştır. Elde edilen altı numunenin SEM görüntüleri Şekil 3.17.de gösterilmiştir. Şekil 3.18.de yüzeye bağlanan NPlerin homojenliği Raman haritalaması ile gözlemlenmiştir. Ayrıca SERS sonuçları ise Şekil 3.19.da sergilenmiştir.

Tablo 3.14. Farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi numuneleri.

	20 nm Ag NP	40 nm Au NP
1.Numune	1 saat	1 saat
2.Numune	1 saat	3 saat
3.Numune	1 saat	5 saat
4.Numune	24 saat	1 saat
5.Numune	24 saat	3 saat
6.Numune	24 saat	5 saat



Şekil 3.17. Farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi SEM görüntüleri, 1) 20 nm Ag 1h + 40 nm Au 1h, 2) 20 nm Ag 1h + 40 nm Au 3h, 3) 20 nm Ag 1h + 40 nm Au 5h.

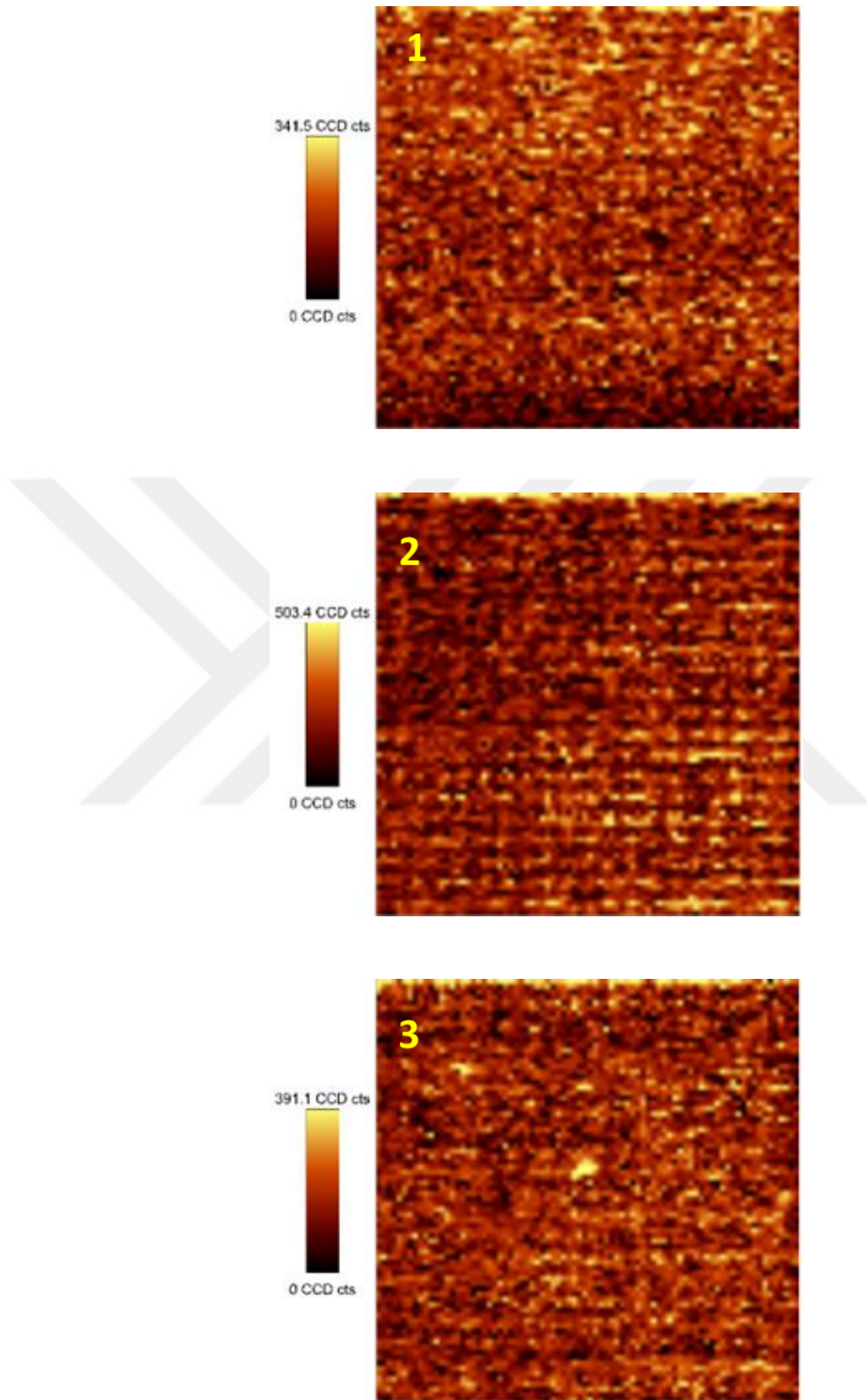


Şekil 3.18. Farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi SEM görüntüleri, 4) 20 nm Ag 24 h + 40 nm Au 1h, 5) 20 nm Ag 24 h + 40 nm Au 3 h, 6) 20 nm Ag 24 h + 40 nm Au 5h.

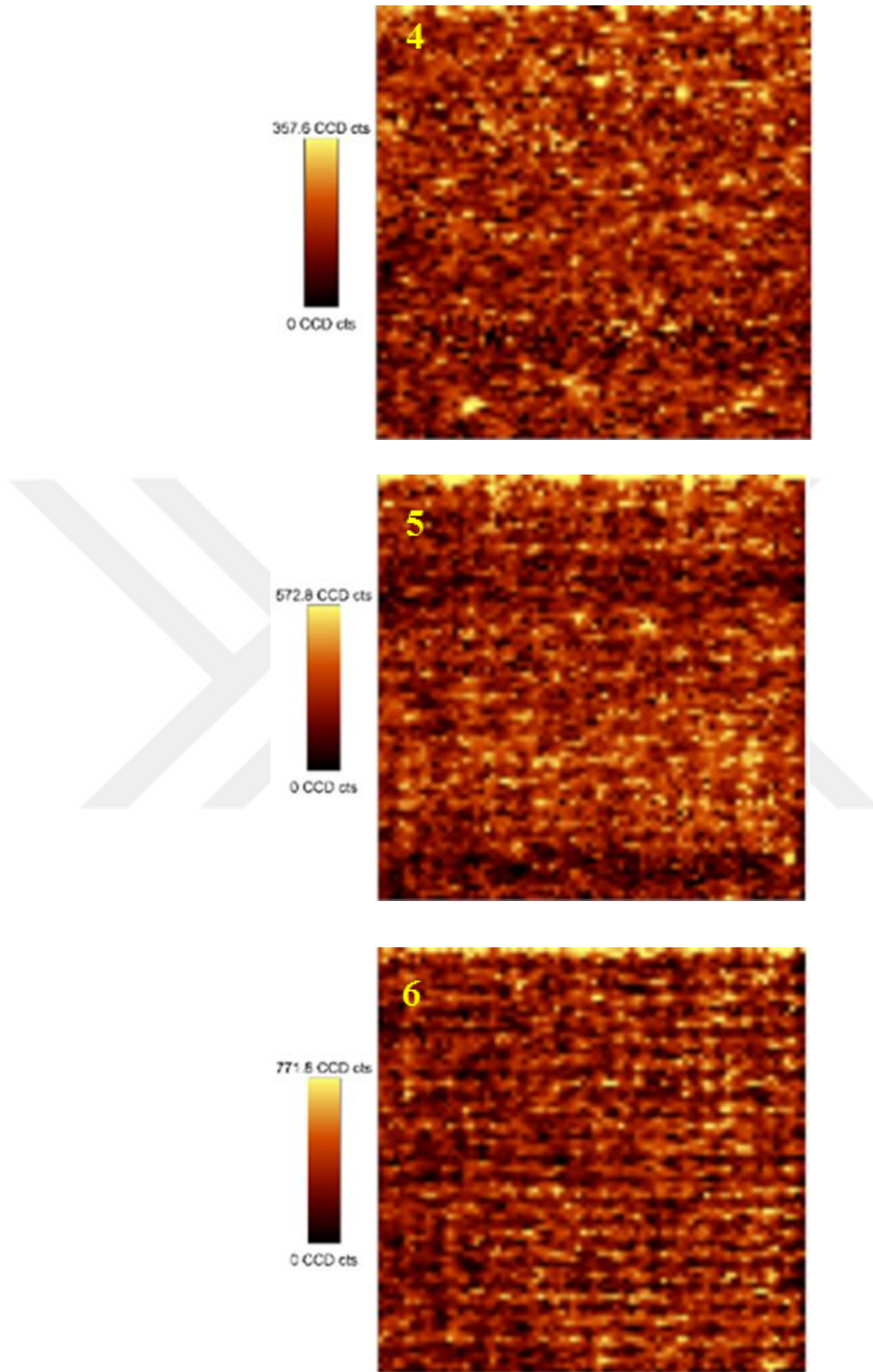
Şekil 3.18'deki SEM görüntüleri üzerinden yapılan sayımlar sonucunda Tablo 3.15. elde edilmiştir. Tablodan anlaşıldığı üzere 20 nm Ag NP biriktirme süresi sabit iken 40 nm Au NPlar 1,3 ve 5 saat biriktirilmesi ile Ag NP miktarı ortalama olarak aynı kalırken, artan süre ile Au NP miktarında artma gözlemlenmiştir. Şekil 3.19'da gösterilen her iki raman spektrumlarında artan biriktirme süreleri ile 1365 cm^{-1} deki baskın pikin arttığını göstermektedir. Tüm bu sonuçlarda artan süreler ile plazmonik yapıların arttığının ispatı olmuştur.

Tablo 3.15. Farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi 1.2. ve 3. Numunelerin ortalama NP sayıları.

