

**T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATI YÜZEYLERE FARKLI YAPIDA KENDİLİĞİNDEN TOPLANAN  
TEKLİ TABAKALARIN (SAMs) OLUŞTURULMASI VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Keziban CAN  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
Konya, 2009**

**ÖZET****YÜKSEK LİSANS TEZİ****KATI YÜZEYLERE FARKLI YAPIDA KENDİLİĞİNDEN TOPLANAN  
TEKLİ TABAKALARIN (SAMs) OLUŞTURULMASI VE  
KARAKTERİZASYONU****Keziban CAN****Selçuk Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ****2009, Sayfa: 68****Jüri:****Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ (Danışman)****Prof. Dr. Salih YILDIZ (Üye)****Prof. Dr. Tevfik ATALAY (Üye)**

Bu çalışmada, son zamanlarda özellikle nanoteknolojik çalışmalarda kullanımı nedeni ile cam yüzeyi ve indiyum kalay oksit kaplı cam yüzeylere kendiliğinden toplanan tekli tabakaların oluşturulması ve karakterizasyonu incelenmiştir. Bu işlem için öncelikle yüzeyler, çeşitli çözelti ve organik çözücülerle aktif hale getirmek için muamele edilmişlerdir. Daha sonra aktifleştirilmiş yüzeylere (3-aminopropil)-trietoksisilan(APTES), (3-izosiyanatopropil)trietoksisilan(IPTES), Oktadesiltrimetoksisilan(OTMS), Oktiltrietoksisilan(OTES), bileşikleri kullanılarak kendiliğinden toplanma prosesine göre silanlama işlemi uygulanmıştır. Yüzeylerin hidrofilik ve hidrofobik özellikleri incelenmiştir. Bu aşamadan sonra biyolojik

bileşik olan Albuminin IPTES modifiyeli yüzeye bağlanması amaçlanmıştır. Her bir adımdaki reaksiyonlar floresans mikroskobu, temas açısı ölçümü, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), elektokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve dönüşümlü voltametre (CV) ile karakterize edilmiştir. Böylece cam yüzeyi ve indiyum kalay oksit cam yüzeyi arasındaki farklılıklar belirtilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Silanizasyon; indiyum kalay oksit (ITO) yüzeyi; cam yüzeyi; kendiğinden toplanma; Albumin.

**ABSTRACT****M. Sc. Thesis****FORMATION OF DIFFERENT STRUCTURE OF SELF-ASSEMBLED  
MONOLAYERS (SAMs) ON SOLID SURFACES AND  
CHARACTERIZATION****Keziban CAN****Selçuk University****Graduate School of Natural and Applied Science****Department of Chemistry****Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ****2009, Pages: 68****Jury:****Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ (Supervisor)****Prof. Dr. Salih YILDIZ (Member)****Prof. Dr. Tevfik ATALAY (Member)**

In this work, recently, characterization and formation of self-assembled monolayers (SAMs) on glass surface and indium tin oxide (ITO) surfaces have been investigated due to especially nanotechnologic studies. For this procedure, firstly, solid substrates (glass surface and ITO surface) have been treated various and organic solutions to obtain active surface. Then, silanization procedure was applied active surfaces by using (3-aminopropyl)-triethoxysilane(APTES), (3-isocyanatopropyl)triethoxysilane(IPTES), Octadecyltrimethoxysilane(OTMS), Octyltriethoxysilane(OTES), compounds according to self-assembly. Properties of

hydrophilic and hydrophobic surfaces were investigated. After this step, Albumin which is biologic compound was aimed that is binded modified with IPTES surface. At each step to reactions were characterized by using, fluoresans microscopy, contact angle measurement, atomic force microscopy (AFM),electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV). So, differences of between glass surface and indium tin oxide (ITO) surface were stated.

**Key Words:** Silanization; Indium tin oxide (ITO) surface; glass surface; self-assembly; Albumin.

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen–Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ danışmanlığında tamamlayarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans eğitimim süresince benim projede çalışarak gelişmeye yardımcı olan, gerek yurt içi gerek yurt dışı kongrelere de katılma imkânı sağlayan ve maddi olarak ta destekleyen Saygıdeğer hocam ve danışmanım Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ ' e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Beni yüksek lisansa başlarken yalnız bırakmayan desteğini esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet KOÇAK hocama çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince ettikleri maddî ve manevî yardımlarının yanı sıra her türlü sorularıma cevap bulabilmeme yardımcı olan başta Arş. Gör. Mustafa ÖZMEN olmak üzere Arş. Gör. İmren HATAY, Arş. Gör. Elif YILMAZ ÖZMEN ve Arş. Gör. Esra MALTAŞ 'a, Yüksek Lisans Öğrencisi arkadaşlarım Leyla GÜRFİDAN ve Elif KAYMAK 'a ve çalışma arkadaşım Betül ERTEKİN 'e de ayrı ayrı saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca kendi tecrübelerinden faydalandığım beni hep destekleyen, benim hep iyiliğimi düşünen Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK 'e çok teşekkür ederim.

Tez süresince kafamın takıldığı her noktada sorularıma cevap bulabildiğim Prof. Dr. Mustafa YILMAZ ' a ilgi ve sabrından dolayı çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamda gerek bilgi, gerek cihaz paylaşımı konusunda yardımlarını esirgemeyen başta Arş. Gör. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ' e ve canım arkadaşım Tuba BÜYÜKÇELEBİ ' ye çok teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bana güvendiklerini her zaman hissettiğim ve her zaman yanımda olduklarını bildiğim anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim.

**Keziban CAN**

**Konya, 2009**

ÖZET .....	I
ABSTRACT .....	III
ÖNSÖZ .....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLOLAR DİZİNİ .....	X
KISALTMA VE SEMBOLLER.....	XI
1. GİRİŞ .....	1
2. TEORİK KISIM.....	2
<b>2.1. KENDİLİĞİNDEN TOPLANMA (SELF ASSEMBLY).....</b>	<b>2</b>
2.1.1. Kendiliğinden Toplanma Prensibi .....	3
2.1.2. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar ( <i>self assembled monolayers (SAMs)</i> ).....	5
2.1.3. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakaların Kullanım Alanları.....	7
2.1.4. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar İçin Kullanılan Adsorban Yüzeyler.....	8
2.1.4.1. Cam (Lamel) Yüzeyi (Glass Surface) .....	12
2.1.4.2. İndium Kalay Oksit Kaplı Cam Yüzeyi (ITO Surface).....	12
2.1.5. Organosilikon Türevlerinin Tekli Tabakaları.....	13
<b>2.2. SİLAN KAPLAMA AJANLARI .....</b>	<b>13</b>
<b>2.3. İNCE FİLM HAZIRLAMA TEKNİKLERİ .....</b>	<b>16</b>
2.3.1. Vakumda Buharlaştırma .....	16
2.3.2. Reaktif Buharlaştırma.....	16
2.3.3. Sputtering.....	17
2.3.4. Anodizasyon.....	17
2.3.5. Elektro Kaplama.....	17
2.3.6. Kimyasal Buhar Birikimi .....	17
2.3.7. Kimyasal Banyo Birikimi.....	18
2.3.8. Sol-Gel Yöntemi .....	18
2.3.8.1. Daldırma işlemi ile film oluşturma .....	18
2.3.8.2. Döndürme işlemi ile film oluşumu.....	20
2.3.9. Püskürtme Yöntemi .....	21
2.3.10. Elektroforez ( <i>Electrophoresis</i> ) Yöntemi.....	21
2.3.11. Termoforez ( <i>Termophoresis</i> ) Yöntemi .....	21
2.3.12. Yerleştirme.....	21
2.3.13. Langmuir-Blodgett tekniği.....	21
<b>2.4. ELEKTROANALİTİK TEKNİKLER VE SINIFLANDIRILMASI.....</b>	<b>23</b>
2.4.1. Dönüşümlü voltametri (CV).....	25
2.4.1.1. Tersinir reaksiyonlar .....	27
2.4.1.2. Tersinmez reaksiyonlar .....	29
2.4.1.3. Voltametriye kullanılan çözücüler ve destek elektrolitler .....	30
2.4.2. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS).....	31
<b>2.5. ATOMİK KUVVET MİKROSKOPİSİ (AFM).....</b>	<b>33</b>
2.5.1. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) İle Ölçülebilecek Özellikler.....	33
2.5.2. Atomik Kuvvet Mikroskopisinin Çalışma Prensibi .....	34
2.5.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisinin (AFM) Avantajları.....	35
2.5.4. Atomik Kuvvet Mikroskopisinin (AFM) Dezavantajları .....	35
2.5.5. Atomik Kuvvet Mikroskopisinin (AFM) Kullanım Alanları .....	35
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	37
4. MATERYAL VE METOT .....	45
<b>4.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER .....</b>	<b>45</b>
<b>4.2. KULLANILAN ALET VE CİHAZLAR.....</b>	<b>46</b>
4.2.1. Su Temas Açısı ( <i>Contact Angle</i> ).....	46
4.2.2. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	46

4.2.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) .....	46
4.2.4. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) .....	47
4.2.5. Floresans Mikroskopu .....	47
4.2.6. Vakum Etüvü .....	47
4.2.7. Ultra saf su Cihazı .....	47
4.2.8. Ultrasonik Su Banyosu .....	48
<b>4.3. KULLANILAN ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI.....</b>	<b>48</b>
4.3.1. Yüzeyleri aktifleştirmek için kullanılan çözeltilerin hazırlanması .....	48
4.3.2. Silanlama çözeltilerinin hazırlanması .....	48
4.3.2.1. (3-aminopropil)-trietoksisilan(APTES) çözeltisinin hazırlanması .....	48
4.3.2.2. (3-izosiyanatopropil)trietoksisilan(IPTES) çözeltisinin hazırlanması .....	48
4.3.2.3. Oktadesiltrimetoksisilan(OTMS) çözeltisinin hazırlanması .....	48
4.3.2.4. Oktiltrioksisilan(OTES) çözeltisinin hazırlanması .....	49
4.3.3. Albumin çözeltisinin hazırlanması .....	49
4.3.4. Elektroanalitik Ölçümler için çözeltilerin hazırlanması .....	49
<b>5. DENEYSEL KISIM.....</b>	<b>50</b>
<b>5.1. SUBSTRATLARIN TEMİZLENMESİ VE AKTİFLEŞTİRİLMESİ.....</b>	<b>50</b>
<b>5.2. CAM YÜZEYLERİMİZİN SILAN ÇÖZELTİLERİ İLE MUAMELE EDİLMESİ.....</b>	<b>51</b>
<b>5.3. SILANLANMIŞ YÜZEYE ALBUMİN PROTEİNİN İMMOBİLİZASYONU .....</b>	<b>51</b>
<b>5.4. KENDİLİĞİNDEN TOPLANAN TEKLİ TABAKALARIN KARAKTERİZASYONU .....</b>	<b>53</b>
5.4.1. Su Temas Açısı (Contact Angle) ile Yüzey Karakterizasyon .....	53
5.4.2. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ile Karakterizasyon .....	56
5.4.3. Dönüşümlü Voltametri ile Karakterizasyon.....	58
<b>5.5. ALBUMİN İMMOBİLİZASYONDAN SONRAKİ ITO YÜZEYLERİMİZİN KARAKTERİZASYONU ...</b>	<b>60</b>
5.5.1. Su Temas Açısı (Contact Angle) ile Yüzey Karakterizasyonu.....	60
5.5.2. Floresans Mikroskopu ile Yüzey Karakterizasyonu.....	61
5.5.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ile Yüzey Karakterizasyonu .....	61
5.5.4. Atomik Kuvvet Mikroskopu ile Yüzey Karakterizasyonu .....	62
<b>6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....</b>	<b>63</b>
<b>7. KAYNAKLAR .....</b>	<b>65</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>68</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 2.1.** Katı destek madde üzerine sıvı çözeltilerden molekül transferi ile tekli tabaka oluşumunun şematik gösterimi.
- Şekil 2.2.** Hidroksillenmiş yüzey üzerinde alkil-silan bileşiği ile oluşturulan tekli tabakanın şematik gösterimi.
- Şekil 2.3.** Kendiliğinden toplanan tekli tabaka içinde bulunan çekim kuvvetlerinin şematik gösterimi.
- Şekil 2.4.** Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakaların (SAM) Hazırlanması
- Şekil 2.5.** Altın yüzeyine kovalent bağlanma ile enzim bağlanarak oluşan tekli tabaka yapının şematik gösterimi.
- Şekil 2.6.** Cam yüzeyi üzerine oluşan tekli tabaka yapının şematik gösterimi.
- Şekil 2.7.** Cam kürecik yüzeyi üzerine hazırlanmış tekli tabaka yapı.
- Şekil 2.9.** Bir inorganik yüzey için silan kaplama ajanlarının ideal reaksiyonu.
- Şekil 2.10.** Daldırma yöntemi ile film oluşturma prosesinin aşamaları.
- Şekil 2.11.** Döndürme yöntemi ile film oluşturma prosesinin aşamaları.
- Şekil 2.12** Langmuir-Blodgett Yöntemi ile Film Oluşturma.
- Şekil 2.13.** Üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi.
- Şekil 2.14.** Dönüşümlü voltametri tekniğinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi (dönüşümlü voltamogram).
- Şekil 2.15.** Dönüşümlü voltametrde potansiyel taraması ve zaman-potansiyel eğrisi.
- Şekil 2.16.** Genel elektriksel elemanların şematik gösterimi.
- Şekil 2.17.** Randles devresinin şematik gösterimi.
- Şekil 2.18.** Atomik Kuvvet Mikroskopisinin (AFM) Çalışma Prensipleri.
- Şekil 3.1.** ITO yüzeyi üzerine epoksisilan monolayeri ve Escherichia coli immobilizasyonu.
- Şekil 5.1.** ITO yüzeyi üzerine silan bileşiklerinin ve Albumin immobilizasyonunun kademe kademe basamakları.
- Şekil 5.2.** Cam yüzeyleri üzerinde su damlacığının ölçülen temas açıları (a) Aktif cam yüzeyi, (b) Cam-APTES yüzeyi, (c) Cam-IPTES yüzeyi, (d) Cam-OTMS yüzeyi, (e) Cam-OTES yüzeyi.

**Şekil 5.3.** ITO yüzeyleri üzerinde su damlacığının ölçülen temas açıları (a) Aktif ITO yüzeyi, (b) ITO-APTES yüzeyi, (c) ITO-IPTES yüzeyi, (d) ITO-OTMS yüzeyi, (e) ITO-OTES yüzeyi.

**Şekil 5.4.** 2D ve 3D boyutlu AFM görüntüleri (a) ITO yüzeyi, (b) ITO-APTES yüzeyi, (c) ITO-IPTES yüzeyi, (d) ITO-OTMS yüzeyi, (e) ITO-OTES yüzeyi.

**Şekil 5.5.** ITO yüzeyi ve modifiye yüzeylerin 0.1 M TBATBF içeren asetonitrildeki 100 mV/s tarama hızında  $10^{-3}$  M ferrosen redoks probunda dönüşümlü voltamogramları.

**Şekil 5.6.** ITO yüzeyi ve modifiye yüzeylerin  $10^{-3}$  M  $K_3Fe(CN)_6$  içeren Britton-Robinson çözeltisindeki (BR) (pH=2) 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları.

**Şekil 5.7.** ITO yüzeyi ve modifiye yüzeylerin  $10^{-3}$  M  $Ru(NH_3)_6^{3+}$  içeren 0.1 M KCl çözeltisindeki 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları.

**Şekil 5.8.** Albumin modifiyeli ITO yüzeyimizin ölçülen su temas açısı.

**Şekil 5.9.** Albumin modifiyeli ITO yüzeyimizin FTIC ile muamele edildikten sonraki floresans mikroskobu görüntüsü.

**Şekil 5.10.** 0.1 M KCl da çözülmüş  $K_{3/4}Fe(CN)_6$  varlığında (a) Aktif ITO yüzeyi, (b) ITO-IPTES yüzeyi, (c) ITO-IPTES-Albumin yüzeyi Spektroskopik İmpedans Ölçümleri.