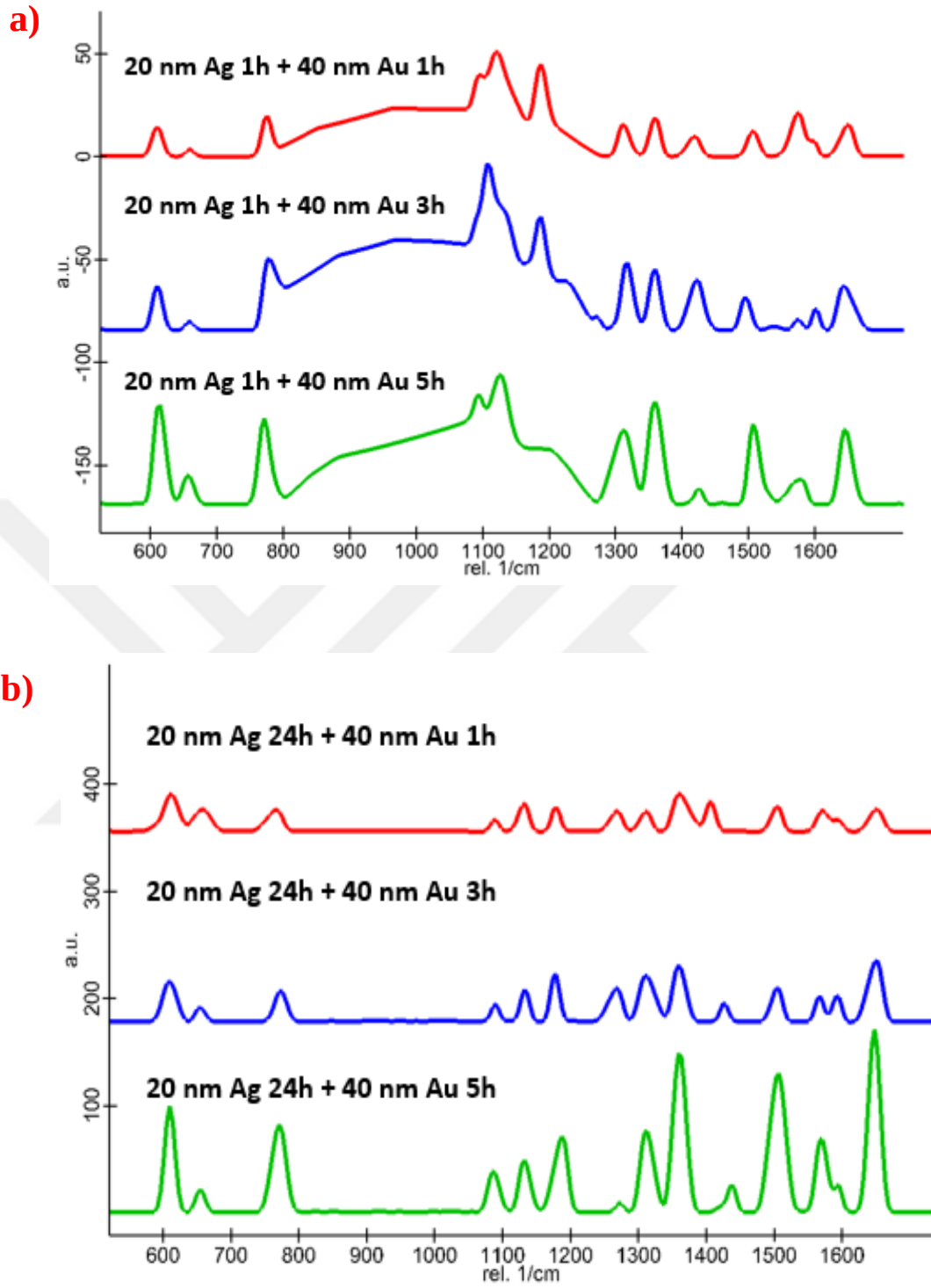
	20nm Ag NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)	40nm Au NPlerin ortalama sayısı (partikül/ μm^2)
1.Numune	17	10
2.Numune	20	37
3.Numune	19	54
4.Numune	135	6
5.Numune	104	27
6.Numune	109	37



Şekil 3.19. Farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi rhodamine 6G'nin 1365 cm^{-1} pik pozisyonundan faydalanılarak elde edilen raman haritalaması, 1) 20 nm Ag 1h + 40 nm Au 1h, 2) 20 nm Ag 1h + 40 nm Au 3h, 3) 20 nm Ag 1h + 40 nm Au 5h.



Şekil 3.20. Farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi rhodamine 6G'nin 1365 cm^{-1} pik pozisyonundan faydalanılarak elde edilen raman haritalaması, 4) 20 nm Ag 24 h + 40 nm Au 1h, 5) 20 nm Ag 24 h + 40 nm Au 3 h, 6) 20 nm Ag 24 h + 40 nm Au 5h.



Şekil 3.21. Farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi sabitleştirilmiş NPLerin üzerindeki rhodamine 6G'nin raman spektrumları. a) Kırmızı: 1.Numune, Mavi: 2.Numune Yeşil: 3.Numune. b)Kırmızı: 4.Numune, Mavi: 5.Numune Yeşil: 6.Numune.

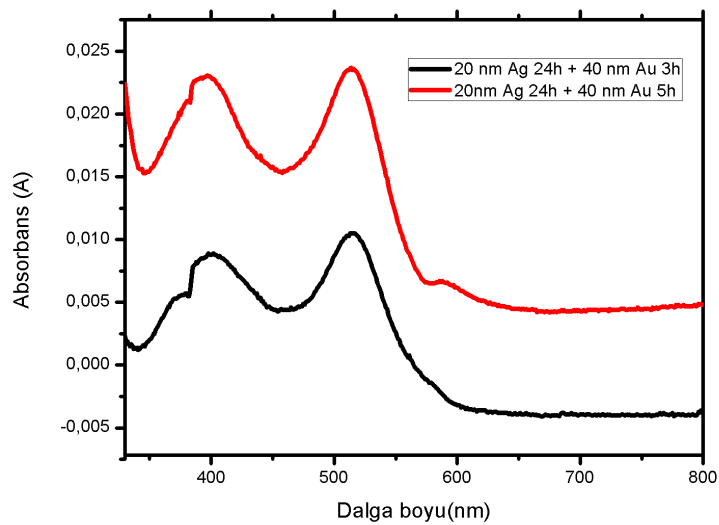
3.3.6. Cam Numune Kullanılarak Farklı Sürelerde Plazmonik Etkinin Karşılaştırılması Deneyi

Daha önceki deneylerde silisyum alttaş kullanılmıştı. Bu deneyde silisyum alttaş üzerinde oluşan plazmonik etkinin cam numune üzerinde oluşup oluşmadığı tespit edilmiştir. Aynı koşullarda, silisyum üzerine kaplanan fırçaların kalınlıkları P2VP için 7,5 nm ve P2VP+PEG için 5,2 nm'dir. İkili fırça üzerine 20 nm Ag NP 24 saat, 40 nm Au NP ise 3 ve 5 saat olarak uygulanmıştır. Tablo 3.16.da hazırlanan numunelerin NP biriktirilme süreleri verilmiştir. Sonuç olarak cam numune için Au NPlerin 520 nm, Ag NPlerin 390-420 nm dalga boyunda optiksel absorplama yaptığı gözlenmiştir.

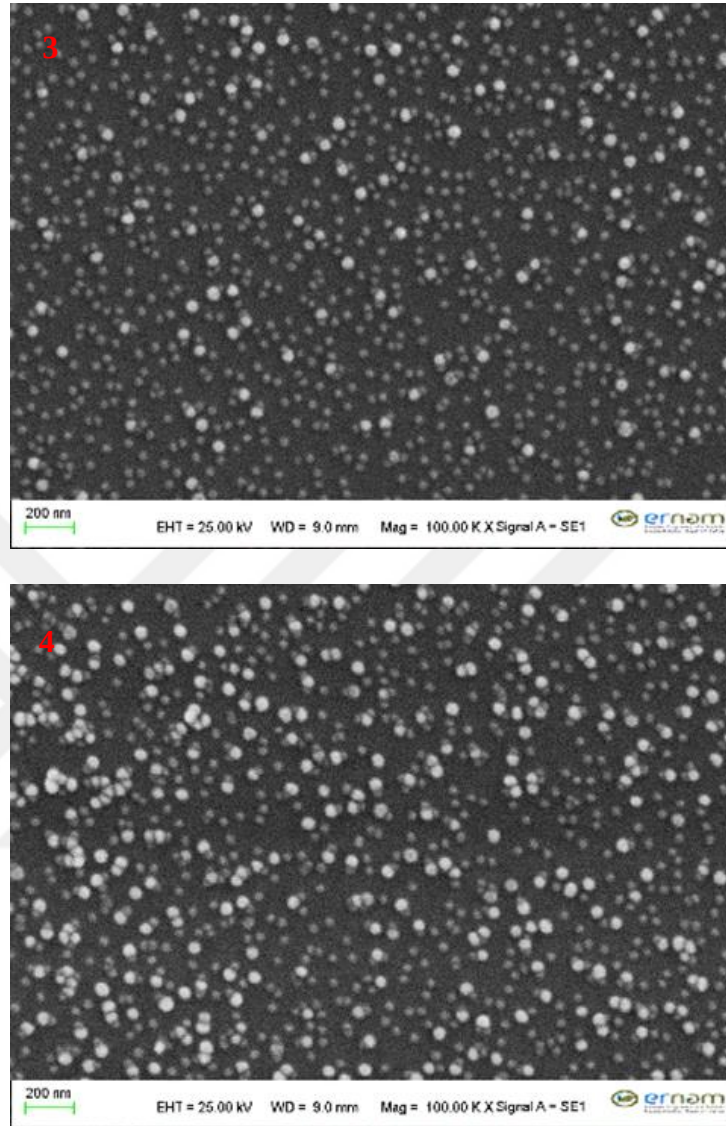
Tablo 3.16. Cam numune kullanılarak farklı sürelerde plazmonik etkinin karşılaştırılması deneyi numuneleri.

	20 nm Ag NP	40 nm Au NP
1.Numune (cam)	24 saat	3 saat
2.Numune(cam)	24 saat	5 saat
3.Numune(Si)	24 saat	3 saat
4.Numune(Si)	24 saat	5 saat

Cam numuneler Uv-visible spektrofotometresi ile karakterize edilmiş ve Ag NPler için 390-420 nm aralığı spektraları, Au NPler için ise 520 nm spektraları Şekil 3.20'de gösterilmiştir.



Şekil 3.22. Cam numuneler için ticari olarak temin edilmiş 20 nm Ag ve 40 nm Au NPlerin Uv-visible spektrofotometre analizi. 1) 20 nm Ag 24h+ 40 nm Au 3h, 2) 20 nm Ag 24h+ 40 nm Au 5h.