**Şekil 5.11.** Albumin modifiyeli ITO yüzeyin AFM görüntüsü.

**TABLolar DİZİNİ**

**Tablo 2.1.** Kendiliğinden toplanmada etkin olan bağlar ve örnekler.

**Tablo 2.2.** Ticari silan kaplama ajanlarının seçimi.

**Tablo 2.3.** Daldırma yönteminin avantajları.

**Tablo 5.1.** Cam yüzeyler üzerinde suyun temas açısı ölçüm değerleri.

**Tablo 5.2.** ITO yüzeyler üzerinde suyun temas açısı ölçüm değerleri.

**Tablo 5.3.** ITO yüzeyler üzerinde AFM Pürüzlülük değerleri.

**KISALTMA VE SEMBOLLER**

- ITO:** İndiyum kalay oksit
- APTES:** 3-aminopropiltrioksisilan
- IPTES:** (3-izosiyanatopropil)-trioksisilan
- OTES:** Oktiltrioksisilan
- OTMS:** Oktadesiltrimetoksisilan
- SAM:** Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar
- CVD:** Kimyasal Buhar Depozisyonu
- RCA1:** %25 NH<sub>3</sub>, %30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O (1:1:5)
- RCA2:** %30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, %37 HCl ve H<sub>2</sub>O (1:1:5)
- HTS:** 6-hekzan-1-eniltrioklorosilan
- PEI:** polyetenimin
- GC:** Gaz Kromatografisi
- HPLC:** Yüksek Basınçta Sıvı Kromatografisi
- DMF:** dimetilformamid
- DMSO:** dimetilsülfoksit
- TBATFB:** tetrabütülamonyumtetrafloroborat
- TBATFP:** tetrabütülamonyumtetrafloroperklorat
- LB:** Langmuir-Blodgett
- CV:** Dönüşümlü Voltametre
- EIS:** Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
- AFM:** Atomik Kuvvet Mikroskobu
- OTS:** oktadesiltrioklorosilan
- SEM:** Taramalı Eloktron Mikroskobu
- ECSTM:** Elektrokimyasal Tarama Mikroskop
- ESR:** Elektron spin rezonans
- XPS:** X-ışınımlı (X-ray) fotoelektron spektroskopisi
- HPI:** hidroksilpoliimid
- ChOx:** kolesterol oksidaz
- μCP:** mikrokontakt baskılama
- PDITC:** 1,4-fenilendiizotiysiyanat

## 1.GİRİŞ

Biyosensör çalışmalarında yüzey karakterizasyonu, elektrotların modifikasyonu ve elektronik maddeler için oldukça önemlidir (Moore ve ark., 2006). Yüzey bileşimindeki değişimler yüzeyin kimyasını etkilemekle beraber depozisyon prosesleri tarafından çalışmalar yapılabilir. Günümüzde yüzey karakterizasyonu için birçok destek maddeler kullanılmaktadır. En önemlileri arasında altın kaplı filmler, cam, silikon, mika, cam kürecikler, titanyum oksit kaplı cam yüzeyi ve indiyum kalay oksit kaplı cam yüzeyleri bulunmaktadır. Kullanılan destek madde, bağlanacak maddeye ve onların nasıl immobilize edileceğine dayanır. Adsorpsiyon, kovalent bağlanma, Van der Waals kuvvetleri ile yüzeylere kendiliğinden toplanma ya da Langmuir-Blodgett tekniği en önemli immobilizasyon teknikleri olarak tanımlanmaktadır (Amrein ve Müller, 1999). Çeşitli yarı iletken elektrotlar arasında indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam yüzeyi biyolojik sistemlerin karakterizasyonu için çok önemli bir materyaldir. Son zamanlarda, ITO kaplı cam yüzeyleri çok geniş bir alanda ince iletken bir katı destek olarak sensör gelişmelerinde kullanılmaktadır. ITO yüzeyleri geniş bir uygulama olarak örneğin gaz sensörü, impedans elektrotları, sıvı kristal görüntüleme, ısı yansıtıcı aynalar, solar hücrelerde ve diğer opto-elektriksel aletlerde kullanılmaktadır (Moore ve ark., 2006). ITO katı destek maddeler yaygın bir şekilde optik absorbansa redoks geçişlerini içeren değişikliklere uğrayan elektroaktif ince filmlerin spektrokimyasal çalışmalarında kullanılmaktadır. Biyomoleküllerin immobilizasyonu örneğin antikorlar, reseptörler (alıcı), enzimler ya da katı destek üzerine DNA biyoelektronik sistemler ya da biyosensörlerin yapılmasında önemli bir kriterdir. Katı yüzey üzerine kendiliğinden toplanan organik tekli tabakalar (SAMs), biyomoleküllerin immobilizasyonu için önemli uygun fonksiyonel tabaka olduğu kabul edilmektedir.

Bu çalışmada, farklı yapıdaki silan maddelerinin kendiliğinden toplanma yoluyla ITO yüzey üzerine biriktirilmesi gerçekleştirilmiş, ardından biyolojik bir madde ile fonksiyonlaşması yapılmıştır. Daha sonra hazırlanan yüzeyler karakterize edilmiştir.

## 2. TEORİK KISIM

### 2.1. Kendiliğinden Toplanma (Self Assembly)

Kendiliğinden toplanma insan müdahalesi olmadan atomların, moleküllerin, molekül topluluklarının kendilerini düzgün bir şekilde yüzeylere düzenlemeleri olarak ifade edilebilir (Whitesides 2002). Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar (SAMs) bir katı yüzeyde aktif bir yüzey aktifin adsorpsiyonu ile oluşan düzenli moleküler toplanmalardır.

Kimyasal sistemlerde kendiliğinden toplanmaya verilebilecek örnekler şunlardır:

- Kristallerin büyümesi,
- Sıvı kristallerin oluşumu,
- İki tabakalı sentetik lipitlerin kendiliğinden oluşması,
- Metal koordinasyon komplekslerinin sentezlenmesi,
- Yüzeylerde moleküllerin düzgün bir şekilde hizalanmalarıdır.

SAM araştırmalarındaki fonksiyonelleştirme kimyasal değişimleri göstermekte olup kontrollü olarak heterobifonksiyonel bileşikler ile devam etmektedir. Kimya geleneksel disiplinlerden uzaklaşarak disiplinler arası alanlara girmekte ve kimyacıların araştırmaları fizik, biyoloji ve mühendislik anabirimlerini içine alan bir hale gelmektedir. Moleküler toplanmanın fabrikasyonu ve uygulanması, biyomineralizasyon, hiyerarşik yapı ve fonksiyon, yapı-fonksiyon ilişkisinin açıklanması uygulamalı kimyanın temel konularını oluşturmaktadır. Langmuir-Blodgett filmleri ve kendiliğinden toplanma supramoleküler yapıların fabrikasyonu için temel teknik olma özelliğini sürdürmektedir.

Son yıllarda yapılan çalışmalar sadece altın yüzeyine tiyollerin bağlanarak fonksiyonelleştirilmesi ve uygulamaları değildir. Hidroksil grubu vasıtası ile yüzeylerin silanlar ile fonksiyonelleştirilmesi ve teknolojiye uygulamaları önemli sistemler olup tekli tabakaların hazırlanmasında tekrarlanabilirliğin arttırılması için (daha iyi hale getirilmesi için) çalışmalar devam etmektedir.

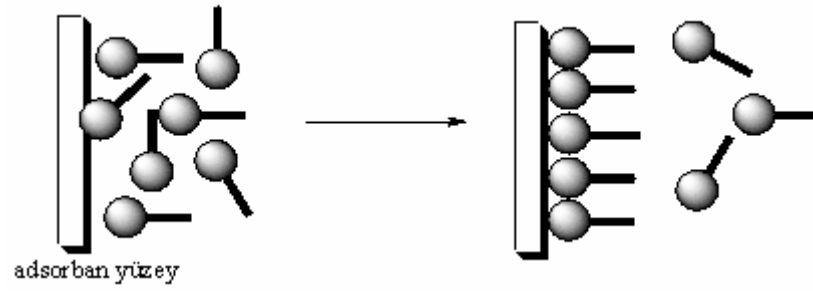
Kendiliğinden toplanma işleminde etkin olan bağlar ve etkileşimlere örnekler Tablo 2.1’de görülebilir.

**Tablo 2.1.** Kendiliğinden toplanmada etkin olan bağlar ve örnekler.

<b>Bağlar</b>	<b>Örnekler</b>
İnorganik metal-ligand	Metal tuzları
Hidrojen Bağları	Nükleotid baz çiftleri
Elektrostatik etkileşimler	Proteinlerdeki tuz köprüleri
Hidrofobik etkileşimler	Miseller
Atomik $\pi$ -yığımları ve yük transferi	Nükleik asitler; J-toplulukları
Van der Waals etkileşimleri	N-Alkaline kristalleri

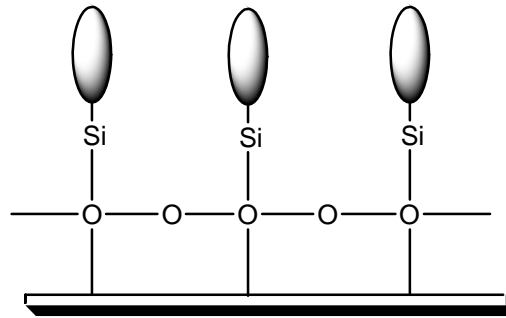
### 2.1.1. Kendiliğinden Toplanma Prensibi

Zisman ve ark., 1946 yılında laboratuvar çalışmaları sırasında, hegzadekan içinde seyreltik eicosyl alkol çözeltisi ile yaptıkları deneylerde, bu çözeltinin erlenmayerin cam yüzeyine yapıştığını ve duvarının ıslanmadığını fark etmişlerdir. Islanma ve seyrelme aşamaları ile devam ettikleri çalışmalarında cam yüzeyinin alkol ile kaplandığını ve kaplanan bu yapının tek molekülle bir film den ibaret olduğunu bulmuşlardır. Zisman bu filmler için yüzey üzerine dikey olarak bağlanmış olan n-alkil zincirlerini modellemeyi ve birbirine komşu zincirler üzerine bağlı metilen grupları arasında van der Waals etkileşimleri sonucu oluşmuş yakın istiflenen gruplar oluşturmayı önermiştir. Bütün metil gruplarını yüzey üzerinde toplayarak, çeşitli organik çözücüler ile pürüzsüz ve homojen yüzeyler hazırlamak için, polar fonksiyonel baş gruplar ile uzun zincirli hidrokarbon bileşiklerinin tekli tabaka filmlerini oluşturmuşlardır. Kendiliğinden toplanma ile ilgili çalışmalar bir süre devam etmiş ve yüzey karakterizasyon tekniklerinin geliştirilmesi ile 1980 lerden sonra güncelliğini korumuş ve bu konuda çalışmalara ilgi tekrar artmıştır (OFFORD, D.A., 1995).



**Şekil 2.1.** Katı destek madde üzerine sıvı çözeltiliden molekül transferi ile tekli tabaka oluşumunun şematik gösterimi.

Kendiliğinden toplanan tekli tabakaların oluşumu, uygun adsorplanan molekülleri içeren sıvı çözeltiliye katı bir adsorban yüzey daldırılması ile herhangi bir dış müdahale olmadan belirli bir süre sonunda moleküllerin düzenli yapıda olmak üzere bir araya gelmeleri esasına dayanır. Kimyasal sorpsiyon olarak meydana gelen bu proseste, iyi düzenlenmiş tek molekül kalınlığında yüzey tabakası oluşmaktadır (Şekil 2.1). Genellikle adsorban olarak hidroksillenmiş yüzeyin alkil-silan içeren organik çözücü ortamında oluşturulan tekli tabaka yapı değişik çözücüler ile yıkanır ve inert ortamda kurutulur. Temiz adsorban yüzeyi tamamen hidrofilik özelliktedir ve yapı üzerinde bulunan moleküller hem birbiri ile hem de yüzey ile kuvvetli kimyasal bağlar kurmuşlardır. Şekil 2.2. de hidroksillenmiş yüzeylerden meydana gelmiş olan katı destek madde üzerine oluşturulmuş alkil-silan tekli tabaka yapı görülmektedir.



**Şekil 2.2.** Hidroksillenmiş yüzey üzerinde alkil-silan bileşiği ile oluşturulan tekli tabakanın şematik gösterimi. (Ulman, A., 1991)

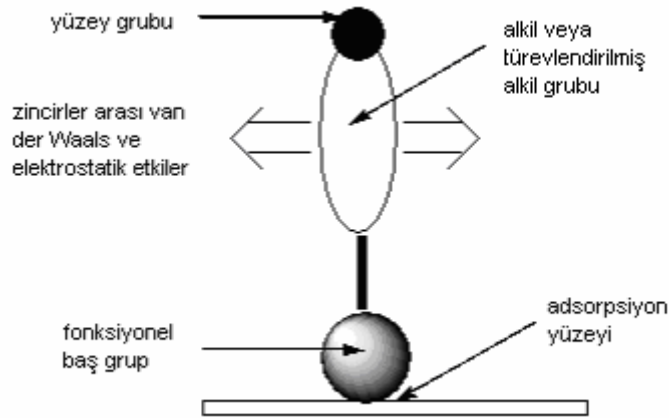


### 2.1.2. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar (self assembled monolayers (SAMs))

Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar, organik çözücü içinde çözünmüş olan yüzey aktif maddelerin (surfaktanlar) çözeltisine katı adsorban maddenin daldırılması ile kendiliğinden meydana gelen moleküler yapılardır ve üç kısımda incelenebilir. Bu moleküler gruplar;

- Fonksiyonel baş grup
- Alkil zincirleri
- Yüzey grubu

olmak üzere isimlendirilmişlerdir (Ulman 1991).



**Şekil 2.3.** Kendiliğinden toplanan tekli tabaka içinde bulunan çekim kuvvetlerinin şematik gösterimi.

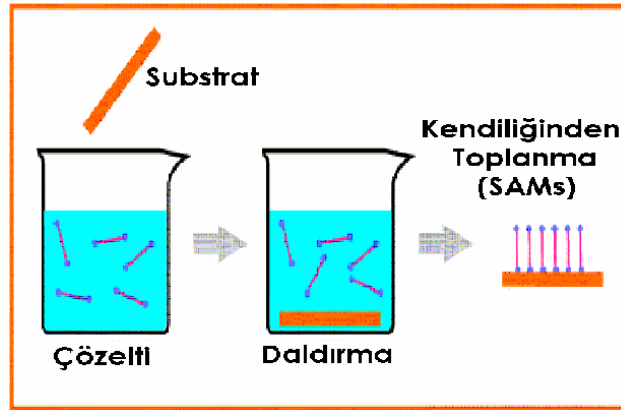
Şekil 2.3. üzerinde gösterilen ilk grup, yüzey üzerindeki kimyasal sorpsiyon ile çoğu egzotermik olan reaksiyonları gerçekleştiren fonksiyonel baş gruptur. Yüzey ile molekül arasındaki kuvvetli çekim sonucu, fonksiyonel baş grup ile yüzey arasında kimyasal bir bağ meydana gelir. Eğer hidroksilleşmiş yüzeyler üzerinde alkil-tri(kloro, amino...) silan bileşiklerinden biri bağlı ise kovalent Si-O bağı, altın yüzeyi üzerinde alkentiol bileşiği bağlı ise Au-S bağı, AgO/Ag yüzeyi üzerine karboksilik asit bileşiği bağlı ise iyonik  $-CO_2^-Ag^+$  bağı, bir miktar polarlık içermekle beraber, kovalent olarak meydana gelmektedir. Adsorban yüzey ile fonksiyonel baş grup arasındaki egzotermik etkileşiminin sonucu, moleküller yüzey üzerinde kendilerine bağlanmak için uygun bir yer bulmaya çalışır ve bu moleküller çözelti ortamında

diğer molekülleri de iterek yüzeye adsorbe olmasını sağlar. Moleküler seviyede kendiliğinden toplanma olayının açıklanabilmesi için, son bağlanan grupların bazı yüzey hareketlerini gerçekleştirdiğini kabul etmek gerekir. London kuvvetleri ve van der Waals kuvvetleri gibi çekim güçleri, birbirine yeteri kadar yakın olan moleküllerin kendiliğinden bir araya gelerek köprü kurmaları neticesinde yüzeye uniform yapıda bağlanmasını sağlar (Gooding ve ark., 1997).

Tekli tabakalar üzerinde bulunan ikinci moleküler kısım alkil zincirleridir. Amphifilik hidrokarbon moleküllerinin kendiliğinden toplanması olayını sadece alkil zincirleri arasındaki etkileşim ile açıklamak mümkün olmayacağı için kimyasal sorpsiyon etkisi de düşünülmelidir. Bu gruba bağlı olan bir sonraki grup tekli tabakanın yüzeyini oluşturur. Basit alkil zincirlerinin ( $C_nH_{2n+1}$ ) oluşumunda en etkili kuvvet van der Waals etkileşimleridir. Diğer taraftan, bazı durumlarda, alkil zincirlerine polar bir grup bağlanırsa, van der Waals çekimlerinden daha önemli bir etki olan elektrostatik çekimler oluşmaktadır.

Tekli tabakaların üçüncü moleküler kısmı, uç kısımda yer alan ve fonksiyonelliği olan gruptur. Bu yüzey gruplarının oda sıcaklığında düzenli yapıda olmadığı, metil uçlu tekli tabaka yapılarında helyum kırınımı ve FTIR çalışmaları ile hidroksil uçlu yapılarda ise yüzey karakterizasyon çalışmaları ile açığa çıkarılmıştır (Ulman, A., 1991).

Katı destek maddelerden oluşmuş adsorban yüzeyler üzerine nanometre kalınlığında düzenli bir yapıya sahip organik filmlerin oluşturulması konusunda çalışmalar giderek yaygınlaşmıştır. Fonksiyonlu yüzeylere sahip tekli tabakalar (kendiliğinden oluşan tekli tabakalar), silan,  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-SH$  gibi fonksiyonel grup bulunduran bileşiklerin Au, Cu, Ag, Pt, Hg, GaAs, cam,  $SiO_2$  gibi destek yüzeyler üzerine immobilizasyonu ile oluşturulmaktadır. Oluşturulan bu fonksiyonel yüzeyler, optik, manyetik, elektronik ve yüzey özelliklerinden faydalanılarak kataliz, yenilenebilir güç kaynakları, kimyasal sensörler, korozyon önleyici kaplamalar, nanoelektronik cihazların üretimi ve nanoteknoloji gibi çok geniş bir alanda kullanım sahasına sahiptir. Ayrıca tekli tabakalar, günümüzde yaygın olarak toksik metallerin seçimli adsorpsiyon ile uzaklaştırılması için de kullanılmaktadır. Bunun için destek madde yüzeyinin seçimlilik özellikleri çeşitli organik moleküller ile modifiye edilerek arttırılabilmektedir (Chaki ve ark., 2001).



**Şekil 2.4.** Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakaların (SAM) Hazırlanması

### 2.1.3. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakaların Kullanım Alanları

Kendiliğinden toplanan tabakaların farklı alanlarda uygulamaları mevcuttur. Başlıklar halinde başlıca uygulama alanları;

- Sıkı istiflenmiş ve kararlı yapılarından dolayı korozyon ve aşınmayı önlemede,
- Moleküler olarak mükemmel düzenli bir yapıda oldukları için elektro optik cihazlarda,
- Kimyasal, biyokimyasal, inorganik ve pH sensörü olarak,
- Mikro elektronik alanında,
- Kimyasal buhar depozisyonunda (CVD),
- Yakıt hücreleri,
- İyon pilleri,
- İlaç sanayisinde kapsül malzemesi,

olarak sıralanabilir. Bunlara ilave olarak, moleküler tanıma, enzimlerin yüzeylere seçici bağlanması, organik materyallerin metalleşmesi, moleküler kristal büyümesi, sıvı kristallerin belirli yönde dizilimi, pH ya duyarlı cihazlar, mikrometre veya nanometre boyutunda desenli yüzeyler, iletken moleküler teller ve foto dirençler, yüzeydeki biyomolekül immobilizasyonunda biyomembran uygulamasında ve model destek maddesi olarak kullanılmaları gibi geniş bir alanda uygulamalara sahiptirler.

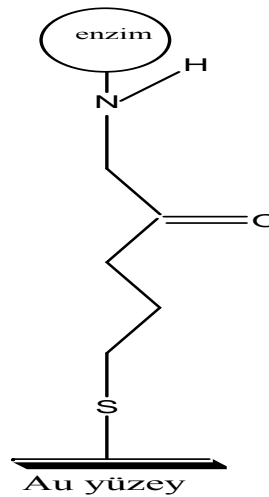
#### 2.1.4. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar İçin Kullanılan Adsorban Yüzeyler

Farklı yüzeyler üzerinde moleküler yapıda tekli tabaka oluşturma çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir. İnce film oluşturmak için destek madde olarak, cam, quartz, alüminyum, krom, kalay gibi metallerin oksit formları ve ( $Al_2O_3/Al$  gibi) hidrofilik yüzeyler kullanılmıştır. Bunların yanında, günümüzde oldukça yaygın bir şekilde kullanılan destek maddelerden biri de indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam yüzeylerlerdir.

Adsorban yüzeylerinin kullanımdan önce çok dikkatli bir şekilde temizlenmesi gerektiği belirtilmiştir. Bu işlem hem yüzeydeki kirlilikleri uzaklaştırmaya hem de yüzeyi hidrofilik hale getirmeye yardımcı olmaktadır. Cam veya silika jel gibi  $-Si$  içeren destek maddelerinin yüzeyleri genellikle 1 saat  $120^\circ C$  de 4:1 oranında derişik  $H_2SO_4$  ve  $H_2O_2$  karışımı ile (pirana çözeltisi) muamele edilerek temizlenmektedir (Kim ve ark., 2004; Flink ve ark., 2001; Li ve ark., 2004). Bunun yanında 4 M NaOH ile veya derişik HCl ile bu yüzeylerin muamelesi sonucunda da temizlenmiş yüzeyler elde edilebilmektedir (Blount ve ark., 1980). Temizlenmiş silikon destek maddesini saf su içinde bekletilerek saklanması halinde temizlendikten 48 saat sonra bile hala hidrofilikliğini büyük oranda koruduğu belirtilmiştir. Silisyum dioksit ( $SiO_2$ ) yüzeylerin pirana çözeltisi ile muamele edilmesi ile oluşan Si-OH gruplarının konsantrasyonunun, alkil zincirlerinin konsantrasyonuna eşit olduğu bulunmuştur (Ulman, 1996).

Altın yüzeyler spektroskopi çalışmaları için uygun bir destek maddesi oluşturmaktadır. Temizlenmiş altın yüzeyleri kolaylıkla kirlenebilir, bunun sonucunda oluşan filmler homojen olmayan değişken özellikli yüzeyler içerir. CVD (Chemical Vapour Depozition) prosesi ile cam yüzeyler üzerine altın moleküllerinin tekli tabaka oluşturma çalışmaları için, buharlaştırılmış altın molekülleri cam gibi katı bir destek yüzey üzerine yoğunlaştırılır. Daha sonra temizleme prosedürü olarak, su veya etanol ile bu maddeler muamele edilebilir. Eğer daha fazla temiz bir yüzey gerekli ise altın yüzeylerinin çok kısa bir süre pirana veya diğer temizleyici çözeltiler ile muamele edilebileceği belirtilmiştir. Ancak bu işlem yüzeylerin kalınlığını değiştirip uniform yapıyı bozabileceği için çok dikkatli uygulanması gerekmektedir (Berchmans ve ark., 2000). Au tekli tabaka yapıları bu şekilde temizlemenin yanında,

$\text{CCl}_3\text{CH}_3$  ile 30 dakika muamele ederek veya argon plazması ile kısa sürede (3-5 dakika) temizlenebilir. Fakat her iki temizleme prosedürü de organik kirlilikleri yüzeyden temizlemesine rağmen hidrofilik yüzeyler oluşmasını sağlamazlar. Altın yüzeyi üzerine tekli tabaka oluşturma çalışmaları yapılmış (Gooding ve Hibbert, 1997), ve sonucunda kovalent bağlanma ile adsorban yüzeye glikoz oksidaz bileşiği bağlanarak enzim elektrodu oluşturulmuştur.



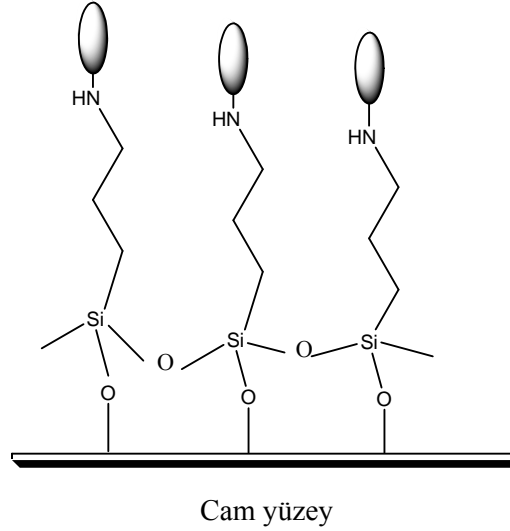
**Şekil 2.5.** Altın yüzeyine kovalent bağlanma ile enzim bağlanarak oluşan tekli tabaka yapının şematik gösterimi.

Gümüş, (Ag/Si) yüzeyleri adsorban madde olarak kullanılırken, buharlaştırıcıdan alınır alınmaz hemen kullanılmasının gerektiği, bekletildiği takdirde  $\text{CCl}_3\text{CH}_3$  veya argon plazması ile yüzey temizlenmesine ihtiyaç olduğu ifade edilmiştir (Smith ve ark., 1984).

Galyum arsenit (GaAs), % 35-37 lik HCl çözeltisi ile 5 dakika ultrasonik banyoda bekleterek ya da pirana çözeltisi veya brom-metanol ile muamele edilerek temizlenebileceği ve hidrofilik hale getirilebileceği vurgulanmıştır (Abdelghani ve Jacquin, 2000; Ye ve ark., 2003).

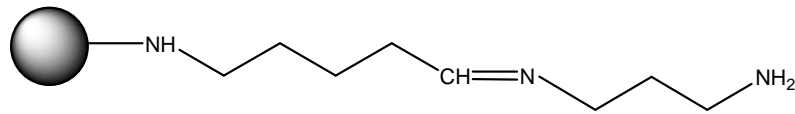
Cam yüzeyler ise, derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve %30  $\text{H}_2\text{O}_2$  (4:1) karışımında,  $120^\circ\text{C}$  de muamele edilerek temizlendiği ve aktive edildiği belirtilmiştir. Yüzeyin daha sonra sırası ile su, etanol ve aseton ile yıkandığı ve azot atmosferi altında kurutulduğu ifade edilmiştir. Flink ve ark., (2001), çalışmalarında pirana çözeltisi kullanarak aktive

ettikleri cam yüzeyine silanlama vasıtası olarak 3-aminopropiltrimetoksi silan bileşimini bağladıktan sonra boyar madde özelliği taşıyan çeşitli organik moleküller ile fonksiyonelleştirme özelliğini incelemişlerdir. Daha sonra bu yapıyı floresans mikroskobu kullanarak karakterize etmişlerdir.



**Şekil 2.6.** Cam yüzeyi üzerine oluşan tekli tabaka yapının şematik gösterimi.

Ayrıca destek maddesi olarak cam yüzey yerine cam kürecikler (glass beads) de adsorban madde olarak kullanılmıştır. Aşağıda adsorban yüzey olarak cam kürecik kullanılarak hazırlanmış tekli tabaka yapıya bir örnek verilmiştir;



**Şekil 2.7.** Cam kürecik yüzeyi üzerine hazırlanmış tekli tabaka yapı (Liu ve ark., 2002).

Cam kürecikler 4M lık NaOH çözeltisi kullanılarak 100 °C de aktive edilmiştir.

Atomik olarak düzgün yüzeyli tekli tabakalar hazırlamak için, aktive edilmiş mika da oldukça geniş bir alanda kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2002). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzeyler de tekli tabaka hazırlama çalışmaları için kullanıldığı görülmüştür (Wang ve ark., 2004).

Son yıllarda kullanılan bir diğer yüzey de Si wafer lardır. Bu yüzeylerin aktifleştirilmesi deterjanlı su ile ultrasonik banyoda muamele edilmesinden sonra %25 NH<sub>3</sub>, %30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O (1:1:5) (RCA1 çözeltisi) ile muamele edilmiştir. Bunun da ardından %30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, %37 HCl ve H<sub>2</sub>O (1:1:5) (RCA2 çözeltisi) ile muamele edilip deiyonize sudan geçirilip azot atmosferinde kurutulmuştur. Lee ve ark., (2003), 6-hekzan-1-eniltri-klorosilan (HTS) ile Silikon yüzey üzerine kendiliğinden toplanma metodu ile modifikasyonu gerçekleştirmiş ve ardından da polyetenimin (PEI) ile  $\mu$ CP yöntemi ile modifikasyon yapmışlardır.

Tekli tabaka oluşumu için, organik amphifilik yapıların saflığı çok önemlidir. Amphifilikler içinde herhangi bir kirlilik bulunduğu zaman, bu safsızlık çözünse bile yapı içinde bir miktar kalacaktır. Elde edilen tekli tabaka da bu oranda saf olmayacaktır. Oluşan moleküler tekli tabaka yapının saflığını tayin etmek için ne elementel analiz ne de proton NMR gibi spektroskopik yöntemler yeterli değildir. Bunu anlamamanın tek yolu buharlaşabilen moleküller için gaz kromatografisi (GC), polimer ve kompleks moleküller için yüksek basınçta sıvı kromatografisi (HPLC) metotlarıdır.

Adsorban yüzeyi için sağlanması gereken aynı temizlik kriterleri deney ortamında kullanılan organik çözücüler, inorganik asitler, bazlar, ilave edilen tuzlar, saf su ve son olarak kullanılan tüm cam malzemeler için de geçerlidir. Ancak, organik çözücülerini saflaştırmak için destilasyon metodu önerilmemektedir, çünkü laboratuvarında gereken küçük bir miktar organik madde için büyük hacimde madde harcanmaktadır. Yüksek saflıkta çözücü elde etmenin en iyi yolu kuru bazik alümina kolonundan çözücüyü geçirmektir. Bazen tek bir uygulama yetersiz kalabilir ve elde edilen yarı saf çözücü aynı maddeleri kullanarak yeni hazırlanmış kolondan tekrar geçirilir. Daha sonra çözücü koyu renkli şişede, azot atmosferinde ve +4°C de saklanmalıdır (Ulman, A.,1991).

Kendiliğinden oluşan tekli tabakaları sentezlemek için kullanılan katı destek maddeleri ve bu yüzeylere immobilize olan organik moleküllerin değiştirilmesi ile farklı amaçlara uygun ve değişik kullanım alanlarına sahip yapılar elde edilebileceği belirtilmektedir.

#### 2.1.4.1. Cam (Lamel) Yüzeyi (Glass Surface)

Camın özellikleri bileşimini, üretim tekniklerini ya da ikisini modifiye ederek yoğun bir oran üzerinde değiştirilebilir ve düzenlenebilir. Herhangi bir cam mekanik, optik, kimyasal ve ısıl özellikleri ayrı olarak meydana gelmeyebilir. Herhangi cam, özelliğinin bir bileşimini sunar ve bir üretim için tek başına cam seçimi önemli bir bileşimdir. Genellikle bir özellik diğer özelliklerde bir değişime sebep olmaksızın değiştirilmeyebilir. Cam, korozyona karşı diğer maddelere göre çok daha dirençlidir. İletkenlik ya da elektriği iletme yeteneği özdirencin karşıtıdır. Cam, diğer yalıtkan maddeler gibi elektriğin bölümüne yüksek bir dayanıklılık sağlamaktadır. Bu özellik, camın bileşimi boyunca elektrik akımına karşı direncini ölçtüğü zaman hacim elektrik özdirenci ve yüzey boyunca akımın direncini ölçtüğünde yüzey elektrik özdirenci olarak adlandırılmaktadır.

#### 2.1.4.2. İndium Kalay Oksit Kaplı Cam Yüzeyi (ITO Surface)

İndiyum kalay oksit (ITO) geniş bant aralığına sahip (3,5 eV), n-tipi bir yarıiletken oksittir. ITO ince filmler  $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$  gibi düşük dirence ve görünür bölgede % 80 gibi yüksek optik geçirgenliğe sahiptir. Bu nedenle ITO ince filmler güneş pilleri, elektrolüminesans ve sıvı kristal ekranlar gibi opto-elektronik cihaz alanlarında geniş çaplı olarak kullanılmaktadırlar.

İndiyum kalay oksit (ITO) yüzeylerinin bazı özellikleri ise; indiyum kalay oksit (ITO) yüzeyleri, indiyum oksidin (IO) yığın haldeki yapısını korumaktadır fakat biriktirme şartlarına bağlı olarak latis sabitinde hafif bir artış olmaktadır. Tane boyutu tipik olarak 40 ile 60 nm arasında değişmektedir. ITO filmlerin direkt optik bant genişlikleri genellikle 3,75 eV den büyüktür. Görünür bölgede ve yakın IR bölgede optik geçirgenlik oldukça yüksektir ve yansıma foton kaybının başlıca nedenidir. Görünür bölgede absorpsiyon tipik olarak % 2'dir. Çeşitli araştırmalarda elde edilen sonuçlara göre görünür bölgede kırılma indisi 1,8 ve 2,1 olmak üzere aynı zamanda belirgin bir saçılma göstermektedir, n aynı zamanda özellikle altlık sıcaklığı başta olmak üzere, biriktirme şartlarına bağlıdır. Yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarından dolayı bu filmler 1,2-1,6 seviyesinde plazma kenarına ve



yüksek mobilitelerinden kaynaklanan ve hızla artan IR yansıma faktörüne sahiptirler IR yansıma faktörü yüksektir ve dolayısıyla düşük termal emisyonu sahiptirler.