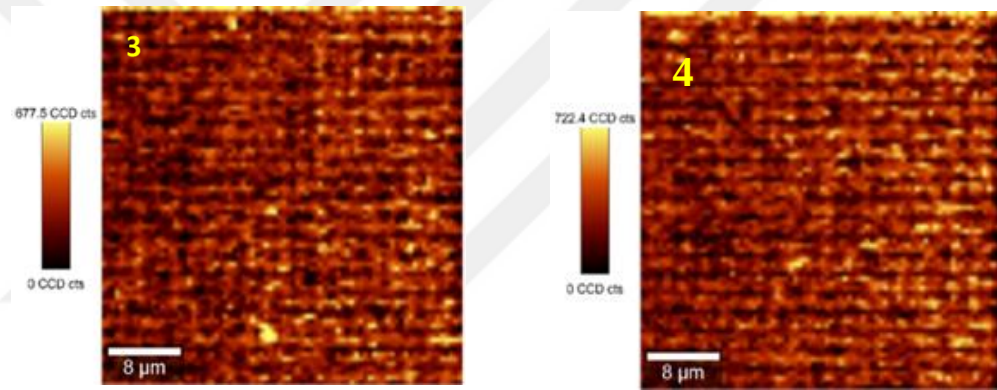
Şekil 3.23.Silisyum alttaş kullanılan numunelerin SEM görüntüleri(3. ve 4. Numune).

Şekil 3.23.deki SEM görüntülerinden yapılan sayımlar sonucunda $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 'lik alana düşen NP sayısı Tablo 3.17.de sergilenmiştir. Görüntüler ve NP sayıları, sürenin artması ile bağlanan partikül yoğunluğunun arttığını göstermiştir.

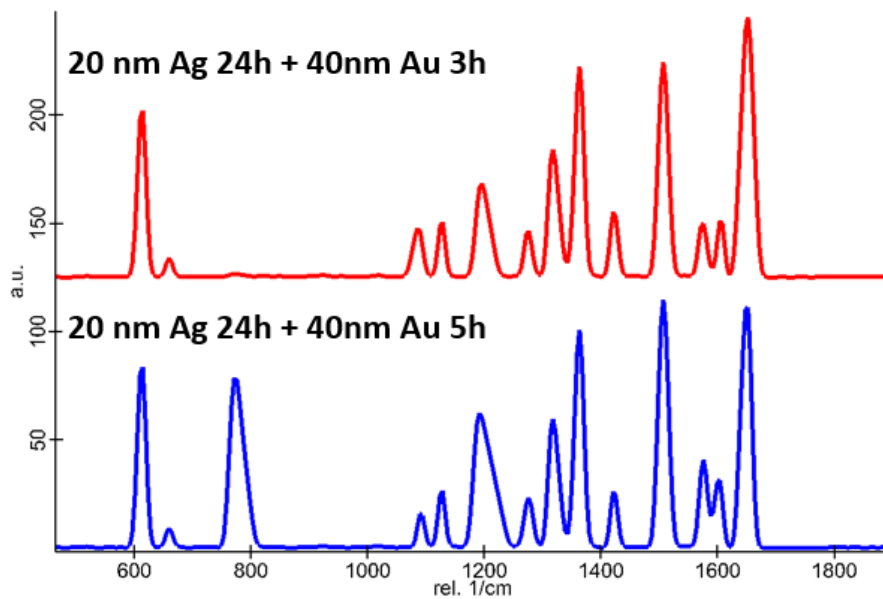
Tablo 3.17. Silisyum alttař kullarılan numunelerin birim alanına dűřen NP sayıları.

	20nm Ag Nplerin ortalama sayısı (partikűl/ μm^2)	40nm Au Nplerin ortalama sayısı (partikűl/ μm^2)
3.Numune (20nm Ag 24h+40nm Au 3h)	68	26
4.Numune (20nm Ag 24h+40nm Au 5h)	102	60

Yine silisyum űzerine yapılan deneyler sonucunda 3. ve 4. numunelerin yűzeyine baėlanan Nplerin homojenliėi Raman haritalaması ile řekil 3.24’de, SERS sonuėları ise řekil 3.25’de gűsterilmiřtir. Sonuė olarak yűzeye baėlanan Nplerin artan sűre ile 1365 cm^{-1} deki baskın pikin arttıėı gűzlenmiřtir.



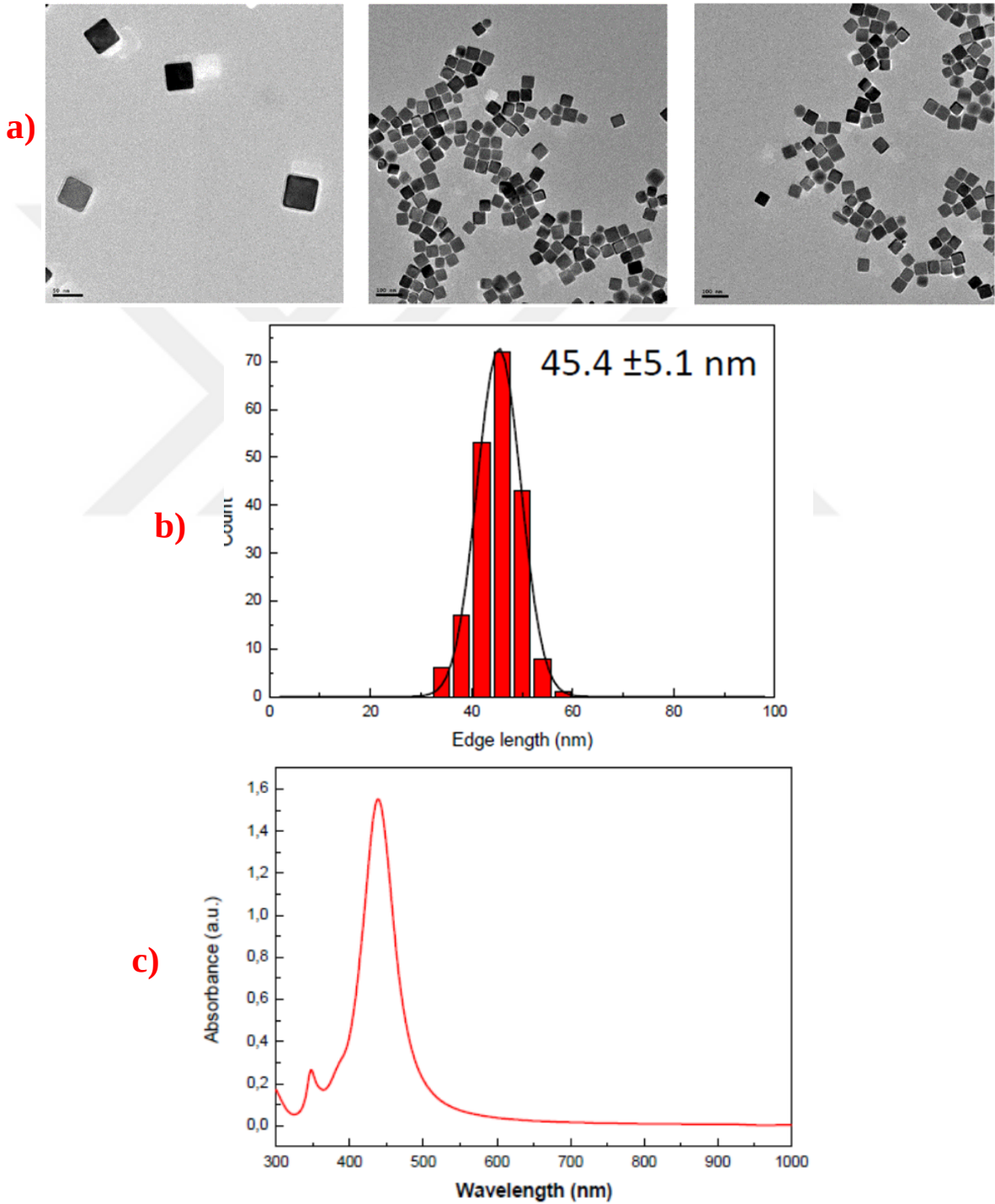
şekil 3.24. Silisyum alttaş kullarılan numunelerin Raman haritalaması.



şekil 3.25. Silisyum alttaş kullarılan numunelerin SERS sonuçları. Kırmızı:3.numune, Mavi:4.numune.

3.3.7. Farklı Şekil ve Boyutlarda Ag Nanopartiküllerin Kullanılması Deneyi

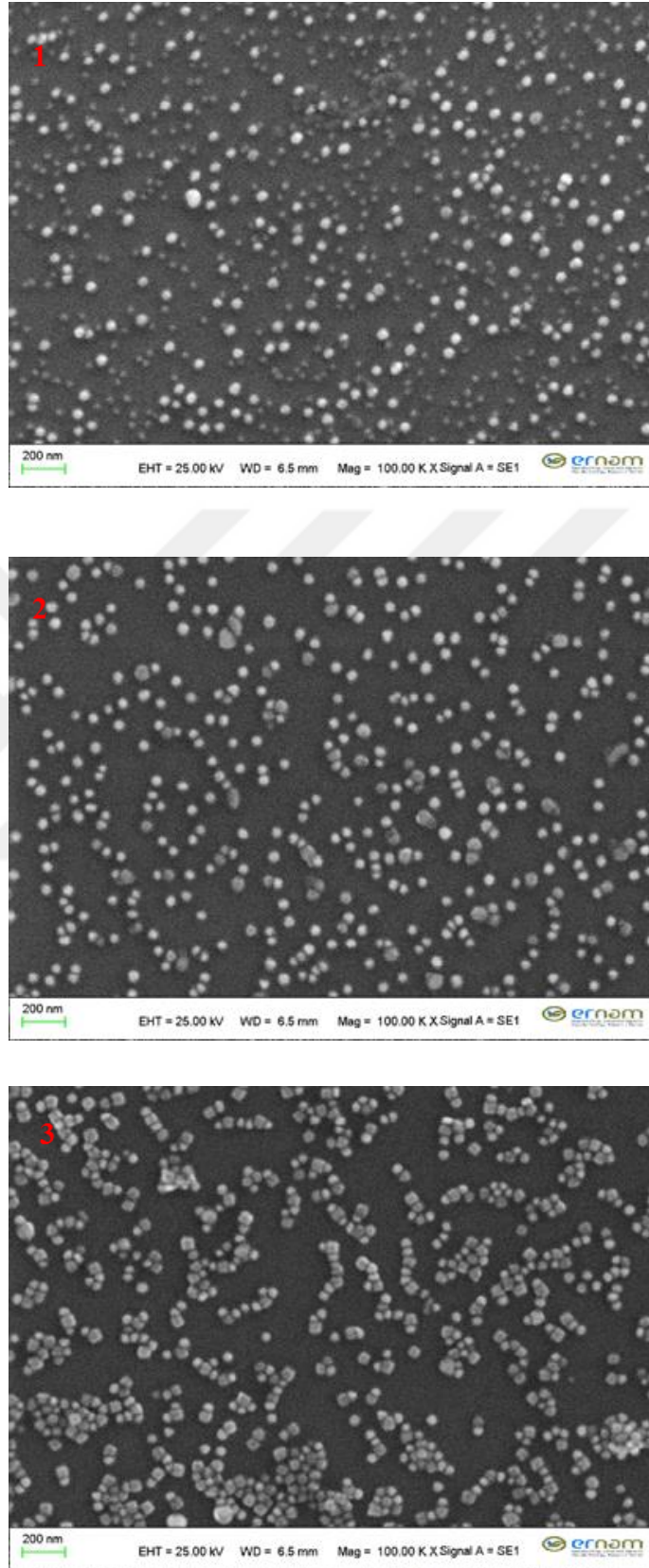
Deney farklı boyut (20 nm Ag NP, 40 nm Ag NP) ve şekillerde (Nanoküp) Ag NP kullanarak yapılmıştır. Küp şeklindeki Ag NPleri Dr. Victor Puentes'in laboratuvarında sentezlenmiştir. Küp şeklindeki Ag NPlerinin TEM resimleri Şekil 3.26.a'da, boyut dağılımı Şekil 3.26.b'de ve UV-vis spektrası Şekil 3.26.c'de verilmiştir.



Şekil 3.26. Küp şeklindeki Ag NPlerinin a) TEM resimleri, b) boyut dağılımı, c) UV-vis spektrası.

Elde edilen P2VP üzerine PEG ikili fırça için kalınlık değerleri: P2VP için 6,1 nm iken, P2VP+PEG için 6,3 nm olarak ölçülmüştür. Kullanılan tüm Ag NPler bir gece ikili fırça üzerine biriktirilmiştir. Her numunenin üzerine 40 nm Au NP, 5 saat süre ile biriktirilmiştir. Numunelerin SEM görüntüleri Şekil 3.28’da sergilenmiştir. Tablo 3.18.de EDX analizi raporu gösterilmiştir. Şekil 3.29.da Rhodamine 6G’nin karakteristik pikleri 613, 776, 1189, 1318, 1365, 1510, 1577 ve 1650 cm^{-1} pozisyonlarında gözlemlenmiştir. Şekil 3.28.de üç numunenin Raman haritalaması verilmiştir

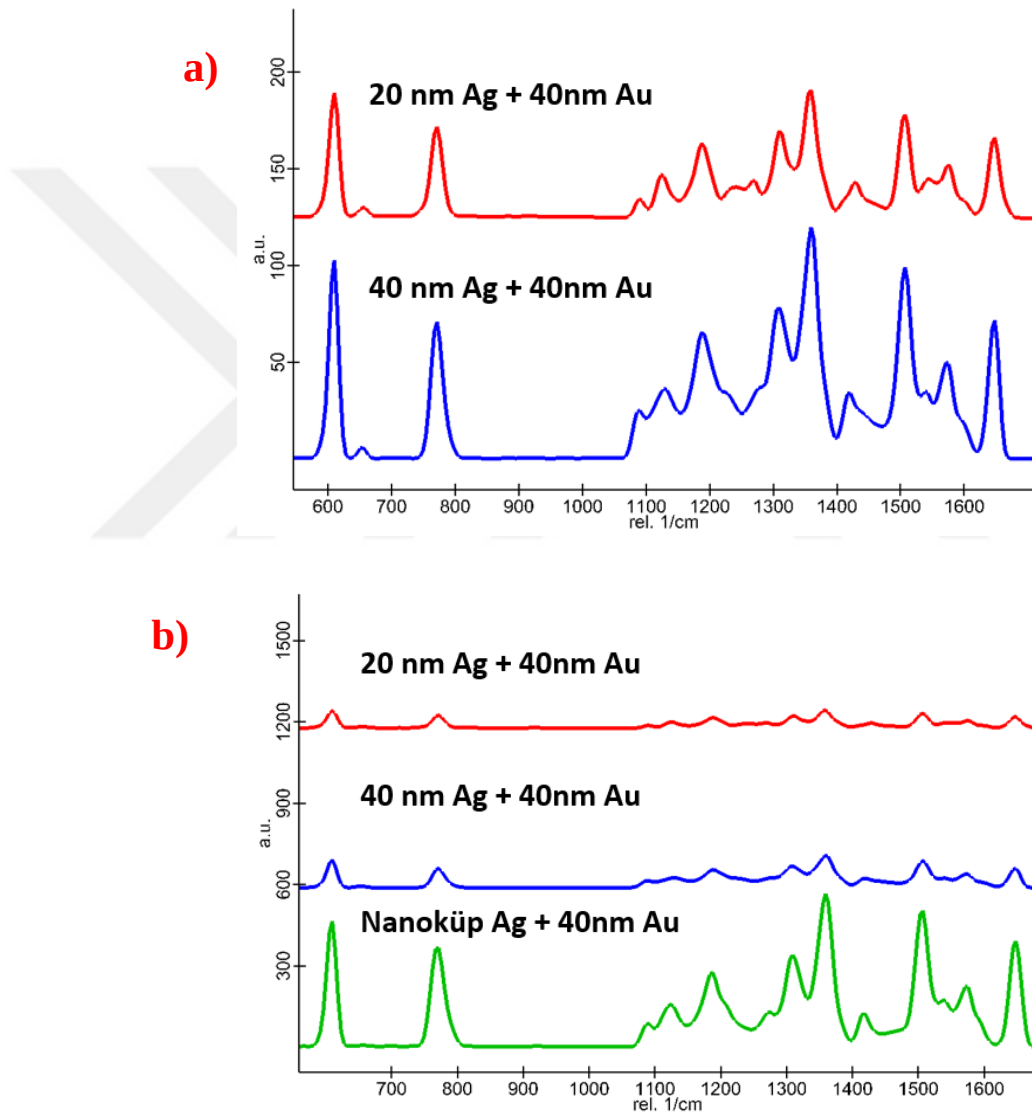




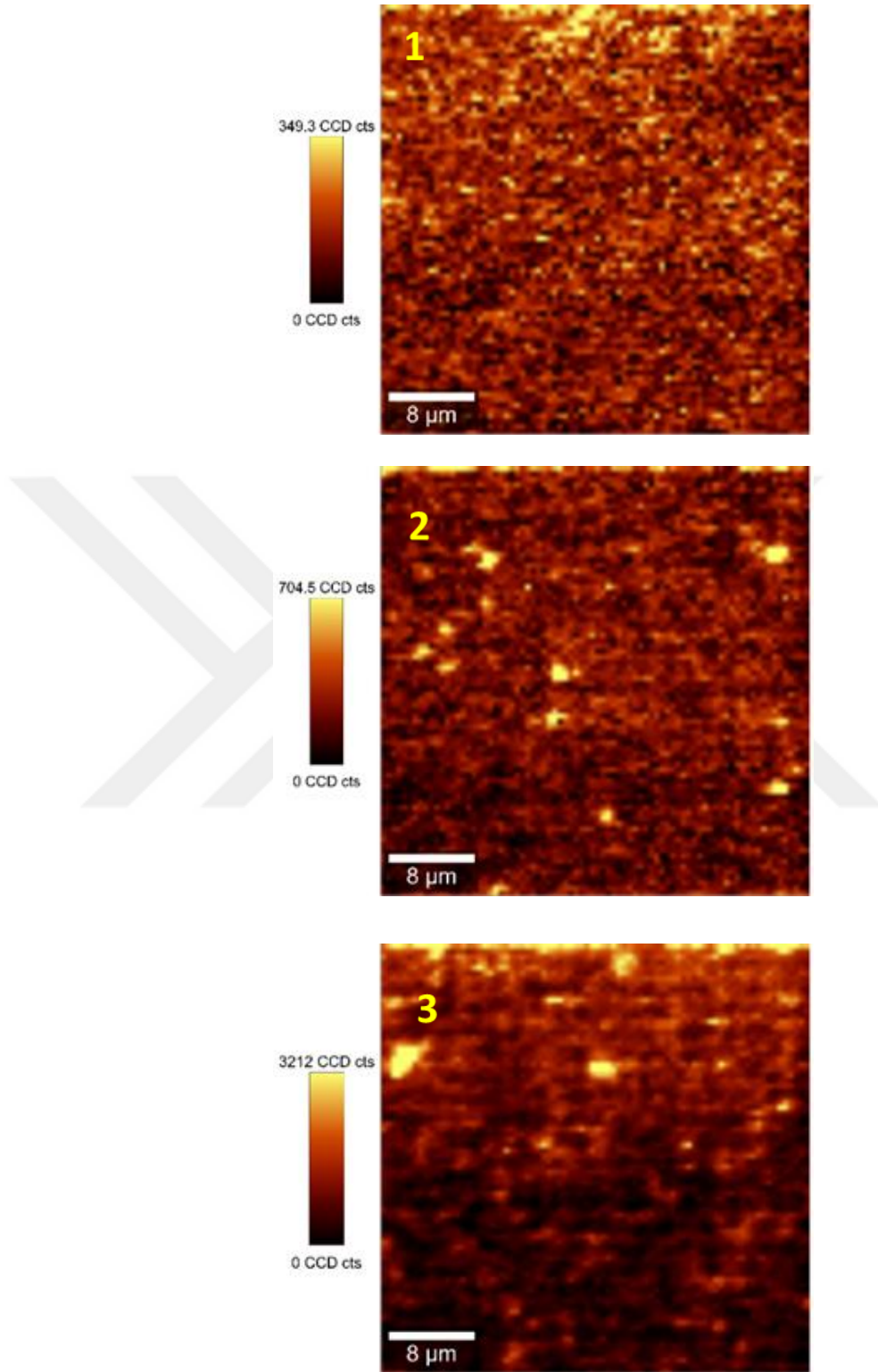
Şekil 3.27. Farklı boyut ve şekillerde NPLerin kullanılması deneyi SEM görüntüleri. İkili fırça üzerine 1)20 nm Ag NP, 2)40 nm Ag NP, 3)Ag Nanoküp üzerlerine 40 nm Au NP.