### 2.1.5. Organosilikon Türevlerinin Tekli Tabakaları

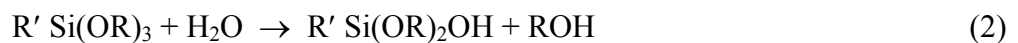
Alkilklorosilan, alkilalkoksisilan ve alkilamonyumsilan SAM lerinin oluşumu için hidroksitlenmiş yüzeylere gereksinim vardır. Kendiliğinden toplanmada rol oynayan etkin güç Si-O-Si bağlarıyla yüzeydeki silanol gruplarına bağlanan polisiloksanların oluşmasıdır. Tekli tabakaların başarılı bir şekilde hazırlanmasını sağlayan substratlar silikon oksit, alüminyum oksit, kuartz, cam, mika, çinkoselenit, germanyum oksit ve altındır. IR spektroskopisi, ellipsometri ve ıslanabilirlik ölçümleri film yapılarının aynı özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. SAM'lerin bazı uygulamaları şunlardır: moleküler tanıma, enzimlerin yüzeylere seçici bağlanması, organik materyallerin metalleşmesi, korozyon önleme, moleküler kristal büyümesi, sıvı kristallerin hizalanması, pH'a duyarlı aygıtlar, µm boyutunda desenli yüzeyler, iletken moleküler teller ve fotodirençler, yüzeydeki biyomolekül çalışmalarında biyomembran taklitinde ve model substratlar olarak verilebilir.

### 2.2. Silan Kaplama Ajanları

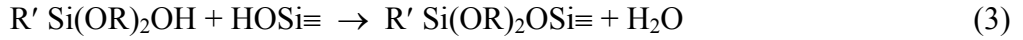
Kaplama ajanlarının en yaygın tipi alkoksisisilandır. Plueddemann'a göre (1982) alkoksisisilanlar aşağıdaki reaksiyon ile cam yüzeyine bağlanır (1):



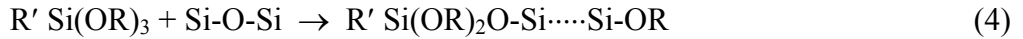
R genellikle bir metil yada etil grubudur ve R' hazır biçimde bir polimer, protein veya makrosiklik bileşik ile reaksiyon vererek fonksiyonlaşması sağlanır. Fonksiyonlaştırma ve silan yapılarının seçimi Tablo 2.2.'de verilmiştir. HOSi≡ hem yüzey silanol izole edilebilir hemde bir hidroksil grupla hidrojen bağı yapılabilir. İnorganik yüzey için silanların kaplanması genellikle önhidrolyz tarafından yapılır. Su silanol ve serbest metanol / etanol'dan metoksi veya etoksi oluşturmak için reaksiyon verir (2):



Silanol oluşturduktan sonra toplam reaksiyon vermek için (1) yüzey silanoller (3) ile reaksiyon verebilir.

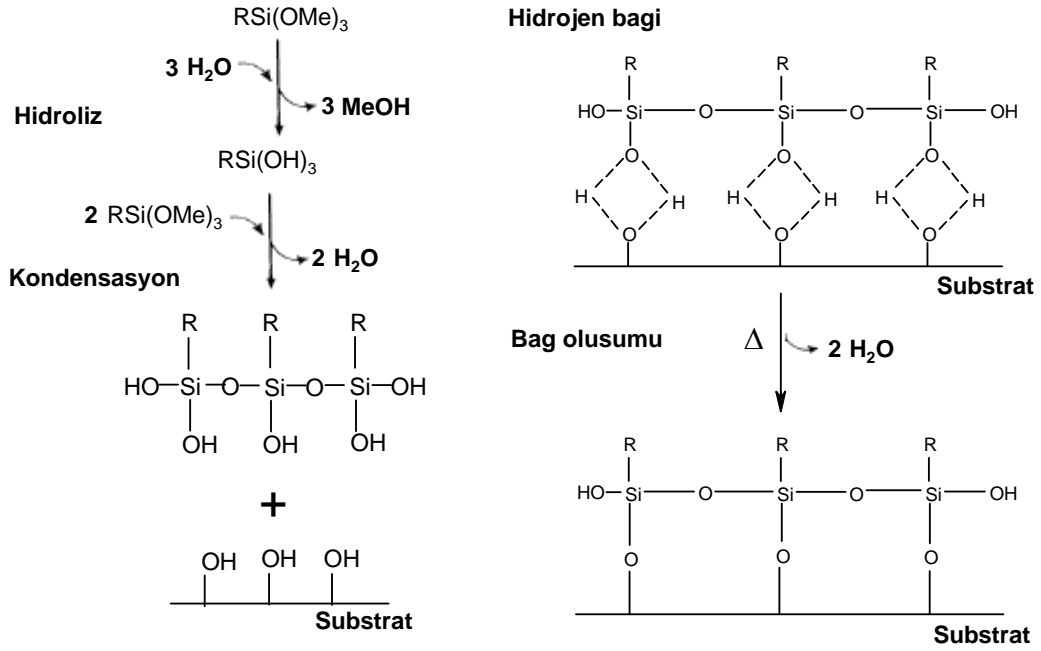


Debois ve Zagarski (1993) ve Blümel (1995) alkoksisisilanların direkt olarak Si-O-Si yerlerinde reaksiyon verebildiğini gösterdiler. Bu gözlemler sırasıyla FTIR kullanılarak ve katı durumda  $^{29}\text{Si}$  NMR ile yapılmıştır ve bu durum aşağıdaki reaksiyonda ifade edilmiştir:



**Tablo 2.2.** Ticari silan kaplama ajanlarının seçimi

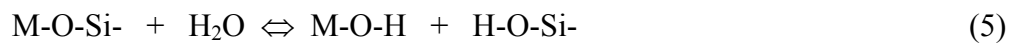
Fonksiyonel grup	Kimyasal yapı
Vinil	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$
Kloropropil	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Epoksi	$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Metakrilat	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Primer amin	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Diamin	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Merkapto	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Katyonik sitril	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{HCl}$



**Şekil 2.9.** Bir inorganik yüzey için silan kaplama ajanlarının ideal reaksiyonu (Madsen, 1999)

İnorganik yapılar üzerinde silan tabakasının yapısı ve özellikleri silan tutunma fonksiyonlarına bağlıdır. İdeal durum tüm silanol gruplarının hem yüzey hidroksilleri ile hem de komşu silan yapıların silanol gruplarından reaksiyon verdiği yüzeyde üniform bir monolayer formu oluşturmasıdır. İdeal bir silan monolayer oluşturma reaksiyonu Şekil 2.9’de verilmiştir.

Silan moleküllerinin M: Si, Ti, Mg, Al, Fe vb. olan mineral yüzeyleri ile oksijen bağları (M-O-Si) şeklinde oluştuğu tahmin edilmektedir. Bu tür bağların ara yüzeyde suya karşı dirençli olabileceği net değildir. Silikon, demir veya alüminyum arasında oksijenle bağlandığı için hidrolize karşı dirençli değildir. Bu durumu araştırmak için kovalent siloksan bağları 98.8 kJ/mol aktivasyon enerjisi ile su tarafından silanoller için hidroliz edilmiştir. Hidrolizde hidrojen bağlarının direnci karşılaştırıldığında 25 kJ/mol civarında aktivasyon enerjisine sahip benzoik asit veya potasyum hidroksit ile katalizleme işlemi yapılmış, oksijen bağlarının hidroliz reaksiyonu (5) bağın kırılması ve su varlığında ara yüzeyde tekrar oluşma ile doğru denge olabileceği ifade edilmektedir.



Bu denge reaksiyonu suyun varlığında silanın inorganik yapıları modifiye edilmesini göstermektedir. Plueddmann (1982) suyun varlığında bağlanma esasları için üç şart öne sürmüştür.

1. M-O-Si bağlarının formasyonunda maksimum başlangıç,
2. Ara yüzeyde suyun minimum nüfuz etmesi,
3. Ara yüzeyde silanollerin tutan polimer yapılar.

Silanların uygulamalarında asit veya baz katalizör kullanılarak düşük molekül ağırlıklı silan bileşikleriyle birinci şart başarılabilir ve asit veya baz katalizörler kondensasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisini düşürmektedir. İkinci şart ara yüzeyde suyun nüfuzunu gizlemek için silanlar üzerinde hidrofobik boş gruplar yapılarak sağlanabilir. Üçüncü şart dolgu yüzeyinde bir ağ yapısı oluşturularak üç fonksiyonlu silanlar kullanılarak yapılabilir (Şekil 2.9.'de gösterildiği gibi).

### **2.3. İnce Film Hazırlama Teknikleri**

#### **2.3.1. Vakumda Buharlaştırma**

Tüm sistem kapalı bir cam tüp içerisinde. Sistemin basıncı, önce mekanik ardından turbo pompa ile  $10^{-6}$  Torr mertebesine düşürülür. Ardından ısıtıcıya akım verilerek filmi oluşturulacak malzemenin buharlaşması ve taşıyıcıya yapışması sağlanır. Bu yöntemde kaplamayı etkileyen başlıca faktörler, buharlaştırma basıncı, kaynak ile taşıyıcı arası uzaklık ve buharlaştırma hızı, yani birim zamanda oluşan kaplama kalınlığıdır.

#### **2.3.2. Reaktif Buharlaştırma**

Vakumda buharlaştırmadan farklı olarak bu yöntemde, kaplanacak malzeme buharlaşırken,  $10^{-2}$  Torr basınç altında ortama oksijen verilir. Böylece buharlaşan malzemenin oksitlenmesi sağlanır. Bu yöntem ile metallerin oksitlerinin saydam filmleri oluşturularak optiksel özellikleri incelenebilir.

### **2.3.3. Sputtering**

Bir yüzeyi enerjili parçacıklarla bombardıman ederek yüzeyden atom atılması sağlanır. Yüzeyi terk eden atomlar, taşıyıcı üzerinde birleştirilerek taşıyıcının, bombardıman edilen malzeme ile kaplanması sağlanır. Yöntemin uygulanabilmesi için, ortamda yüksüz bir gaz olmalıdır. Bu gazda pozitif iyonlar oluşturulur. Bu iyonlar, bir elektrik devresinin katodunu oluşturan hedef metalin yüzeyine gönderilerek o yüzey bombardıman edilir. Bu yüzeyden belli bir enerjiye sahip parçacıklar kopar. Bu parçacıklar, taşıyıcıya yönlendirilerek taşıyıcının kaplanması sağlanır.

### **2.3.4. Anodizasyon**

Özellikle madeni kaplamalarda çözeltilerin iyon iletkenliğini kullanarak yapılan bu kaplamada, kaplamayı oluşturacak malzeme çözelti içerisinde çözünmüş olarak bulunur. Kaplanacak malzeme, taşıyıcı bu sistemde anodu oluşturur. Uygulanan akım ile zaman içerisinde çözelti içerisinde iyonize olan malzeme anoda ulaşarak kaplamayı oluşturur.

### **2.3.5. Elektro Kaplama**

Madeni eşya kaplamada kullanılır. Kaplanacak metal katoda, kaplayıcı malzeme anoda bağlanır. Kaplanan malzemenin miktarı, elektroliz yasaları ile belirlenir. Çözelti kullanıldığı için, kaplanacak malzemenin şeklinin nasıl olduğu önemsizdir. Bu yüzden sanayide oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Geliştirilen 70 adet metalik filmde 33 adedi bu yöntem ile kaplanabilmektedir.

### **2.3.6. Kimyasal Buhar Birikimi**

Fiziksel yöntemlerden vakumda buharlaştırmaya benzemektedir. Kaplanacak malzemenin buharı, ısıtılması ile değil, kimyasal tepkimeler ile elde edilir. Yine vakuma benzer bir ortamda taşıyıcı üzerinde yoğunlaşması ile film oluşturulmuş olur.

### 2.3.7. Kimyasal Banyo Birikimi

Kimyasal Banyo Birikimi, Fiziksel yöntemlerden anodizasyon ve elektro kaplamaya benzer. Burada da çözültide kaplanacak malzeme bulunur. Kaplamayı oluşturmak için ayrıca akım ve / veya gerilim uygulanmaz. Çözelti içerisinde bekletilen taşıyıcı üzerinde, kimyasal tepkimeler sonucu zaman içerisinde film oluşur.

### 2.3.8. Sol-Gel Yöntemi

Genelde, metal olmayan inorganik maddeler (camlar ve seramikler gibi), yüksek sıcaklık gerektiren işlemlerle (eritme ve 1600 ° C' ye kadar olan ısı işlem gibi) oluşturulmaktadır. Böyle malzemelerin oluşturulmasında bir çok kimyasal yöntem de geliştirilmiştir ve araştırmalara devam edilmektedir. Bu kimyasal yöntem, başlangıç malzemesi olarak bir sol içerdiği ve bu solu kullanarak jel elde edildiği için 'Sol-gel Yöntemi' adı altında toplanmıştır. Sol - gel yöntemi, geleneksel yöntemlere oranla daha düşük sıcaklıklar (100 - 400 °C) gerektirir. Sol – gel yöntemi, özellikle organik olmayan ince film kaplamalarında kullanılmaktadır.

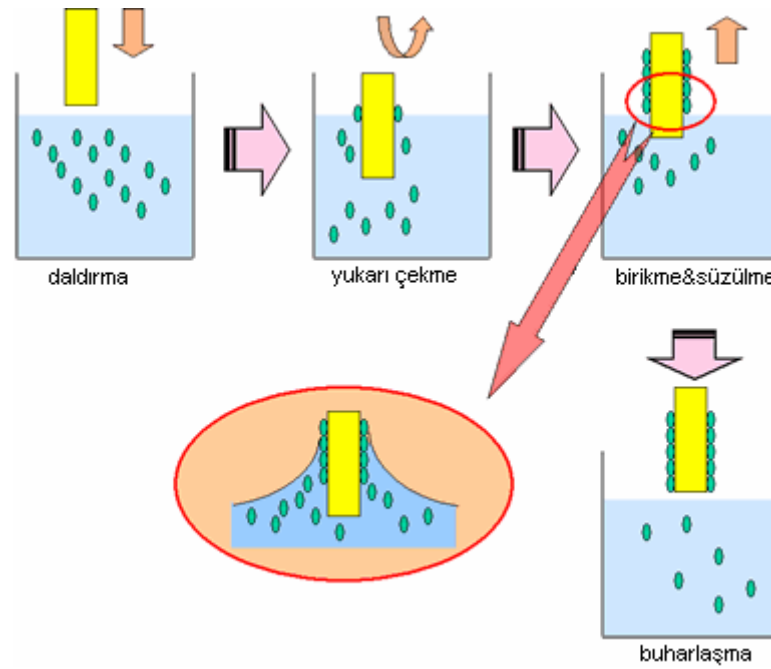
Metodun uygulanma prosesi üç kategoride verilebilir: öncelikle, koloidal bir sol hazırlanır ve partiküller solde çöker. Daha sonra partiküller kurutulur ve geleneksel seramik prosesi tekniği kullanarak işlenir. İkinci kategoride ise, koloidal soldeki partiküller bir jel oluşturmak için bağlanır. Bu jel daha sonra poröz bir seramik oluşturmak için kurutulur ve kristalize materyal elde etmek için ısıtılır. Üçüncü yaklaşımda, her bir oligonomerik birimlerin polimerizasyonu ile bir jel oluşturulur. Çözeltinin jelleşmesi, çözültide bir ağın oluşumu anlamına gelir. Alkoksidler gibi organometalik bileşiklerin polikondenzasyon ve hidrolizi jelleşmeye meydan vermektedir.

#### 2.3.8.1. Daldırma işlemi ile film oluşturma

Genel olarak sadece saydam tabakalar üretmek için kullanılan bir yöntemdir. Bir taşıyıcı, hazırlanan sol içerisinde belli bir hızda daldırılıp yine aynı hızda geri çekilerek film oluşturulur (Şekil 2.10).

Daldırma işlemi ile film hazırlama, 5 ana safhaya ayrılabilir:

- a) Daldırma
- b) Yukarı çekme
- c) Kaplama
- d) Süzülme
- e) Buharlaşma



**Şekil 2.10.** Daldırma yöntemi ile film oluşturma prosesinin aşamaları.

Daldırma Yöntemi ile film oluşturma avantajları tablo 2.3' de verilmektedir.