Tablo 3.18. Farklı boyut ve şekillerde NPlerin kullanılması deneyi EDX analizi.

	% Ag	% Au
1.Numune (20nm Ag + 40nm Au)	14	14
2.Numune (40nm Ag + 40 nm Au)	13	18
3.Numune (Nanoküp Ag + 40 nm Au)	19	17



Şekil 3.28. Farklı boyut ve şekillerde NPlerin kullanılması deneyi NPler üzerindeki rhodamine 6G'nin raman spektrumları SERS sonuçları. a) 1. ve 2. numunenin karşılaştırılması, Kırmızı: 20 nm Ag NP + 40 nm Au NP 1. numune, Mavi: 40 nm Ag NP + 40 nm Au NP 2. numune. b) 3 numunenin karşılaştırılması, Kırmızı: 1. numune, Mavi: 2. numune ve Yeşil: Nanoküp Ag + 40 nm Au 3. numune.



Şekil 3.29. Farklı boyut ve şekillerde NPlerin kullanılması deneyi Raman haritalaması, 1.Numune: 20 nm Ag NP + 40 nm Au NP, 2.Numune: 40 nm Ag NP + 40 nm Au NP, 3.Numune: Nanoküp Ag NP + 40 nm Au NP

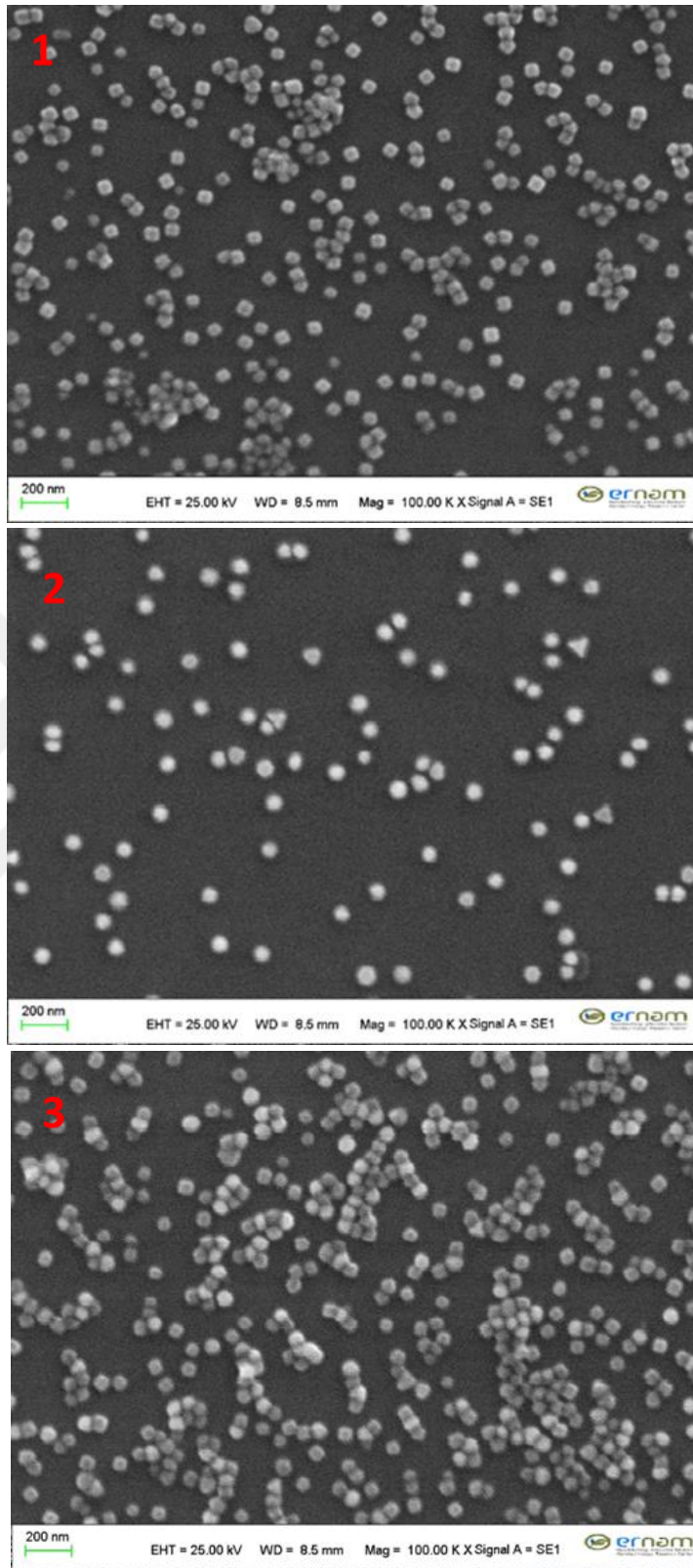
Sonuç olarak yüzeye bağlanan Ag NPlerin boyutunun artması ile 1365 cm^{-1} deki pikinde arttığı gözlenmiştir. (Şekil 3.26.a) Ayrıca nanoküp Ag'ün diğer Ag NPler ile karşılaştırıldığında daha baskın piklere sahip olduğu anlaşılmıştır. (Şekil 3.26.b)

3.3.8. Ag Nanoküp ve 60 nm Au Sabitleştirilmesi İle İlgili Deney Çalışması

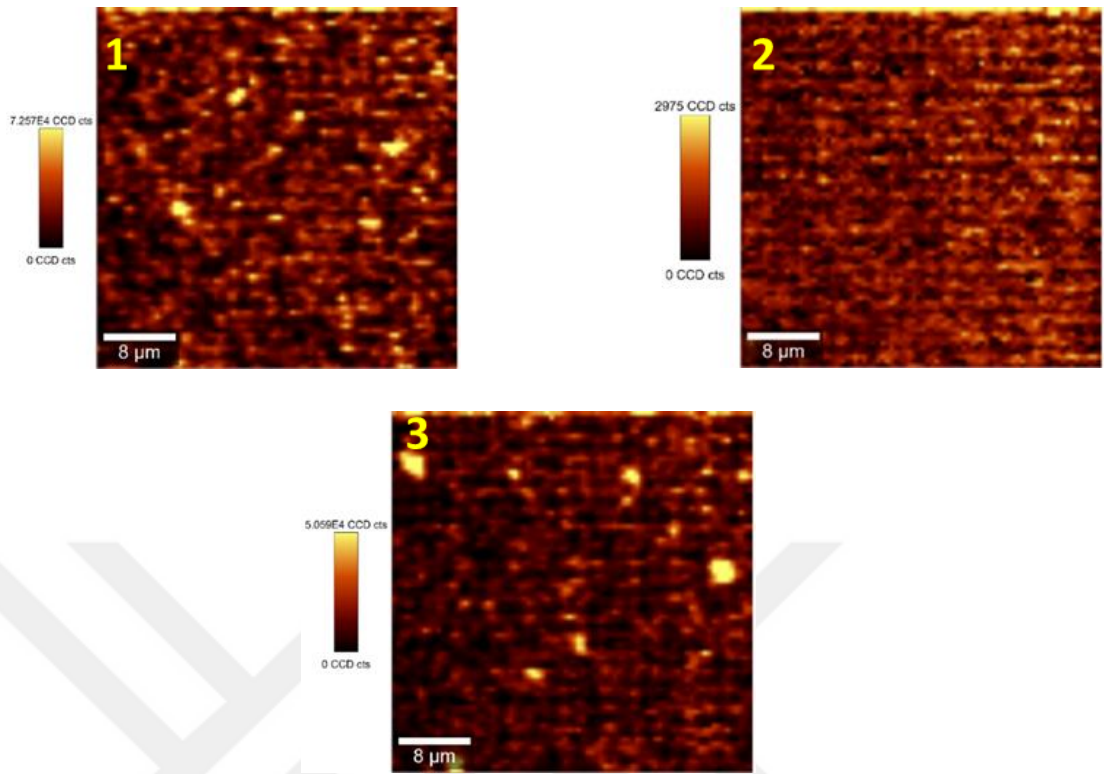
Önceki deneyde Ag Nanoküp ve 40 nm Au NPlerin boyutlarının birbirlerine yakın olduğu tespitinden sonra daha büyük boyutlu olan 60 nm Au NP ile deney gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ikili fırça için elipsometre ile yapılan kalınlık ölçümü sonucu: P2VP kaplanmış yüzey kalınlığı 7,3 nm iken, P2VP + PEG kalınlığı 6,9 nm olarak ölçülmüştür. Deney için iki adet kontrol numunesi yalnız Ag Nanoküp, yalnız 60 nm Au NP ve çalışmanın amacı olan Ag Nanoküp üzerine 60 nm Au NP üçüncü numune olarak hazırlanmıştır. Ag Nanoküpler 1 gece ve 60 nm Au NP 5 saat süre ile biriktirilmiştir. Tablo 3.219.da üçüncü numunenin EDX analizi verilmiştir. Numunelerin SEM görüntüleri Şekil 3.28'de, Raman haritalaması Şekil 3.29'da, Şekil 3.30'da ise Rhodamine 6G'nin karakteristik pikleri 613, 776, 1189, 1318, 1365, 1510, 1577 ve 1650 cm^{-1} pozisyonlarında gözlemlenmiştir.

Tablo 3.19. Ag Nanoküp ve 60 nm Au sabitleştirilmesi ile ilgili deney çalışması EDX analizi.