**Tablo 2.3.** Daldırma yönteminin avantajları.

#### **Daldırma Yönteminin Avantajları**

Düzenli bir kaplama elde edilir.

Kaplama kalınlığı, kolayca kontrol edilebilir.

Çok katlı kaplama yapılabilir.

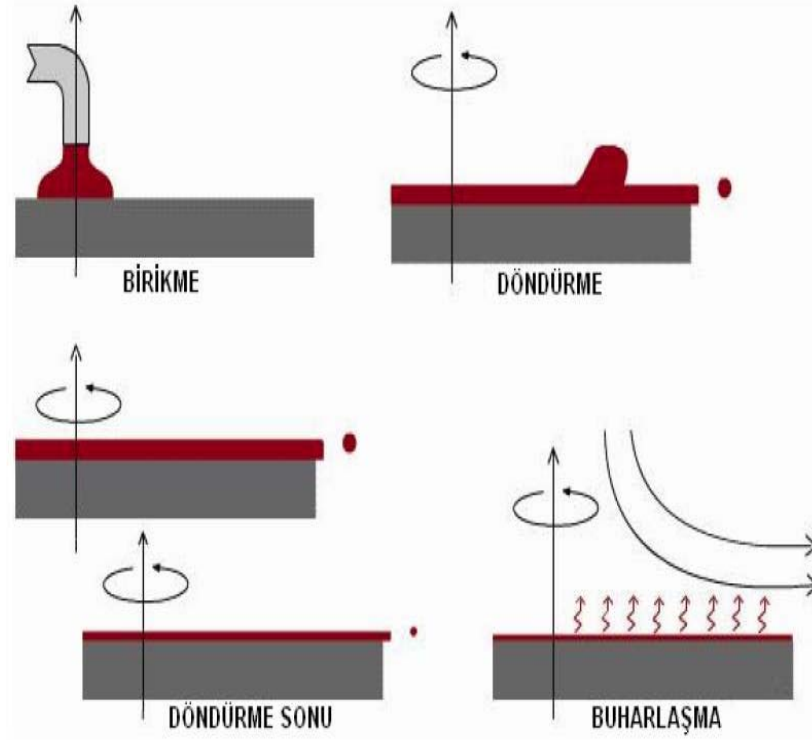
Değişik optik özellikleri olan bir yöntemdir.

Kaplanacak cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilir.

### 2.3.8.2. Döndürme işlemi ile film oluşumu

Döndürme işlemi ile film kaplama (Şekil 2.11), 4 aşamaya ayrılabilir:

- Kaplama
- Döndürme
- Döndürme sonu
- Buharlaştırma



Şekil 2.11. Döndürme yöntemi ile film oluşturma prosesinin aşamaları.

Döndürerek kaplamanın bir avantajı, film oluşurken yüzeyde oluşmaya başlayan filmin düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Bunun sonucu olarak film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik gösterir. Solün viskozitesi değişmedikçe film kalınlığı aynı kalır.



### 2.3.9. Püskürtme Yöntemi

Bir püskürtme tabancası vasıtası ile malzemenin taşıyıcı üzerine püskürtülmesi esasına dayanır. Püskürtme tabancasının ucundaki deliklerin sayısı, deliklerin çapları, çözeltiyi püskürtme hızı, püskürtme uzaklığı, kaplamanın niteliğini belirleyen önemli etkenlerdir. Seri imalat için uygundur. Genelde sıcak taşıyıcılar için kullanıldığından, fırın içerisinde püskürtme yapılır.

### 2.3.10. Elektroforez (Electrophoresis) Yöntemi

Çözeltiye bir dış elektrik alan uygulanarak çözeltideki yüklü parçacıklar harekete geçirilir. Bu yöntem sadece iletken malzemeler için kullanılabilir. Sabit akım veya sabit voltaj altında bu yöntem kullanılarak kaplama yapılabilir. Sabit voltaj kullanılıyorsa, gitgide film kaplandığı için zamanla akım azalır. Film kalınlığı, potansiyelin uygulandığı süreye bağlıdır.

### 2.3.11. Termoforez (Termophoresis) Yöntemi

Sıcaklık değiştirilerek, soldeki parçacıklar net bir sıcaklık farkına maruz bırakılır. Parçacıklar, sıcaktan soğuğa doğru hareket ederler. Bu yöntemin üstün tarafı, iletken taşıyıcıya gereksinim duymamasıdır.

### 2.3.12. Yerleştirme

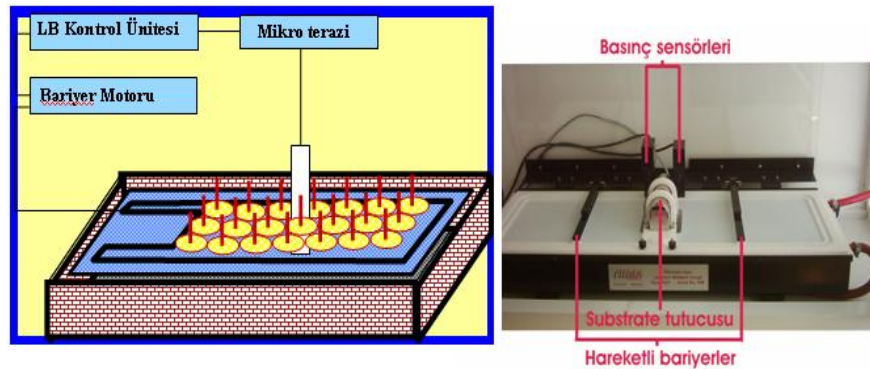
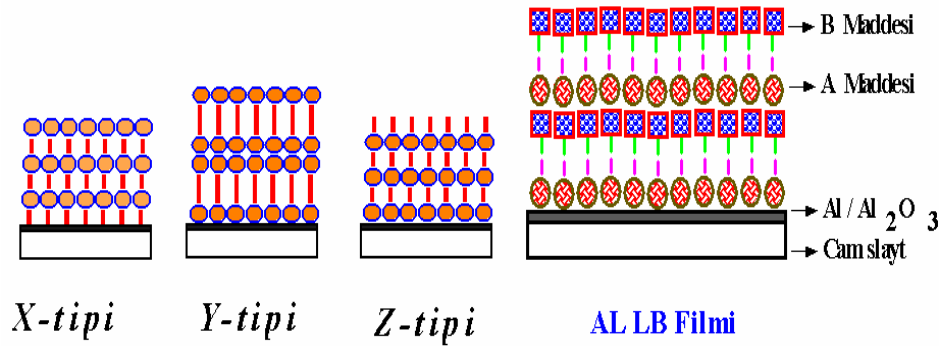
Taşıyıcı yatay olarak yerleştirilir. Taşıyıcının hemen üzerinden geçen sol dolu hazne, solü taşıyıcının üzerine döker. Taşıyıcı ile hazne arasındaki mesafe, filmin kalınlığında belirleyici etkenlerden en önemlisidir.

### 2.3.13. Langmuir-Blodgett tekniği

Termal buharlaştırma ve manyetik alan yayma teknikleri uygulanarak hazırlanan filmlerde, film kalınlığı 4 nm nin üzerinde ve homojen olmayan yapıda oluşturulabilmektedir. 1932 yılında kimya alanında Nobel ödülünü kazanmış olan Irving Langmuir su-hava yüzeyinde moleküler filmler hazırlamak için proses önermiş ve su-hava yüzeyinde amphifilik moleküllerin tekli tabakalarını oluşturmak sureti ile bu alanda kapsamlı bir çalışma gerçekleştirmiştir. Katı yüzey üzerine uzun

karboksilik asit zincirinin çok tabakalı deposiyonu üzerine ilk çalışma Blodgett tarafından gerçekleştirilmiştir. Yönlendirilmiş monomoleküler filmleri hazırlamak için Langmuir modeli uygundur ancak, katı yüzeye sıvı fazdan molekül transferini ilk kez gerçekleştiren Blodgett modeli ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturulmuştur. Langmuir-Blodgett (LB) düzenli moleküler yapıları oluşturmak amacı ile geliştirilmiş, pratik ve oldukça geniş uygulama alanına sahip ilk tekniktir. Bu işlem basit bir uygulamadan ibaret olup, sulu çözeltiliye destek maddenin daldırılması ile, yüzey üzerinde çizgi görünümünde düzenli yapılar kendiliğinden sıralanır ve bu yapıya LB tekli tabakası adı verilir. LB tekniği ince organik filmlerin hazırlanması için uygun bir metottur. Oluşturulan film uniform kalınlıktadır ve birkaç nanometreden (nm) mikrometreye ( $\mu\text{m}$ ) kadar kalınlıkta olabilmektedir.

Aşağıda gösterilen Langmuir-Blodgett yöntemindeki X-tipi, Y-tipi ve Z-tipi şeklinde film oluşturma şekilleridir. Şekil 2.12 ise Langmuir-Blodgett cihazıdır. Cihaz, hareketli bariyer, trough adı verilen küvetten ve dengeyi sağlayan wilhelmy tabakasından oluşur.



Şekil 2.12 Langmuir-Blodgett Yöntemi ile Film Oluşturma

#### 2.4. Elektroanalitik Teknikler ve Sınıflandırılması

Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki uygulanarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Daha çok akım olarak ortaya çıkan bu cevap, sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Genelde bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur. Örneğin, voltametri, kronoamperometri, kronokulometri gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametrelerinden teknik hakkında kabaca bilgi edinilebilir. Elektroanalitik tekniklerin çok çeşitli sınıflandırılmaları vardır. En yaygın olarak kabul edilen sınıflandırma Şekil 2.13'de şema halinde verilmiştir. Şemadan görüldüğü gibi elektroanalitik metodlar genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metodlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik metodlar olmak üzere ikiye ayrılır. Tekniklerin çok büyük bir kısmında akım gözlenir ve bunlar çoğunlukla potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Potansiyel ve akımın kontrol edildiği tekniklerde bu parametreler büyük genlikli veya küçük genlikli olarak uygulanır. Büyük genlikli teknikler diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılır.

Elektroanalitik metodlar kimyanın birçok alanında kullanılmaktadır. Bu kullanım alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- ❖ Kantitatif analizler,
- ❖ Kalitatif analizler,
- ❖ Elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının belirlenmesi,
- ❖ Elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların kinetiklerinin incelenmesi,
- ❖ Adsorpsiyon olaylarının incelenmesi,
- ❖ Standard indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi,
- ❖ Denge sabitlerinin bulunması,
- ❖ Difüzyon katsayısının bulunması.

Elektrokimyasal metodların diğer analitik metodlara göre avantajları vardır. Bunlar;

- ◆ Ucuz olması,
- ◆ Seçici olması,

- ◆ Çok az numune ile çalışılabilmesi,
- ◆ Alt tayin sınırının düşük olması (LOD),
- ◆ Doğrusallık aralığının geniş olması,
- ◆ Çok farklı elektrotlarla çalışılabilmesi olarak sıralanabilir.

Voltametri, elektrot potansiyelinin değişmesi ile elektroanalitik hücreden geçen akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik tekniklerin genel adıdır. Voltametrede deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleşir. Potansiyeli değişen elektrot, çalışma elektrodu adını alır. Voltametrede çok çeşitli çalışma elektrotları kullanılır. Bu elektrotlar; camsi karbon, platin, altın, nikel, grafit, civa, karbon pasta vb. elektrotlardır. Çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesinden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmesinden dolayı oluşan akıma anodik akım denir. Çalışma elektrodu;

- ❖ İletken özellikte olmalı,
- ❖ Çalışılan potansiyel aralığında inert özellikte olmalı,
- ❖ Negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı,
- ❖ İstenilen geometrik şekil kolaylıkla verilebilir ve kolay işlenebilir özellikte olmalıdır.

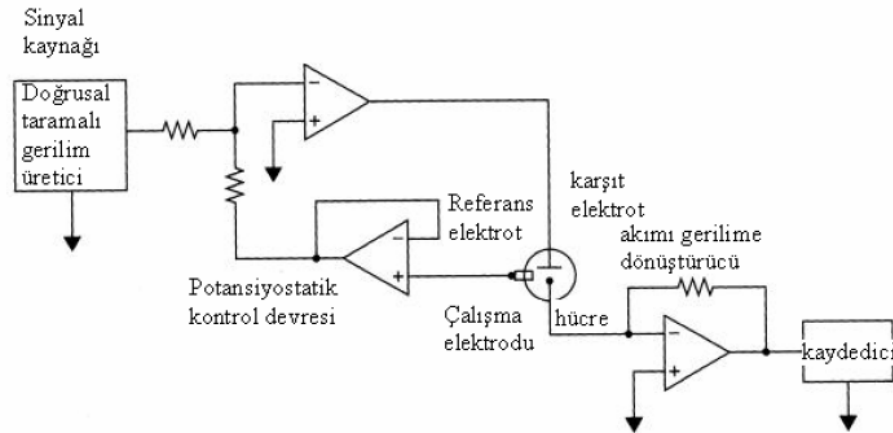
Potansiyeli deney süresince sabit kalan elektrot, referans elektrottur. Referans elektrot olarak Ag/AgCl veya doygun kalomel elektrot yaygın şekilde kullanılır. Ayrıca Tl/TlCl, Hg/HgO, Hg/HgSO<sub>4</sub> ve Ag/AgNO<sub>3</sub> elektrotları da voltametrede referans elektrot olarak kullanılır.

İdeal bir referans elektrot;

- ❖ Tersinir olmalıdır ve Nernst eşitliğine uymalıdır,
- ❖ Potansiyeli zamanla değişmemelidir,
- ❖ Az miktarda akım geçmesi ile potansiyelinde değişme olmamalıdır,
- ❖ Potansiyeli, sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemelidir.

Voltametrede kullanılan üçüncü elektrot ise karşıt elektrottur. Üçlü elektrot sisteminde, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkı ölçülürken, akımın referans elektrot yerine, karşıt elektrottan geçmesi sağlanır. Böylelikle, referans elektrodun potansiyelinin, devreden geçen akım tarafından

etkilenmesi önlenmiş olur. Platin tel sıklıkla kullanılan karşıt elektrottur. Şekil 2.13’de üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi gösterilmiştir.

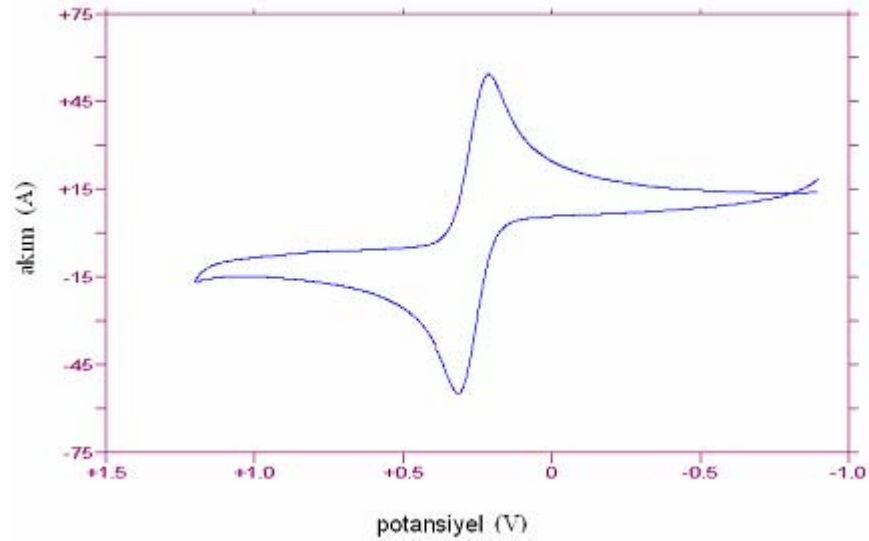


Şekil 2.13. Üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi.

#### 2.4.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

İletken bir maddeyi içeren durgun bir çözeltide bir çalışma elektroduna zamanla doğrusal olarak artan bir potansiyel programı uygulandığında akım-potansiyel eğrisinin bir pik şeklinde çıktığı görülür. Bu uygulamada potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilirse, bu tekniğin adı dönüşümlü voltametri olur. Dönüşümlü voltametride ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istenildiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi, birçok kez de yapılabilir.

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşır ve madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatif değerlere ulaştıkça elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da daha fazla madde indirgeneceğinden akım değeri artar. İndirgenme hızı arttıkça akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol etmeye başlar. Difüzyon tabakası zamanla kalınlaşacağı için difüzyon hızı ve dolayısıyla akım azalır. Şekil 2.14’te dönüşümlü voltametre tekniği kullanılarak elde edilen voltamogramda akım-potansiyel ilişkisi gösterilmiştir.



**Şekil 2.14.** Dönüşümlü voltametri tekniğinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi (dönüşümlü voltamogram).

Dönüşümlü voltametri tekniğinde, tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişiminden adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım sayısına eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının var olup olmadığı ve varsa büyüklüğü belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilip, kinetik veriler elde edilebilir.

Dönüşümlü voltametri birçok alanda kullanılır. Bu tekniğin kullanım alanlarını;

- Kantitatif analizler,
  - Yüzey modifikasyonu,
  - Elektrot reaksiyonlarının kinetiklerinin incelenmesi,
  - Çeşitli fizikokimyasal sabitlerin bulunması ( $D, n, i, K, E, \alpha \dots$ ),
  - Adsorpsiyon olaylarının incelenmesi,
  - Elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının incelenmesi,
  - Kompleks yapıların belirlenmesi
- olarak sıralayabiliriz.

### 2.4.1.1. Tersinir reaksiyonlar

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, tersinir bir indirgenme reaksiyonunda elektrot reaksiyonunun;

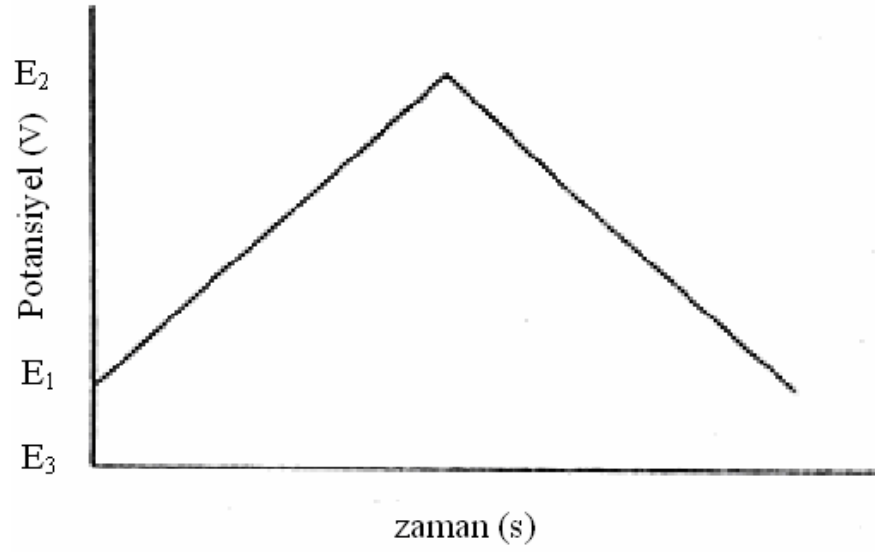


şeklinde olduğunu düşünelim. Burada elektrokimyasal tersinirlik ile elektron aktarım hızının yüksek olduğu durumlar kastedilir. Ancak çok az sistem **eHata! Yer işareti tanımlanmamış.** elektrokimyasal olarak tersinirlik gösterir. Başlangıçta çözeltide yalnız O maddesi bulunur ve elektron aktarımı dışında herhangi bir kimyasal reaksiyon gerçekleşmez. Ayrıca elektrot yüzeyinde adsorbsiyon olayının da meydana gelmediği kabul edilir. Potansiyel tarama hızı çok yavaş ise I – E grafiği belli bir potansiyelden sonra sınır akıma ulaşır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Potansiyel tarama hızı artırılınca I-E grafiği pik şeklinde gözlenir ve tarama hızı arttıkça da pik yüksekliği artar.

Tersinir bir reaksiyon için [O] / [R] oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (2.2)$$

Tersinir bir  $O + ne^- \rightleftharpoons R$  reaksiyonunun CV tekniğinde voltamogramı Şekil 2.14 ve potansiyel-zaman profili Şekil 2.15'teki gibidir.



**Şekil 2.15.** Dönüşümlü voltametri de potansiyel taraması ve zaman-potansiyel eğrisi.

CV' de pik akımının değeri ( $I_p$ ) için sınır durumları ve tarama hızı göz önüne alınarak ve  $D_O = D_R = D$  kabul edilerek Fick' in İkinci kanunu'ndan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$I_p = 0,4463 nF \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.3)$$

Bu eşitlik Randles-Sevick eşitliği olarak bilinir. 25 °C' de Randles-Sevick eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür.

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.4)$$

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıda verilmektedir:

$I_p$ : Akım yoğunluğu, A/cm<sup>2</sup>;

$D$ : Difüzyon katsayısı, cm<sup>2</sup>/s;

$v$ : Tarama hızı, V/s;

$C_o$ : O türünün ana çözeltideki derişimi, mol/cm<sup>3</sup>;

$n$ : Aktarılan elektron sayısı;



Bir reaksiyonun tersinirlik testi CV verilerinden faydalanılarak yapılabilir. Eğer  $I_p$ - $v^{1/2}$  grafiği doğrusal ise ve orijinden geçiyorsa sistem tersinirdir. Bunlarla beraber bir sistemin tersinir olabilmesi için diğer bazı özelliklere de sahip olması gerekmektedir. Tersinirlik kriterleri şunlardır:

1.  $\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_k} = 59/n \text{ mV}$
2.  $|E_p - E_p/2| = 59/n \text{ mV}$
3.  $|I_{p_a}/I_{p_k}| = 1$
4.  $I_p \propto v^{1/2}$
5.  $E_p, v$ 'den bağımsızdır.
6.  $E_p$ 'den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde  $I^2 \propto t$  dir.

Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gerekmektedir. Bir veya birkaç özellik geçerli değilse sistem tersinir değildir. Yeterince geniş bir tarama hızı aralığında  $I_p$  ve  $E_p$ 'nin  $v$  ile ilişkisi test edilmelidir. Yukarıdaki kriterlerden bir veya bir kaç geçerli değilse elektrot reaksiyonu tersinmezdir veya kabul edilenden daha kompleks bir mekanizmaya sahiptir.

#### 2.4.1.2. Tersinmez reaksiyonlar

Tersinir sistemlerde elektron aktarım hızı kütle aktarımı hızından bütün potansiyellerde büyüktür ve elektrot yüzeyinde Nernst Eşitliği geçerlidir.

Nernst Eşitliği, elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığı için tersinmez sistemlerde geçerli değildir. CV voltamogramının şekli tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez sistemlerde potansiyel tarama hızı çok düşük olduğu zaman elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir.

Tamamen tersinmez bir sistemde katodik bir pikin ters tarama piki (anodik pik) gözlenmemektedir. Anodik pikin gözlenmesi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Örneğin; elektron basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyonda; meydana gelen ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir.

Tersinmez bir dalganın aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekir:

1. Anodik pik gözlenmez (Ters tarama piki gözlenmez)
2.  $I_p^k \propto v^{1/2}$
3.  $E_p^k$  kayması  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ' de tarama hızındaki 10 birimlik artmada  $30 / \alpha_c n_\alpha$  dir.
4. Tarama hızı 10 kat artarsa  $|E_p - E_{p/2}| = 48 / (\alpha_c n_\alpha)$  mV'dur.

Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağladığı zaman yarı tersinirdir:

1.  $I_p$ ,  $v^{1/2}$  ile artar ancak doğrusal değildir.
2.  $I_p^a / I_p^k = 1$  dir. (Eğer  $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$  ise)
3.  $\Delta E_p > 59/n$  mV ve  $\Delta E_p$ ,  $v$  ile artar.
4.  $E_p^k$ ,  $v$  nin artması ile negatif değerlere kayar.

#### 2.4.1.3. Voltametri de kullanılan çözücüler ve destek elektrolitler

Elektrokimyasal deneyler bir destek elektrolit-çözücü sisteminde yapılır. Voltametrik deneylerde kullanılan çözücünün ve destek elektrolitin çok saf olması önemlidir.

İletken maddenin elektroda taşınması difüzyonun yanında iyonik göç ile de sağlanır. İletken maddenin iyonik göçünü engellemek için analiz ortamına eklenen çözeltilere destek elektrolit denir. Destek elektrolit kullanmanın başka bir yararı ise, çözeltinin direncini düşürerek, kızılotesi potansiyelini azaltmaktır (Erdoğru, 2006).

Deneye başlamadan önce çözücü ve destek elektrolitin belirlenmesi gerekir. Seçilecek olan çözücünün elektrokimyasal inertlik, elektriksel iletkenlik, çözme gücü, kimyasal inertlik, vizkosite, dielektrik sabiti, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu ve kolay saflaştırılabilir olması özelliklerinin bilinmesi gerekir. Elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan çözücülere örnek olarak dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve asetonitril verilebilir.

DMSO'nun tek dezavantajı sıvı aralığının uygun olmayışıdır. Piyasada çok saf bulunur ve herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmadan kullanılır. DMF'nin toksik olma ve istenmeyen reaksiyonlara girme gibi dezavantajları vardır. bu nedenle DMSO ve asetonitril, DMF'den daha uygun çözücülerdir. İnorganik maddeler için su ve alkoller daha uygundur.

Organik çözücüler kullanıldığı zaman destek elektrolit olarak genellikle tetrabütülamonyumtetrafloroborat(TBATFB)ve tetrabütülamonyumtetrafloroperklorat (TBATFP) kullanılmaktadır.

#### 2.4.2. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

Bir devredeki bütün toplam dirence impedans denir. İmpedans spektroskopisi elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmak için etkili bir tekniktir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi elektrokimyasal tekniklerden farklı olarak, hem hacim araştırmalarında hem de dakikalardan mikrosaniyelere uzanan zaman sabitleriyle bağlantılı arayüzey işlemlerinde kullanılabilir. Ayrıca impedans metodu denge veya sabit halde küçük boyutta bir dalga sinyali ölçülen elektrokimyasal hücrenin pertürbasyonuna dayanmaktadır. Pertürbasyon uygulanan potansiyel, uygulanan akım veya hidrodinamik elektrotlarda konveksiyon hızı gibi parametrelerin geniş bir aralığı olabilir. Bu tekniğin temel avantajı pertürbasyonlar (değişimler), yeterince küçük olduğu sürece cevabın yaklaşık olarak doğrusal olmasıdır (Bard and Faulkner, 2001).

İmpedans temelde yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır.

Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir.

İmpedans ile direnç arasındaki benzerlik; impedans da direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değerdir. Dirençten farkı ise; ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmamasıdır.

Eşdeğer devre elemanına bağlı olarak üçlü elektrot sisteminde, en az üç tane değere ihtiyaç vardır. Bunlar;

- ❖ Referans elektrot ile çalışma elektrodu arasında kalan elektrolit çözeltinin direnci ( $R_e$ ),
- ❖ Çift tabaka kapasitansı  $C_{dl}$ ,
- ❖ Faradaik impedans olarak adlandırılan yük transfer impedansı ( $Z_f$ ) olarak sıralanabilir.

EIS verilerinin doğru olup olmadığı, denk olabileceği düşünülen bir elektriksel devre ile özdeşleştirilmek suretiyle kontrol edilir. Model devrelerde yaygın olarak bulunan başlıca devre elemanları:

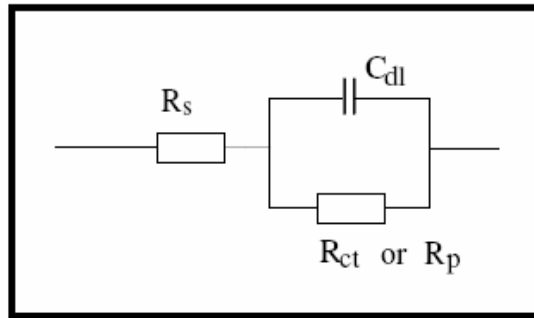
- Dirençler (Örneğin; hücredeki çözelti direnci),
- Kapasitörler,
- İndüktörlerdir.

Şekil 2.16'da genel elektriksel elemanlar şema olarak gösterilmiştir.

Genel Elektriksel Elemanlar		
Elemanlar	Voltaja karşı akım	İmpedans
Direnç	$E = IR$	$Z = R$
İndüktör	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
Kapasitör	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

Şekil 2.16. Genel elektriksel elemanların şematik gösterimi.

EIS' nin en basit devresi Randles devresidir. Çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer veya polarizasyon kapasitörüne sahiptir. Şekil 2.17'de Randles devresi görülmektedir.



Şekil 2.17. Randles devresinin şematik gösterimi.

İmpedans ölçümleri birçok alanda kullanılır. Kullanım alanları;

- Korozyon çalışmaları,
- Metal kaplama çalışmaları,
- Yarı iletken elektrotların özelliklerinin incelenmesi,

- Biyosensör,
- İletken polimer özelliklerinin incelenmesi,
- Biyolojik sistemler,
- İnce organik film özelliklerinin tespiti,
- Bataryalarda,
- Yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesi olarak sıralanabilir.

## 2.5. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

Atomik Kuvvet Mikroskopisi STM'den üç yıl sonra Binnig tarafından bu sefer Stanford Üniversitesi'nden elektrik mühendisi Calvin Quate ile ortak bir çalışma sonucu ortaya çıktı. Elektrik akımının görüntülenmediği bölmeleri de görüntüleyen bu mikroskop atomların duyarlıklarını belirleyen birçok amaca öncülük etmiştir.

Atomik kuvvet mikroskobu, moleküler düzeyde yüzey görüntüleme amacıyla kullanılan ve hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla, yüzeyin yüksek çözünürlüklü 3 boyutlu görüntüsünü veren yakın geçmişte gelişmiş bir görüntüleme tekniğidir.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) yüzey topografisini angstrom (Å) mertebesinde 100 mikrona ( $\mu$ ) kadar görüntüleyebilen bir yeni kuşak mikroskoptur.

Mikroskop olarak en önemli avantajları, örneğin iletken olmasını gerektirmemesi, özel bir hazırlama işlemi uygulamadan örneklerin doğrudan ve hemen hemen her ortamda görüntülenebilmesi, 10 pm çözünürlükte çalışabilmesi ve elektron mikroskoplarının aksine hava ve sıvı içinde örneklere bakılabilesidir.

### 2.5.1. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) İle Ölçülebilecek Özellikler

AFM ile ölçülebilecek özellikler aşağıda verilmektedir:

- ✓ Yüzey etkileşim özellikleri
- ✓ Elektriksel yük
- ✓ Manyetiklik hidrofilik özellikler
- ✓ Nanomekanik özellikler
- ✓ Aşınma
- ✓ Adhezyon-kapiler davranış
- ✓ Temizleme

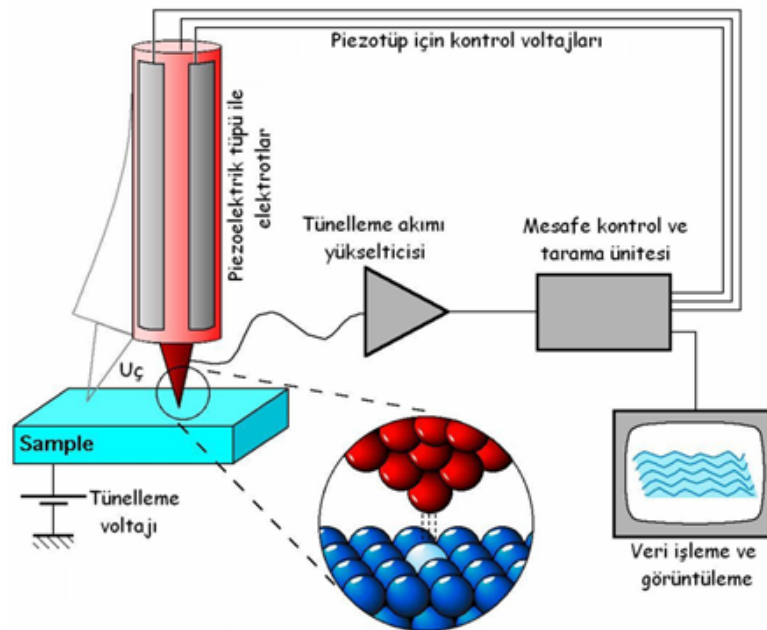
- ✓ Korozyon
- ✓ Pürüzlendirme
- ✓ Sürtünme
- ✓ Kayganlaştırma
- ✓ Kaplama ve cilalama gibi birçok ölçülebilecek özelliklere sahiptir.

### 2.5.2. Atomik Kuvvet Mikroskopisinin Çalışma Prensibi

Uç ile yüzey arasındaki Van der Waals kuvvetlerini ölçer.

- Genellikle iki moda sahiptir. Bunlar "temas" ve "temas olmayan" modlardır.
- Cihaz temel olarak, iğne ve örnek arasındaki etkileşimi gözlemlemeyi sağlayacak bir kamera ve solucan yürüyüşlü bir motor yardımıyla bilgisayar kontrollü çekme testlerini gerçekleştirebilmektedir.