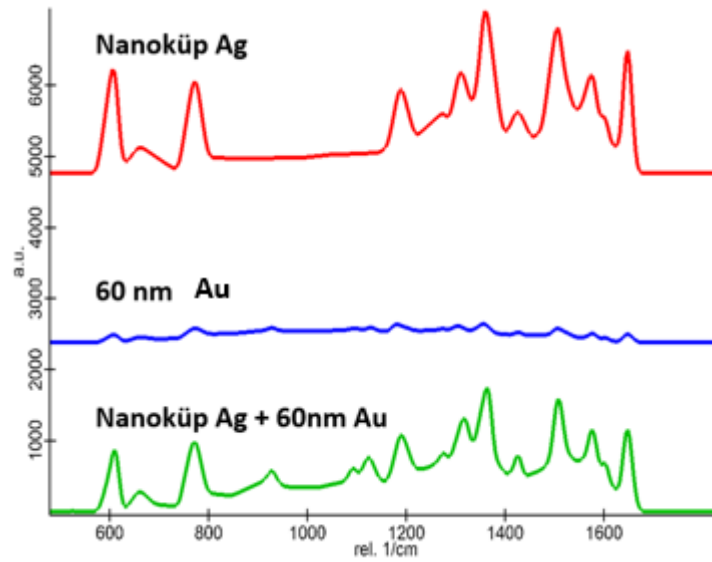
	%Ag	% Au
Ag Nanoküp + 60 nm Au	21.23	18.68



Şekil 3.30. Ag Nanoküp ve 60 nm Au sabitleştirilmesi ile ilgili deney çalışması SEM görüntüleri. İkili fırça üzerine 1) Ag Nanoküp, 2) 60 nm Au NP, 3) Ag Nanoküp üzerine 60 nm Au NP.



Şekil 3.31. Ag Nanoküp ve 60 nm Au sabitleştirilmesi ile ilgili deney çalışması raman haritalaması.İkili fırça üzerine 1) Ag Nanoküp, 2) 60 nm Au NP, 3) Ag Nanoküp üzerine 60 nm Au NP.



Şekil 3.32. Ag Nanoküp ve 60 nm Au sabitleştirilmesi ile ilgili deney çalışması numunelerin SERS sonuçları.1)Kırmızı: Ag Nanoküp, 2)Mavi: 60 nm Au NP, 3)Yeşil: Ag Nanoküp üzerine 60 nm Au NP.

BÖLÜM 4

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1.Tartışma ve Sonuç

Au ve Ag NPlerden oluşan heterojen plazmonik yapıların üretilmesi için yapılan çalışmalarda çeşitli deneyler ve sonrasındaki karakterizasyon çalışmaları ile plazmonik yapıların oluştuğu tespit edilmiştir. Bu çalışma ikili polimer fırçalar ile farklı kompozisyondaki NPler arasındaki etkileşimlerin anlaşılmasına katkı sağlamıştır. Tez çalışmasının önemli bir sonucu fonksiyonlandırılmış yüzeyler üzerindeki farklı boyutlardaki NPlerin optik özelliklerinin diğer yöntemlere göre (e-beam, litografi) daha ekonomik olarak hazırlanabilmesidir. Bu güne kadar yapılan çalışmaların çoğunda ya elektron demeti litografisi gibi pahalı ve geniş yüzeylere uygulama potansiyeli düşük teknikler ya da kuru formda bir yüzey üzerinde hedeflenen yapıların üretiminin zor olduğu DNA programlaması kullanılmıştır [11,16]. Bizde bu tez çalışmasını literatürdeki çalışmalarda kullanılan pahalı yöntem ve yüzey üzerinde sabitleştirilme zorluğu gibi dezavantajları ortadan kaldırıp ucuz, kolay ve büyük alanlara uygulanabilen bir yöntem olarak geliştirdik.

Öncelikle fonksiyonlandırılmış yüzeyler elde etmek için döndürerek kaplama yöntemi ile yüzeylere ince film kaplamalar yapılmıştır. P2VP ve PEG ile kaplanan yüzeylerin ayrı ayrı ve ikili fırça olarak sergiledikleri davranışlar incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda, farklı kimyasal yapıdaki polimer zincirlerinin bir arada bulunmasının, partikül bağlanma kinetiklerini arttırdığı görülmüştür. Literatürden bilindiği gibi P2VP'nin Ag ve Au NPlerini, PEG'in ise Au NPleri yüzey üzerinde sabitleştirebildiği gösterilmiştir. Farklı molekül ağırlıktaki PEG ince film kaplamalar çalışılmış, elde edilen yüzeylere Au NPler biriktirilmiş ve yüzeyde en fazla NP yoğunluğuna PEG 15,5 kg/mol ile ulaşılmıştır.

PEG'in molekül ağırlığının belirlenmesinden sonra ısıtma sıcaklığının belirlenmesi için çalışılmıştır. Bu çalışmada PEG için kritik olan iki sıcaklık (110 ve 180 °C) ile ince film kaplamalar ısıtılmış ve NPlar yüzeye sabitleştirilmiştir. PEG, altta yüzeyine tekli fırça olarak kaplanıp 180 °C'de ısıtıldığında, 110 ° C'de ısıtılan PEG fırçaya göre, yüzeye daha fazla sayıda Au NP bağlamıştır. Fakat P2VP ile birlikte ikili fırça oluşturulduğunda 180 ° C'de ısıtılan PEG'in 110 ° C'de ısıtılan PEG'den daha az sayıda Au NP bağlayabildiği görülmüştür.

Çalışmalarda farklı metalik NPların yüzey üzerine sabitleştirilmesi ile hem iki partikülün bireysel özelliklerinden faydalanılması hem de plazmonik eşleşmesi sonucu yeni veya zenginleştirilmiş özelliklerin ortaya çıkarılması sağlanmıştır. Ag NPların farklı sürelerde yüzey üzerine biriktirilmesi çalışmaları sonucu, biriktirme süresinin artması ile NP bağlanma yoğunluğunun ve SERS etkisinin de arttığı gözlenmiştir. Yine Au NPların yüzey üzerine biriktirilme süresinin artması ile bağlanan NP sayısında artış olmuş ve böylece SERS etkisinde de artış gerçekleşmiştir.

Farklı boyutlardaki Ag ve Au NPların sabitleştirilmesi çalışmaları ile çeşitli plazmonik etkiler elde edilmiştir. Çalışmalarda artan Ag NP boyutu (20 nm - 40 nm) ile SERS etkisinin arttığı gözlenmiştir. Yine yapılan başka bir çalışmada altta olarak cam lam kullanılmış ve yüzey üzerine sabitleştirilmiş heterojen nanoyapıların ışık absorbans özellikleri UV-görünür spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonucu Ag NPlar için 390-420 nm aralığı spektraları, Au NPlar için ise 520 nm spektraları grafikte (Şekil 3.20.) gösterilmiş, Au NP biriktirme süresinin artması ile absorbans değerlerinde artış gözlenmiştir. Böylece farklı altta malzemeler üzerinde de söz konusu plazmonik etkinin oluşturulabileceği gösterilmiştir. Çalışmanın optoelektronik ve optik cihaz uygulamalarında kullanılabilme potansiyeli incelenmiş ve bu alanda çalışmalar için yeni bir platform olarak önerilmiştir.

Çalışmanın devamında ilginç özellikleri ile bilinen Ag nanoküpler kullanılmıştır. İkili fırça oluşturulmuş yüzeyler üzerine Ag (küresel ve nanoküpler) ve Au NPlar sabitleştirilmiştir. Elde edilen nanoyapıların SERS etkilerine bakıldığında Ag nanoküp bulunan yapının, küresel (20- 40 nm) Ag NP bulunan yapıdan daha yüksek SERS etkisi verdiği görülmüştür. Fakat Ag nanoküp ve 60 nm Au NPden oluşan heterojen yapıda beklenen plazmonik etkiye ulaşamamıştır. Bunun sebebi küresel NPların uzaysal

konumlarının kontrol edilememesi ve Ag nanoküpler etrafında topaklanmasına atfedilebilir.

Bu çalışmanın özgün yönü, yüzeylerin farklı kimyasal bileşene sahip polimer molekülleri ile fonksiyonlandırılması ile kolloidal olarak mevcut bulunan Au ve Ag NPLerinin yüzey üzerinde sabitleştirilmesiyle heterojen yapıların üretimidir. Bu çalışmada P2VP ve PEG'den oluşan bir yüzey kaplamasının Au ve Ag NPLerinden oluşan heterojen nanoyapıların üretilmesinde ilk kez kullanılması çalışılmıştır. Öte yandan teknolojik uygulamalar yönünden önemi, heterojen yapıların yüksek bir etkinlik ile ölçeklenebilir bir şekilde üretimiyle ilgili bir platformun ilk adımlarının atılması gerçekleşmiştir. Örneğin, Ag NPLerinin katalitik özellikteki platin NPLeriyle değiştirilmesi ile plazmonik ile zenginleştirilmiş katalizörlerden hassas bir şekilde hidrojen gazı tespitine kadar farklı uygulama alanları ortaya çıkabilecektir.

Sonuç olarak bu tez çalışması ikili polimer fırçalar üzerine metalik NPLerin biriktirilmesi ile heterojen plazmonik yapıların elde edilebileceğini göstermiştir. Farklı kompozisyonda NPLer ile etkileşime girme yetisine sahip P2VP ve PEG ile ikili fırçalar oluşturulmuş, farklı özelliklerde çok fonksiyonlu nanoyapıların elde edilmesi mümkün olmuştur. NPLerin fonksiyonlandırılmış yüzeyler üzerinde biriktirilme sürelerinin artması ile yüzeylere bağlanan NPLerin sayısının arttığı, yine artan NP boyutu ile de SERS etkisinin arttığı gösterilmiştir. Farklı şekil ve boyutlarda NPLer kullanılarak plazmonik etkinin varlığı kanıtlanmış, farklı alttaş malzeme ile de hedeflenen etkinin varlığı gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Tao, A., Sinsermsuksakul, P., & Yang, P. (2006). Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures. **Angewandte Chemie**, **118**(28), 4713-4717.
2. Lal, S., Link, S., & Halas, N. J. (2007). Nano-optics from sensing to waveguiding. **Nat Photonics**, **1** (11): 641–648.
3. Atwater, H. A. (2007). The promise of plasmonics. **Scientific American**, **296**(4), 56-62.
4. Maier, S. A., & Atwater, H. A. (2005). Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures. **Journal of applied physics**, **98**(1), 10.
5. Samal, A. K., Polavarapu, L., Rodal-Cedeira, S., Liz-Marzán, L. M., Pérez-Juste, J., & Pastoriza-Santos, I. (2013). Size Tunable Au@ Ag core-shell nanoparticles: synthesis and surface-enhanced raman scattering properties. **Langmuir**, **29**(48), 15076-15082.
6. Shore, M. S., Wang, J., Johnston-Peck, A. C., Oldenburg, A. L., & Tracy, J. B. (2011). Synthesis of Au (core)/Ag (shell) nanoparticles and their conversion to AuAg alloy nanoparticles. **Small**, **7**(2), 230-234.
7. Peng, Z., & Yang, H. (2009). Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. **Nano Today**, **4**(2), 143-164.
8. Rechberger, W., Hohenau, A., Leitner, A., Krenn, J. R., Lamprecht, B., & Aussenegg, F. R. (2003). Optical properties of two interacting gold nanoparticles. **Optics communications**, **220**(1), 137-141.
9. Jain, P. K., Huang, W., & El-Sayed, M. A. (2007). On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: a plasmon ruler equation. **Nano Letters**, **7**(7), 2080-2088.
10. Brown, L. V., Sobhani, H., Lassiter, J. B., Nordlander, P., & Halas, N. J. (2010). Heterodimers: plasmonic properties of mismatched nanoparticle pairs. **ACS nano**, **4**(2), 819-832.