Aşağıdaki şekil 2.18' de Atomik Kuvvet Mikroskopisinin çalışma prensibi verilmiştir.



Şekil 2.18. Atomik Kuvvet Mikroskopisinin (AFM) Çalışma Prensibi.

Şekil 2.18 den görüldüğü gibi numune AFM cihazının alt kısmında bulunan mıknatıslı alana yerleştirilir. Daha sonra AFM cihazında hangi modda çalışılıyorsa o moda göre uç seçimi yapılır ve AFM cihazının üst kısmındaki uç yerine uç

yerleştirilir. Yerleştirirken uç ile numune birbirine değmeyecek şekilde yerleştirilir. Sonra lazer ışığı uç kısma gelecek şekilde ayarlanır ve ucun yüzeyi taramasıyla görüntü bilgisayarda alınır ve kaydedilir.

### 2.5.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisinin (AFM) Avantajları

- Numunenin iletken olma koşulu yoktur.
- Numune hazırlama ve kullanım kolaylığı ve kapladığı hacim ile SEM'e alternatif bir mikroskopik tekniktir.
- Hava, sıvı, vakum ortamlarında görüntüleme yapabilir.
- Biyolojik örnekler, kaplamalar, seramikler, kompozitler, camlar, membranlar, metaller, polimerler ve yarıiletkenler gibi materyallerin yüzeyleri ayrıntılı görüntülenebilir ve elektriksel yük, manyetiklik, adhesif, hidrofilik davranış gibi çeşitli özellikleri belirlenebilir.
- İğne ucuna immobilizasyon ile moleküller arası çekim kuvvetlerinin ölçülmesi ve moleküler sensör çalışmaları gerçekleştirilebilir.

### 2.5.4. Atomik Kuvvet Mikroskopisinin (AFM) Dezavantajları

- Yanlış uç seçimi numunenin zarar görmesine yol açabilir.
- Tarama yapılan alanın derinliği cantilever ile sınırlanmıştır.
- Tarama bölgesi piezoelektrik (PZ) tarayıcılar ile sınırlıdır.
- SEM ile karşılaştırıldığında daha yavaş tarama hızına sahiptir.

### 2.5.5. Atomik Kuvvet Mikroskopisinin (AFM) Kullanım Alanları

Atomik Kuvvet Mikroskopisinin (AFM) kullanım alanı aşağıda verilmiştir.

- ❖ Üç boyutlu yüzey görüntüsü eldesi
- ❖ Nanolitografi
- ❖ Yüzey pürüzlülüğünün tespiti
- ❖ Nano boyutta kalınlık ölçümü
- ❖ Elektronik
- ❖ Telekomünikasyon
- ❖ Biyoloji

- ❖ Kimya
- ❖ Otomotiv
- ❖ Litoğrafi
- ❖ Uzay-havacılık endüstrilerinde gibi birçok kullanım alanına sahiptir.



### 3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde nano yapıda kendiliğinden toplanan tekli tabakalar (self assembled monolayerlar) hazırlamak için değişik çalışmalar yapılmıştır. Tekli tabakaları hazırlamak için farklı destek maddeleri yani adsorban yüzeyler kullanılmıştır. Destek maddeler farklı organik bileşikler kullanılarak modifiye edilmiş ve amaçlarına uygun olacak şekilde farklı yapılar oluşturulmuştur.

Gooding ve ark., (2002), kendiliğinden toplanan tekli tabakalar alanındaki gelişmeleri anlattıkları çalışmalarında, yüzey modifikasyonu ile moleküler "blok inşa etmek" düşüncesini nanoteknolojinin temel prensibi olarak açıklayarak elektrokimya da "birleştirilmiş moleküler sistemler" in üretiminin önemini anlatmışlardır. Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar yani self assembled monolayerlar (SAMs) kullanılarak yüzeylerin reaksiyon özelliklerinin geliştirilmesi ve modifiye elektrotların üretimi için tekli tabaka yapıların kullanılmasının son derece önemli olduğunu belirtmişlerdir. Bunların yanında kendiliğinden oluşan tekli tabaka yapılar alanında teknolojik son gelişmeler belirtilmiştir.

Guo-hua ve Higashitani, (2000), tekli tabaka hazırlama ile ilgili çalışmalarında cam yüzeyi üzerine oktadesiltri-klorosilan (OTS) bileşiğini kullanarak immobilizasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri modifiye yapıyı atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile aydınlatılmıştır. Tekli tabaka yüzeyine su damlası damlatmak yolu ile oda sıcaklığında ve hava ortamında yüzey temas açısı ölçümünü incelemişlerdir. Oluşturdukları tekli tabaka yapı olan OTS/cam molekülünün adsorpsiyon özelliğini araştırmışlardır. Sonuçta adsorban yüzeyine moleküllerin adsorpsiyonunun genellikle fiziksel olduğunu ancak bazen de moleküllerin bir kısmının yüzeye oldukça kuvvetli bağlanarak adsorban yüzeyi ile fiziksel etkileşimlerden daha kuvvetli olan kimyasal bağlarla bağlandığını belirtmişlerdir.

Polli ve ark., (2000), çalışmalarında, ısı ile muamele sonucunda destek maddesi yüzeyinde toplanarak oluşan ince filmlerin yapılarını açıklamayı amaçlamışlardır. 323 K de kolloidlerin depozisyonu ile ZnO<sub>2</sub> filmleri oluşturmuşlardır. Reaksiyon

sırasında görünür bir çökeltme meydana gelmeden depozisyonun gerçekleşmesini sağlamışlardır. Oluşturdukları filmleri yüksek çözünürlük transmission elektron, analitik elektron ve taramalı (scanning) elektron mikroskopları ile karakterize etmişlerdir.

Kong ve ark., (2002),  $\text{HClO}_4$  çözeltisi ortamında Au(II) yüzeyi üzerine schiff bazı bileşiği immobilize ederek kendiliğinden toplanan tekli tabaka yapı oluşturmuşlardır. Elde ettikleri modifiye yapıyı elektrokimyasal teknikler ve elektrokimyasal tarama mikroskop (ECSTM) cihazını kullanarak aydınlatmışlardır. Daha sonra dönüşümlü voltametri metodunu kullanarak shift bazının adsorbsiyonunu çalışmışlar ve elektrokimyasal karakterizasyonunu incelemişlerdir.

Ren ve ark., (2003), alüminyum wafer kaplı polietilenimin (PEI) üzerine stearikasitin (STA) adsorbsiyonu işlemini gerçekleştirmek sureti ile hidrofobik ultra ince film hazırlamışlardır. Oluşan yeni tekli tabaka yapıyı su yüzey temas açısı ölçümü, elipsometri, fourier transform infrared spektroskopisi, X-ray fotoelektron spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir.

Chrisey ve ark., (1996), oksitlenmiş silikon ve füzlenmiş silika yüzeyleri üzerine kendiliğinden toplanan silan filmlerini oluşturmak amacıyla tiol ile modifiye edilmiş DNA molekülünü kovalent olarak yüzeye bağlamışlardır. DNA nın tekli tabaka filmi ile etkileşimini ve karakterizasyonunu UV spektroskopisi, su yüzey temas açısı ölçümü ve hibritleme metotlarını kullanarak aydınlatmışlardır.

Kim ve ark., (2004), protein chipleri ve biyosensörlerin üretilmesi için, cam yüzeylerini bazı hidrofilik polimerleri kullanarak modifiye etmişlerdir. Yüzeyin aktivasyonu ve cam yüzeyi ile polimer filmin bir araya getirilmesi işlemi iki farklı yolla gerçekleştirilmiştir. Bunlardan birincisi, amino gruplar içeren ve yüzey ile reaksiyona girebilen polimerin cam yüzeyini kaplaması ile gerçekleştirilmiştir. İkincisi ise, polimerin serbest radikal zincir polimerizasyonu ile cam yüzeyine immobilize olmasıdır. Her iki yol ile de sentezlenen ince film yapıları, su yüzey

temas açısı, atomik kuvvet mikroskobu, elipsometri, X-ışınımlı fotoelektron spektroskopisi yöntemlerini kullanarak karakterize etmişlerdir.

Flink ve ark., (2001), oksitli silikon ve cam gibi hidroksillenmiş yüzeyler üzerine farklı yapıda fonksiyonel grup içeren moleküllerin yüzey reaksiyonu üzerinden bağlanması yolu ile tekli tabaka sentezlemişlerdir. Elde ettikleri yapıyı ise, ıslanabilirlik çalışması, elipsometri, IR spektroskopisi, X-ışınımlı (X-ray) fotoelektron spektroskopisi, UV-visible absorpsiyon spektroskopisi ve flouresans mikroskobu ölçümleri ile karakterize etmişlerdir.

Liu ve ark., (2002), metal iyonlarını adsorbe eden hibrit materyalini gözeneksiz cam küreciklerin yüzeyine çitozan molekülünün immobilizasyonu ile hazırlamışlardır. Cam kürecikleri önce 100°C de 4M NaOH çözeltisinde ön muamele yaparak aktifleştirme işlemini yapmışlar ve ardından aminopropiltrioksisilan (APTES) bileşiği ile muamele ederek amin fonksiyonel uç gruplu bağlı cam yüzeyi elde etmişlerdir. Daha sonra, amin grupları bağlı cam küreleri 25°C de gluteraldehit ile reaksiyona tabi tutulmuş ve buradan çitozan molekülünü yüzeye bağlamayı gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri çitozan ile modifiye edilmiş yüzeyleri flouresans mikrobunu ve infrared spektrumu ile aydınlatmışlardır. Fonksiyonellendirdikleri cam kürecikleri,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  ve  $\text{Cd}^{+2}$  metal iyonlarının adsorpsiyonunu ve kolonda seçimlilik özelliğini araştırmışlardır. Sonuçta metallerin çoğunun kolonda büyük oranda tutulduğunu bildirmişlerdir.

Gooding ve Hibbert, (1997), kendiliğinden toplanan tekli tabakaların uygulamaları ile ilgili çalışmalarında proteinlerin immobilizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında altın yüzeyi üzerine önce alkentiol tekli tabakaları oluşturmuşlar ve bu tabakalar üzerine enzimlerin bağlanması sureti ile enzim elektrotların yapılmasına temel oluşturmuşlardır. Bu çalışmada enzim immobilizasyonu yanında yine enzim elektrotu yapımında kullanılan farklı immobilizasyon metotları göze çarpmaktadır. İlaveten, sensör yapımı ve modellemesi ile tekli tabaka alanındaki gelişmeleri tartışmışlardır.

Blount ve ark., (1980), çalışmalarında derişik HCl kullanarak aktive ettikleri cam küreciklere önce siyanürükklorid (CC) molekülünü bağlamışlar ve bu yapının üzerine  $\alpha$ -fenil-N-[(1-hidroksi-2-metil)-2-propil] nitron (HOPBN) molekülünü bağlamışlardır. Elektron spin rezonans (ESR) srekroskopisi ölçümü ile yüzeyi aydınlatmışlar ve sonuçta HOPBN bileşğinin yüzeye kovalent olarak bağlandığını tespit etmişlerdir.

Li ve ark., (2004), silanlanmış amino uçlu kuartz yüzeyler üzerine 5,10,15,20-tetra-(p-klorofenil)-porphyrin metal hidroksil bileşikleri (MOH, M=Gd, Tb, Er, Lu) nin tekli tabaka yapılarını sentezlemişlerdir.. Elde ettikleri yapıyı UV-visible spektroskopisi ve X-ray foto elektron (XPS) spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Oluşturdukları yapı içindeki MOH molekülünün yönlenmesi ve adsorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir. Ayrıca asidik ve bazik ortam şartlarında tekli tabakaların davranışını araştırmışlardır.

Ulman, (1996), yapmış olduğu çalışmada tekli tabaka hazırlama ile ilgili yapılan çalışmaları ilk uygulandığı günden 1996 yılına kadar derlemiştir. Tekli tabakaların hazırlanma metotları ve uygulama alanları hakkında bilgiler vermektedir. Altın ve cam gibi değişik katı destek maddelerin yüzeyleri üzerine oluşturulan tekli tabakalar ile yapılan çalışmalar verilmiştir. Yüzey özellikleri ve yüzey karakterizasyonu ile ilgili bilgiler vermiştir. Farklı uygulama alanlarında kullanılan farklı özellikte tekli tabakalar hakkında bilgiler tartışılmıştır.

Wang ve ark., (2004), sol-jel metodu ile cam yüzeyi üzerine  $Al_2O_3$  bileşğinin ultra-ince filmini hazırlamışlar ve ardından  $500^\circ C$  de sinterleştirmişlerdir. Araşidik asit tekli tabakalarını (AHHDA-SAM) cam yüzeyine, sol-jel moleküler toplanma prosesini kullanarak  $Al_2O_3$  ince filmler hazırlamışlardır. Yeni oluşan yapının ıslanabilirlik davranışını, yapısını, yüzey temas açısını, X-ray fotoelektron spektroskopisi, fourier transform infrared spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu ile tespit etmişlerdir. Destile su ile yapmış oldukları temas açısını  $105^\circ$  bulmuşlardır. Oluşturdukları tekli tabaka yapının sürtünme karşısındaki davranışlarını araştırmışlardır.

Zhang ve ark., (2005), silikon, kuartz ve altın katı destek maddelerinin amin uçlu fonksiyonel gruplarına hidroksilpoliimid (HPI) molekülünü bağlayarak ultra ince film sentezlemişlerdir. HPI ile ester grupları arasında köprü vasıtası olarak tereftalol klorid kullanmışlardır. Fourier transform infrared spektroskopisi, X-ray fotoelektron spektroskopisi, UV-vis adsorbsiyon spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu, elipsometri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanarak yüzeyi analiz etmişlerdir. Sonuçta elde ettikleri yüzeyin, yüksek sıcaklıklarda, polar çözücü ile muamele edildiğinde aşınmaya karşı oldukça dirençli olduğunu bildirmişlerdir.

Wang ve ark., (2005), SBA-15 destek maddesi üzerine aşılama metoduna göre fonksiyonlu polioliol maddesini immobilize etmişlerdir. Elde ettikleri materyalin bor metaline karşı yüksek seçimlilik gösterdiğini bulmuşlardır.

Sasada ve ark., (2005), çalışmalarında, polikondense filmler üretmek için tekli tabakalar radyasyon polimerleşmesi ile hazırlamayı başarmışlardır. Diasetilen içeren polikondense filmleri 9,11-dokosadin-1,20-dikarboksilik asit (DDY-DA) ve 4,4'-diaminodifenilmetan dihidroklorit (DAM) bileşiklerini kullanarak sentezlemişlerdir. 1-etil-3-[3-(dimetilamino)propil]karbodimid hidroklorit (EDC) ve N-hidroksisusininimid (NHS) moleküllerini ise kondensasyon işlemi sağlamak amacı ile kullanmışlardır. Yüzeyi silanlamak için ise 3-dietoksimetilsilypropilamin bileşiği kullanmışlardır. Daha sonra DAM ile reaksiyona sokarak DDyDM/DAM ince filmini oluşturmuşlardır. Elde ettikleri filmin infrared spektrumunu, UV-visible adsorbsiyon spektrumunu ve raman spektrumunu kullanarak yapısını aydınlatmışlardır.