11. Sheikholeslami, S., Jun, Y. W., Jain, P. K., & Alivisatos, A. P. (2010). Coupling of optical resonances in a compositionally asymmetric plasmonic nanoparticle dimer. **Nano letters**, **10**(7), 2655-2660.
12. Mastroianni, A. J., Claridge, S. A., & Alivisatos, A. P. (2009). Pyramidal and chiral groupings of gold nanocrystals assembled using DNA scaffolds. **Journal of the American Chemical Society**, **131**(24), 8455-8459.
13. Gunnarsson, L., Rindzevicius, T., Prikulis, J., Kasemo, B., Käll, M., Zou, S., & Schatz, G. C. (2005). Confined plasmons in nanofabricated single silver particle pairs: experimental observations of strong interparticle interactions. **The Journal of Physical Chemistry B**, **109**(3), 1079-1087.
14. Zhang, M., Bechstein, D. J., Wilson, R. J., & Wang, S. X. (2013). Wafer-scale synthesis of monodisperse synthetic magnetic multilayer nanorods. **Nano letters**, **14**(1), 333-338.
15. Kang, M. G., Xu, T., Park, H. J., Luo, X., & Guo, L. J. (2010). Efficiency enhancement of organic solar cells using transparent plasmonic Ag nanowire electrodes. **Advanced Materials**, **22**(39), 4378-4383.
16. Zhang, M. L.; Large, N.; Koh, A. L.; Cao, Y.; Manjavacas, A.; Sinclair, R.; Nordlander, P.; Wang, S. X. (2015) High-Density 2D Homo- and Hetero Plasmonic Dimers with Universal Sub-10-nm Gaps. **Acs Nano** (**9**), 9331-9339.
17. Liu, N.; Tang, M. L.; Hentschel, M.; Giessen, H.; Alivisatos, A. P., 2011. Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus. **Nature Materials**, **10**, 631-636.
18. Milner, S. T. (1991). Polymer brushes. **Science**, **251**(4996), 905-914.
19. Szleifer, I., & Carignano, M. A. (1996). Tethered polymer layers. **Advances in chemical physics**, **94**, 165-260.
20. Zhao, B., & Brittain, W. J. (2000). Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. **Progress in Polymer Science**, **25**(5), 677-710 pg.695-679.

21. Halperin, A., Tirrell, M., & Lodge, T. P. (1992). Tethered chains in polymer microstructures. In *Macromolecules: Synthesis, Order and Advanced Properties* (pp. 31-71). **Springer Berlin Heidelberg**.
22. Van der Waarden, M. (1950). Stabilization of carbon-black dispersions in hydrocarbons. **Journal of Colloid Science**, **5**(4), 317-325.
23. Van der Waarden, M. (1951). Adsorption of aromatic hydrocarbons in nonaromatic media on carbon black. **Journal of Colloid Science**, **6**(5), 443-449.
24. Mackor, E. L. (1951). A theoretical approach of the colloid-chemical stability of dispersions in hydrocarbons. **Journal of Colloid Science**, **6**(5), 492-495.
25. Mackor, E. L., & Van der Waals, J. H. (1952). The statistics of the adsorption of rod-shaped molecules in connection with the stability of certain colloidal dispersions. **Journal of Colloid Science**, **7**(5), 535-550.
26. Clayfield, E. J., & Lumb, E. C. (1966). A theoretical approach to polymeric dispersant action I. Calculation of entropic repulsion exerted by random polymer chains terminally adsorbed on plane surfaces and spherical particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, **22**(3), 269-284.
27. Clayfield, E. J., & Lumb, E. C. (1966). A theoretical approach to polymeric dispersant action II. Calculation of the dimensions of terminally adsorbed macromolecules. **Journal of Colloid and Interface Science**, **22**(3), 285-293.
28. Xia, Y., & Halas, N. J. (2005). Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures. **MRS bulletin**, **30**(5), 338-348.
29. Mansky, P., Liu, Y., Huang, E., Russell, T. P., & Hawker, C. (1997). Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes. **Science**, **275**(5305), 1458-1460.
30. Alivisatos, P. (2004). The use of nanocrystals in biological detection. **Nature Biotechnology**, **22**(1), 47-52.
31. Yong, K. T., Swihart, M. T., Ding, H., & Prasad, P. N. (2009). Preparation of gold nanoparticles and their applications in anisotropic nanoparticle synthesis and bioimaging. **Plasmonics**, **4**(2), 79-93.

32. Ren, J., & Tilley, R. D. (2007). Preparation, self-assembly, and mechanistic study of highly monodispersed nanocubes. **Journal of the American Chemical Society**, **129**(11), 3287-3291.
33. Wiley, B. J., Im, S. H., Li, Z. Y., McLellan, J., Siekkinen, A., & Xia, Y. (2006). Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis. **ACS Publications**, **110** (32), pp 15666–15675
34. Zhang, Q., Tan, Y. N., Xie, J., & Lee, J. Y. (2009). Colloidal synthesis of plasmonic metallic nanoparticles. **Plasmonics**, **4**(1), 9-22.
35. Noguez, C. (2005). Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles. **Optical Materials**, **27**(7), 1204-1211. ISO 690
36. Noguez, C. (2007). Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. **The Journal of Physical Chemistry C**, **111**(10), 3806-3819.
37. R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, and J. R  he. (2004) Polymer brushes. **Wiley Online Library**.
38. Mittal, K. L., & Lee, K. W. (Eds.). (1997). Polymer surfaces and interfaces: characterization, modification and application. Vsp.
39. Stamm, M. (2008). Polymer surface and interface characterization techniques. **Polymer Surfaces and Interfaces**, 1-16.
40. Minko, S., Patil, S., Datsyuk, V., Simon, F., Eichhorn, K. J., Motornov, M., ... & Stamm, M. (2002). Synthesis of adaptive polymer brushes via “grafting to” approach from melt. **Langmuir**, **18**(1), 289-296.
41. Uhlmann, P., Ionov, L., Houbenov, N., Nitschke, M., Grundke, K., Motornov, M., Minko, S., Stamm, M. (2006). Surface functionalization by smart coatings: stimuli-responsive binary polymer brushes. **Progress in Organic Coatings**, **55**(2), 168-174.
42. Hoy, O., Zdyrko, B., Lupitsky, R., Sheparovych, R., Aulich, D., Wang, J., Bittrich, E., Eichhorn, K., Uhlmann, P., Hinrichs, K., M  ller, M. (2010). Synthetic hydrophilic materials with tunable strength and a range of hydrophobic interactions. **Advanced Functional Materials**, **20**(14), 2240-2247.

43. Ochsmann, J. W., Lenz, S., Lellig, P., Emmerling, S. G., Golriz, A. A., Reichert, P., & Gutmann, J. S. (2012). Stress–Structure Correlation in PS–PMMA Mixed Polymer Brushes. **Macromolecules**, **45**(7), 3129–3136.
44. Hayat, M. A. (2012). Colloidal gold: principles, methods, and applications. **Elsevier**.
45. McConnell, W. P., Novak, J. P., Brousseau, L. C., Fuierer, R. R., Tenent, R. C., & Feldheim, D. L. (2000). Electronic and optical properties of chemically modified metal nanoparticles and molecularly bridged nanoparticle arrays. **ACS Publications**, **104** (38), pp 8925–8930.
46. Semiconductors, N. (2001). Synthesis, Properties, and Perspectives Trindade, Tito; O'Brien, Paul; Pickett, Nigel L. **Chemistry of Materials**, **13**(11), 3843–3858.
47. Grieve, K., Mulvaney, P., & Grieser, F. (2000). Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots. **Current opinion in colloid & interface science**, **5**(1), 168–172.
48. Nedeljković, J. M. (2000). Nanoengineering of inorganic and hybrid composites. In Materials science forum (Vol. 352, pp. 79–86). Trans Tech Publications.
49. Farmer, S. C., & Patten, T. E. (2001). Photoluminescent polymer/quantum dot composite nanoparticles. **Chemistry of materials**, **13**(11), 3920–3926.
50. Hodak, J. H., Henglein, A., & Hartland, G. V. (2001). Tuning the spectral and temporal response in PtAu core–shell nanoparticles. **The Journal of Chemical Physics**, **114**(6), 2760–2765.
51. Hughes, M. P. (2002). Dielectrophoretic behavior of latex nanospheres: low-frequency dispersion. **Journal of colloid and interface science**, **250**(2), 291–294.
52. Xu, X. J., Chow, P. Y., & Gan, L. M. (2002). Nanoparticles of latexes from commercial polystyrene. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, **2**(1), 61–65. ISO 690
53. Henglein, A. (1989). Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. **Chemical Reviews**, **89**(8), 1861–1873.

54. Stucky, G. D., & Mac Dougall, J. E. (1990). Quantum confinement and host/guest chemistry: **Probing a new dimension. science**, 669-678.
55. Bond, G. C. (1985). The origins of particle size effects in heterogeneous catalysis. **Surface Science**, 156, 966-981.
56. Tsakalakos, T., Ovid'ko, I. A., & Vasudevan, A. K. (Eds.). (2012). Nanostructures: synthesis, functional properties and application (Vol. 128). Springer Science & Business Media.
57. Zhu, Y., Qian, H., & Jin, R. (2011). Catalysis opportunities of atomically precise gold nanoclusters. **Journal of Materials Chemistry**, 21(19), 6793-6799.
58. Heaven, M. W., Dass, A., White, P. S., Holt, K. M., & Murray, R. W. (2008). Crystal structure of the gold nanoparticle [N (C₈H₁₇)₄][Au₂₅ (SCH₂CH₂Ph)₁₈]. **Journal of the American Chemical Society**, 130(12), 3754-3755.
59. Faraday, M. (1857). The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, 147, 145-181.
60. Link, S., Wang, Z. L., & El-Sayed, M. A. (1999). Alloy formation of gold– silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition. **The Journal of Physical Chemistry B**, 103(18), 3529-3533.
61. Liu, C., Yan, C., Lin, J., Yu, C., Huang, J., & Li, G. (2015). One-pot synthesis of Au₁₄₄ (SCH₂Ph)₆₀ nanoclusters and their catalytic application. **Journal of Materials Chemistry A**, 3(40), 20167-20173.
62. Gonzalez, A. L., Noguez, C., Ortiz, G. P., & Rodriguez-Gattorno, G. (2005). Optical absorbance of colloidal suspensions of silver polyhedral nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, 109(37), 17512-17517.
63. Dallas, P., Sharma, V. K., & Zboril, R. (2011). Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: classification, synthetic paths, applications, and perspectives. **Advances in colloid and interface science**, 166(1), 119-135.

64. Potera, C. (2012). Understanding the germicidal effects of silver nanoparticles. **Environmental health perspectives**, 120(10), a386.
65. Wong, K. K., & Liu, X. (2010). Silver nanoparticles—the real “silver bullet” in clinical medicine?. **Medicinal Chemistry Communications**, 1(2), 125-131.
66. Kokura, S., Handa, O., Takagi, T., Ishikawa, T., Naito, Y., & Yoshikawa, T. (2010). Silver nanoparticles as a safe preservative for use in cosmetics. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, 6(4), 570-574.
67. El-Nour, K. M. A., Eftaiha, A. A., Al-Warthan, A., & Ammar, R. A. (2010). Synthesis and applications of silver nanoparticles. **Arabian journal of chemistry**, 3(3), 135-140.
68. Wijnhoven, S. W., Peijnenburg, W. J., Herberts, C. A., Hagens, W. I., Oomen, A. G., Heugens, E. H., ... & Dekkers, S. (2009). Nano-silver—a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment. **Nanotoxicology**, 3(2), 109-138.
69. Chatterjee, U., Jewrajka, S. K., & Guha, S. (2009). Dispersion of functionalized silver nanoparticles in polymer matrices: stability, characterization, and physical properties. **Polymer Composites**, 30(6), 827-834.
70. Fleischmann, M., Hendra, P. J., & McQuillan, A. J. (1974). Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. **Chemical Physics Letters**, 26(2), 163-166.
71. Jeanmaire, D. L., & Van Duyne, R. P. (1977). Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 84(1), 1-20.
72. Moskovits, M. (1978). Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals. **The Journal of Chemical Physics**, 69(9), 4159-4161.
73. Takahara, J., Yamagishi, S., Taki, H., Morimoto, A., & Kobayashi, T. (1997). Guiding of a one-dimensional optical beam with nanometer diameter. **Optics Letters**, 22(7), 475-477.

74. Ebbesen, T. W., Lezec, H. J., Ghaemi, H. F., Thio, T., & Wolff, P. A. (1998). Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. **Nature**, **391**(6668), 667-669.
75. Pendry, J. B. (2000). Negative refraction makes a perfect lens. **Physical review letters**, **85**(18), 3966.
76. Shalaev, V. M. (2008). Transforming light. **Birck and NCN Publications**, 101.
77. Challener, W.P., C. Peng, A.V. Itagi, D. Karns, W. Peng, Y. Peng, X.M. Yang, X. Zhu, N.J. Gokemeijer, Y.-T. Hsia, G. Ju, R.E. Rottmayer, M.A. Seigler, and E.C. Gage. (2009). Heat-assisted magnetic recording by a near-field transducer with efficient optical energy transfer. **Nature Photonics**, **3**(4), 220–224.
78. Hirsch, L.S., R.J. Stafford, J.A. Bankson, S.R. Sershen, B. Rivera, R.E. Price, J.D. Hazle, N.J. Halas, and J.L. West. (2003). Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.** **100**(23):13549–13554.
79. Cao, L., Barsic, D. N., Guichard, A. R., & Brongersma, M. L. (2007). Plasmon-assisted local temperature control to pattern individual semiconductor nanowires and carbon nanotubes. **Nano letters**, **7**(11), 3523-3527.
80. Pala, R. A., White, J., Barnard, E., Liu, J., & Brongersma, M. L. (2009). Design of plasmonic thin-film solar cells with broadband absorption enhancements. **Advanced Materials**, **21**(34), 3504-3509.
81. Atwater, H.P., and A. Polman. (2010). Plasmonics for improved photovoltaic devices. **Nature Materials**, **9**(3), 205–213.
82. Cai, W.W., J.S. White, and M.L. Brongersma. (2009). Compact, high-speed and power-efficient electrooptic plasmonic modulators. **Nano Letters**. **9**(12):4403–4411.
83. Tang, L. S.E. Kocabas, S. Latif, A.K. Okay, D.-S. Ly-Gagnon, K.C. Saraswat, and D.A.B. Miller. (2008). Nanometre-scale germanium photodetector enhanced by a near- infrared dipole antenna. **Nature Photonics** **2**:226–229.

84. Enoch, S., & Bonod, N. (Eds.). (2012). Plasmonics: from basics to advanced topics (Vol. 167). Springer.
85. Raether, H. (1988). Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings, Vol. 111 of Springer Tracks in Modern Physics Springer. New York.
86. Kretschmann, E., & Raether, H. (1968). Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light. **Zeitschrift für Naturforschung A**, **23**(12), 2135-2136.
87. Otto, A. (1968). Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. **Zeitschrift für Physik**, **216**(4), 398-410.
88. Teng, Y. Y., & Stern, E. A. (1967). Plasma radiation from metal grating surfaces. **Physical Review Letters**, **19**(9), 511.
89. Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. **Annalen der physik**, **330**(3), 377-445.
90. Dmitriev, A. (Ed.). (2012). Nanoplasmonic sensors. Springer Science & Business Media.
91. Sönnichsen, C., Franzl, T., Wilk, T., von Plessen, G., Feldmann, J., Wilson, O. V., & Mulvaney, P. (2002). Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods. **Physical review letters**, **88**(7), 077402.
92. Enoch, S., & Bonod, N. (Eds.). (2012). Plasmonics: from basics to advanced topics (Vol. 167). Springer.
93. Koch, C. C. (2003). Top-Down Synthesis Of Nanostructured Materials: Mechanical And Thermal Processing Methods. **Reviews on Advanced Materials Science**, **5**(2), 91-99.
94. Nanoteknoloji ve uygulamaları, (<http://nanoteknolojinedir.com/upload/files/201303190540Nanoteknoloji-ve-uygulamalari.pdf>), (Erişim tarihi: Eylül 2017).
95. Menciloğlu, Y. Z., & Menciloğlu, Y. Z. (2008). Uluslararası rekabet stratejileri: nanoteknoloji ve Türkiye.

96. Luther, W. (2006). International strategy and foresight report on nanoscience and nanotechnology.
97. Sen, P. (2005). Nanometre scale surface modification in a needle–plate exploding system. **Journal of Physics: Condensed Matter**, **17**(35), 5327.
98. Smith, B. W., & Suzuki, K. (Eds.). (2007). Microlithography: science and technology (Vol. 126). CRC press.
99. Tully, D. C., Trimble, A. R., & Frechet, J. M. (2000). Dendrimers with Thermally Labile End Groups: An Alternative Approach to Chemically Amplified Resist Materials Designed for Sub-100 nm Lithography. **Advanced Materials**, **12**(15), 1118-1122.
100. Madou, M. J. (2002). Fundamentals of microfabrication: The Science of Miniaturization. CRC press.
101. Gates, B. D., Xu, Q., Stewart, M., Ryan, D., Willson, C. G., & Whitesides, G. M. (2005). New approaches to nanofabrication: molding, printing, and other techniques. **Chemical reviews**, **105**(4), 1171-1196.
102. M. E. Stewart, M. J. Moala, J. Yao, L.B. Thompson, ve R.G.Nuzzo, **Proc. IMechE. Part N: J. Nanoengineering and Nanosystems**, 220, 81-138 (2007)
103. Goddard III, W. A., Brenner, D., Lyshevski, S. E., & Iafrate, G. J. (Eds.). (2007). Handbook of nanoscience, engineering, and technology. CRC press.
104. Bhushan, B. (Ed.). (2010). Springer handbook of nanotechnology. Springer Science & Business Media.
105. Kumar, V. (2011). Nanosilicon. **Elsevier**, 978-0-08-044528-1.
106. Döndürerek Kaplama (Spin- Coating) şematik gösterimi. (<https://www.spincoating.com/en/featured-items/sol-gel-coating-process-using-spin-coating/205/?gclid=CLP1sPKq4tECFYQK0wodE-ABvA>), (Erişim tarihi: Ocak 2017)
107. Jung, J., Bork, J., Holmgaard, T., Kortbek, N., 2004. Ellipsometry. (<http://homes.nano.aau.dk/kp/Ellipsometry/main.pdf>), (Erişim tarihi: Mart 2017)

108. Yu, C. J., Hung, C. H., Hsu, K. C., & Chou, C. (2015). Phase-shift imaging ellipsometer for measuring thin-film thickness. **Microelectronics Reliability**, **55(2)**, 352-357.
109. Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. **Physical review letters**, **56(9)**, 930.
110. Thornton, J. (2000). Scanning Probe Microscopy Training Notebook.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Özge CANPOLAT
Uyruğu: Türkiye (T.C)
Doğum Tarihi ve Yeri: 19.06.1992 - Kayseri
Medeni Durum: Bekâr
e-mail: ozgecanpolat38@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Malz. Bil. ve Müh.	2015
Lise	Sümer Fen Lisesi, Kayseri	2010

YABANCI DİL

İngilizce