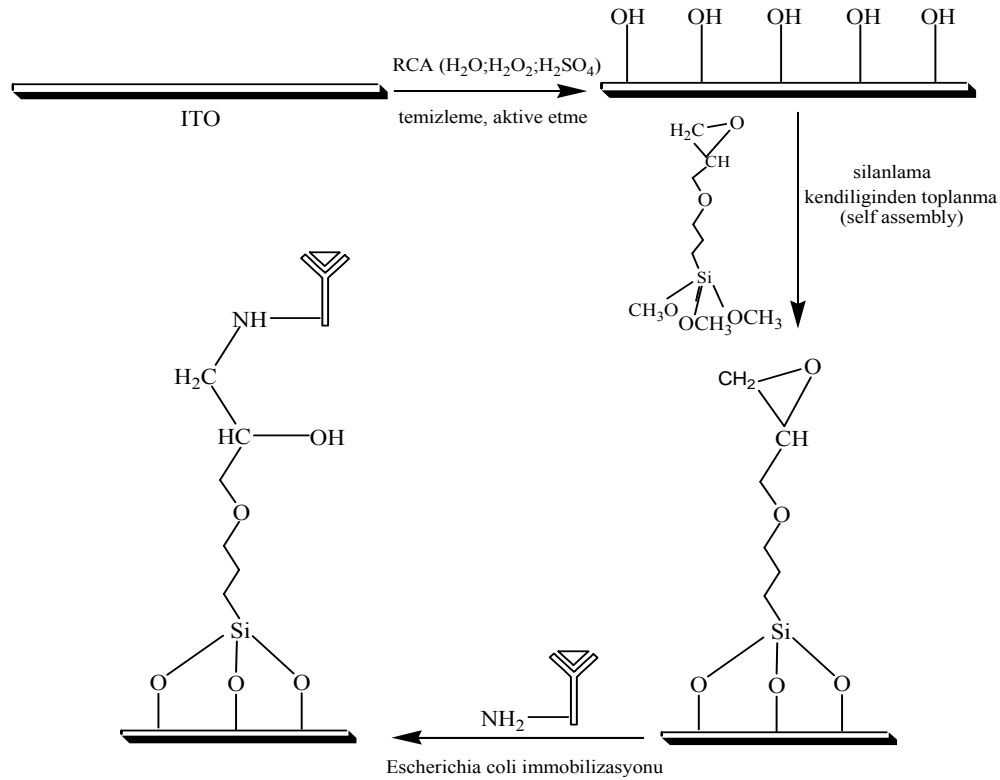
Jiao ve Liu, (2005), N-N'-bis(salisiliden)-1,10-dekandiamin (BSC 10) schiff bazını sentezlemişler ve tek zincirli schiff bazı olan 2-hidroksibenzaldehit-oktadesilamin (HBOA) ile mukayese etmişlerdir. HBOA tekli tabakası hava/su ortak yüzeyinde oluşurken, BSC 10 schiff bazı tekli tabakasının su yüzeyinde oluştuğunu belirtmişlerdir. Oluşan filmi UV-visible spektrofotometresi ve FTIR ölçümleri ile karakterize etmişlerdir.

Hillebrandt ve ark., (2001), yarı iletken elektrot olarak kullandıkları ITO yüzeyi üzerine oktiltrimetoksisilan bileşiğinin kendiliğinden toplanan tekli tabakasını oluşturmuşlardır. Bu oluşturdukları filmin dielektrik kalınlığını, direncini elektrokimyasal olarak incelemişlerdir.

Markovich ve ark., (2001), ITO yüzeyi üzerine 18 karbonlu oktadesiltrimetoksisilan (OTMS) immobilize etmişlerdir ve karakterizasyonunu su temas açısı (CA), dönüşümlü voltametri (CV), FT-IR ve atomik kuvvet mikroskopunda (AFM) gözlemlemişlerdir. Monolayerların yani tekli tabakaların uygulamalarını elektroanalitik olarak tartışmışlardır.

Guan ve ark., (2004), ITO yüzeyi üzerine mikrokontakt baskılama ( $\mu$ CP) yöntemi ile oktadesiltriklorosilan molekülünü immobilize etmişlerdir. Ardından da anilin monomerinin çözeltisinde sulu ortamda elektrokimyasal polimerleşmesini gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlarını atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve optik mikroskopta incelemişlerdir. Polimer kaplı ITO yüzeyinin elektrokimyasal oranının yani gösterdiği direncin çıplak ITO nun gösterdiği dirençten daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.

Yang ve Li, (2005), ITO yüzeyi üzerine epoksisilan monolayeri oluşturmuşlar ve bunun da üzerine Escherichia coli bakterisini immobilize etmişlerdir. Her bir aşamadaki reaksiyonları hem atomik kuvvet mikroskopunda (AFM) hemde potasyum ferri ve potasyum ferro siyanat karışımında hazırlanan çözeltide elektrokimyasal impedans spektroskopisinde (EIS) yoğun, tam ve homojen bir tabaka hazırladıklarını kanıtlamışlardır. Aşağıda bu aşamaların yapısı verilmektedir;



**Şekil 3.1.** ITO yüzeyi üzerine epoksisilan monolayeri ve *Escherichia coli* immobilizasyonu (Yang, L., 2005).

Moore ve ark., (2006), ITO yüzeylerinin son yıllarda DNA gelişmelerinde yüzey oluşturmada kullanılan çok önemli bir substrat olduğunu kanıtlamışlardır. ITO yüzeyi üzerine 3-aminopropiltrioksilan (APTES) molekülünü immobilize etmişlerdir. DNA molekülünü yüzeye immobilize etmeden önce silan molekülünü üzerine 1,4-fenilendiizotiysiyanat (PDITC) ara bağlayıcısını bağlamışlardır. Daha sonra DNA immobilizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlarını FT-IR, dönüşümlü voltametri (CV) de gerçekleştirmişlerdir.

Moses ve ark., (2007), ITO yüzeyi üzerine 12-fosforidodekanoik asidinin (12-PDA) tekli tabakasına oligonükleotitleri bağlayarak ssDNA molekülünü modifiye etmişlerdir. Her bir aşamayı FT-IR ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada substrat olarak ITO ince filmlerini kullanan çeşitli elektrokimyasal ve termografik duyarlı metotlar için yüzeye

bağlılığının temelini oluşturdular. Böylece ITO ince filmlerin yüzeyi DNA modifikasyon prosedürünü geliştirmek için araştırılmıştır.

Arya ve ark., (2007), ITO yüzeyi üzerine N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoksisilan molekülünü kullanarak kendiliğinden toplanma prosesine göre monolayer oluşturmuşlardır. Oluşan monolayer üzerine  $-NH_2$  uçlarına  $-COOH$  gruplarından birleşecek şekilde kolesterol oksidaz (ChOx) enzimini kovalent bir şekilde immobilize etmişlerdir. Yüzey özelliklerini su temas açısı (CA), UV-vis, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), FT-IR ve elektrokimyasal impedans spektroskopisinde (EIS) metotları ile karakterize etmişlerdir.



## 4. MATERYAL VE METOT

### 4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

#### *Yüzey Olarak Kullanılan substratlar;*

Cam(lamel)Yüzeyi (Glass Surface), Isotherm(0.8 mm-1 mm kalınlığında)

İndiyum Kalay Oksit Kaplı Cam Yüzeyi (ITO Surfaces), Delta Technologies(CG-50IN-CUV, Stillwater, MN), (7x50x0.7 mm), 5-15  $\Omega$

#### *Yüzeyleri Aktifleştirmek İçin Kullanılan Çözücüler;*

Aseton, %99, Merck

Diklormetan, %99, Merck

Hidroklorik asit (HCl), %37, Merck

Amonyak (NH<sub>3</sub>), %25, Merck

Hidrojen Peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), %30, Merck

Ultra saf (18 m $\Omega$ ) su

#### *Kendiliğinden Toplanma İçin Kullanılan Kimyasallar;*

##### *Silanlama Reaktifleri:*

(3-aminopropil)-trietoksisilan (APTES), %99, Aldrich

(3-izosiyanatopropil)trietoksisilan (IPTES), %95, Fluka

Oktadesiltrimetoksisilan (OTMS), %90, Aldrich

Oktiltrietoksisilan (OTES), Fluka

Albumin, Sigma-Aldrich

Fosfat tamponu (pH=7.4, 0.1 M), Sigma

Fluorescein isothiocyanate isomer I (FTIC) (%90), Acros Organics (USA)

##### *Yıkama Maddeleri:*

Etanol, %99, Merck

Toluen, %99, Merck

##### *Çözücü:*

Kuru toluen, %99,5, Merck

##### *Elektroanalitik İçin Kullanılan Kimyasallar;*

Asetonitril, %99, Merck

İzopropanol, Merck

Tetrabütülamonyumtetrafluoraborat (TBATFB), Aldrich

Potasyum ferrisiyanit(III), %99, Sigma-Aldrich

Potasyum ferrosiyanit(II)hidrat, %99, Sigma-Aldrich

Dopamin hidroklorid, Sigma

Ferrosen, %98, Aldrich

Hegzaaminruthenyum(III) klorid, %98, Aldrich

Fosforik asit, %85, Merck

Borik asit, Fluka

Asetik asit, %100, Merck

## **4.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar**

### **4.2.1. Su Temas Açısı (Contact Angle)**

Aktif cam yüzeyi ve aktif indiyum kalay oksit kaplı (ITO)cam yüzeyi ayrıca üzerlerine oluşturduğumuz kendiliğinden toplanan tabakalar KSV CAM 200 model su temas açısı kullanılarak yüzeylerin hidrofobik ve hidrofilik açıları ölçüldü.

### **4.2.2. Dönüşümlü Voltametri (CV)**

İndiyum kalay oksit kaplı cam yüzeyimizin karakterizasyonu ve normal cam yüzeyinden ayırmak için kullandığımız ayrıca ITO yüzeyi üzerine oluşturduğumuz farklı silanlamaların karakterizasyonunda Bioanalytical System (BAS) modeli kullanılarak ITO çalışma elektrotumuz, Pt tel karşıt elektrotumuz, Ag/AgCl ve Ag<sup>+</sup>/Ag sırasıyla sulu ortam ve susuz ortam referans elektrotu olarak kullanılarak voltamogramlar alındı.

### **4.2.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)**

İndiyum kalay oksit kaplı cam yüzeyimizin karakterizasyonu ve normal cam yüzeyinden ayırmak için kullandığımız ayrıca ITO yüzeyi üzerine oluşturduğumuz

farklı silanlamaların karakterizasyonunda PCI4/750 potentiostat/galvanostat (Gamry Instruments, PA, USA) modeli kullanılarak 1 mM ferrosiyanit / 1 mM ferrisiyanit redoks çifti çözeltisinde, 0.1 Hz–75 kHz hızında ölçümler alındı.

#### **4.2.4. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)**

İndiyum kalay oksit kaplı cam yüzeyi ve normal cam yüzeyimizin topografisini angstrom (Å) mertebesinden 100 mikrona ( $\mu$ ) kadar moleküler düzeyde yüzey görüntüleme amacıyla kullanılan ve hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla, yüzeyin yüksek çözünürlüklü 3-boyutlu görüntüleri diCaliber Veeco modelinde tapping modda görüntü alındı.

#### **4.2.5. Floresans Mikroskobu**

İndiyum kalay oksit kaplı cam yüzeyi ve normal cam yüzeyimize silanlama işleminden sonra ve biyolojik madde immobilize ettikten sonraki aşamasını FTIC boyar maddesiyle muameleden sonra floresans mikroskobunun (OLYMPUS BX51/BX2-FLB3-000) modeli kullanılarak FTIC boyar maddesinin vermiş olduğu emisyon dalga boyunda görüntülendi.

#### **4.2.6. Vakum Etüvü**

İndiyum kalay oksit kaplı cam yüzeyi ve normal cam yüzeylerimizi aktif hale getirmek için çözeltiyle muameleden sonra vakum etüvünün Nüve EV 018 modeli kullanılarak tavlama işlemi yapıldı.

#### **4.2.7. Ultra saf su Cihazı**

İndiyum kalay oksit kaplı cam yüzeyi ve normal cam yüzeylerimizi temizlemek ve aktive etmek için Millipore Milli-Q Plus (18.2 M $\Omega$ .cm) cihazı kullanılarak ultra saf su ve deiyonize su elde edildi.

#### 4.2.8. Ultrasonik Su Banyosu

İndiyum kalay oksit kaplı cam yüzeyi ve normal cam yüzeylerimizi ilk olarak temizlemek için ultrasonik su banyosunun Bandelin Sonorex RK 255-H modelinde titreşime maruz bırakarak temizleme işlemi yapıldı.

#### 4.3. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

##### 4.3.1. Yüzeyleri aktifleştirmek için kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Normal cam yüzeyini aktifleştirmek için RCA1 ve RCA2 çözeltilerini sırasıyla RCA1: 5;1;1 / H<sub>2</sub>O;NH<sub>3</sub>(%25);H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(%30) ve RCA2: 5;1;1 / H<sub>2</sub>O;HCl(%37); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(%30) oranında hazırlandı. İndiyum kalay oksit kaplı cam yüzeyi için ise sadece RCA1: 5;1;1 / H<sub>2</sub>O;NH<sub>3</sub>(%25);H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(%30) hazırlandı ve kullanıldı.

##### 4.3.2. Silanlama çözeltilerinin hazırlanması

###### 4.3.2.1. (3-aminopropil)-trietoksisilan(APTES) çözeltisinin hazırlanması

10 mM lık, 50 mL (3-aminopropil)-trietoksisilan(APTES) çözeltisi hazırlamak için 118 µL APTES alındı ve 50 mL hacme kuru toluen ile tamamlandı.

###### 4.3.2.2. (3-izosiyanatopropil)trietoksisilan(IPTES) çözeltisinin hazırlanması

10 mM lık, 50 mL (3-izosiyanatopropil)trietoksisilan(IPTES) çözeltisi hazırlamak için 130 µL IPTES alındı ve 50 mL hacme kuru toluen ile tamamlandı.

###### 4.3.2.3. Oktadesiltrimetoksisilan(OTMS) çözeltisinin hazırlanması

10 mM lık, 50 mL oktadesiltrimetoksisilan(OTMS) çözeltisi hazırlamak için 236 µL OTMS alındı ve 50 mL hacme kuru toluen ile tamamlandı.

#### 4.3.2.4. Oktiltrietoksisilan(OTES) çözeltisinin hazırlanması

10 mM lık, 50 mL oktiltrietoksisilan(OTES) çözeltisi hazırlamak için 162 µL OTES alındı ve 50 mL hacme kuru toluen ile tamamlandı.

Silanlama çözeltileri farklı konsantrasyonlarda (%1,%5 gibi...) hazırlanarak denenmiştir. En uygun konsantrasyonun 10 mM lık çözelti olduğu görülmüştür. Bu sebeple tüm silanlama çözeltileri bu konsantrasyonda hazırlandı.

#### 4.3.3. Albumin çözeltisinin hazırlanması

Hidrofilik yüzeylerimize albumin proteini bağlamak için %1 lik 50 mL Albumin çözeltisi hazırlandı. Bunun için 0,5 g Albumin alınıp 50 mL fosfat tamponuna (PBS, pH=7,4 0.1 M) tamamlandı.

#### 4.3.4. Elektroanalitik Ölçümler için çözeltilerin hazırlanması

Çözücü olarak asetonitril, destek elektrolit olarak ise 0,1 M TBATFB kullanılmıştır. 0,1 M TBATFB çözeltisi hazırlanırken aktif karbonda muamele edilip, süzüldükten sonra kullanılan asetonitril çözücü olarak kullanılmıştır.

Değişik pH çözeltilerinde çalışabilmek için, çalışma aralığı geniş olan Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi tercih edilmiştir. Bu tampon çözelti, değişik pH değerlerinde çalışmaya olanak verdiği gibi, destek elektrolit olarak da kullanılmaya uygundur. Bu tampon çözelti şu şekilde hazırlanmıştır:

80 mL fosforik asit ( $H_3PO_4$ ), 80 mL asetik asit ( $CH_3COOH$ ), 80 mL borik asit ( $H_3BO_3$ ) 1000 mL lik balon jöjeye konur ve damıtılmış su ile 1 litreye tamamlanır. Hazırlanan bu çözeltiye 1,0 M ve 0,2 M'lık NaOH ilave edilerek, istenilen pH ayarlanır.

## 5. DENEYSEL KISIM

### 5.1. Substratların temizlenmesi ve aktifleştirilmesi

Destek maddesi olarak kullandığımız cam ve indiyum kalay oksit cam yüzeylerimiz üzerine immobilize yapmak için substratlarımızın temiz ve aktifleştirilmiş olması gerekir. Bunun için camlarımızı öncelikle uygun boyutlarda kesip (2.5x2.5 cm) (ITO camlarımız kesilmiş olarak temin edildi.) behere yerleştiriyoruz. Daha sonra beher içerisine deterjanlı deiyonize su ilave edilip, beher ultrasonik banyoya konularak yarım saat ultrasonik banyoda camların temizlenmesi sağlanmıştır. Ultrasonik banyo, çok yüksek genlikli ses dalgaları oluşturur. Bu ses dalgaları sıvı içerisinde duran dalgalara sebep olurlar. Girişim neticesinde oluşan tepeler ve düğümler, solü sıkıştırır ve bırakır. Bırakma sırasında sıvıda birçok küçük baloncuk oluşur. Sıkıştırma sırasında bu balonlar sönerler ve bu sırada meydana gelen kuvvet, kirlilikleri yüzeyden söker. Ultrasonik banyo, taşıyıcı üzerindeki yarıklara veya köşelere sıkışmış olan kirlerin temizlenebilmesi açısından, taşıyıcı temizliğinde önemli bir safhadır. Ultrasonik banyoda deterjanlı su muamelesinden sonra, camlar 3 kez ardı ardına deiyonize su ile 15 dk ultrasonik banyoda muamele işlemine devam edilir. Daha sonra aynı işlem aseton ile 15 dk yapılır.

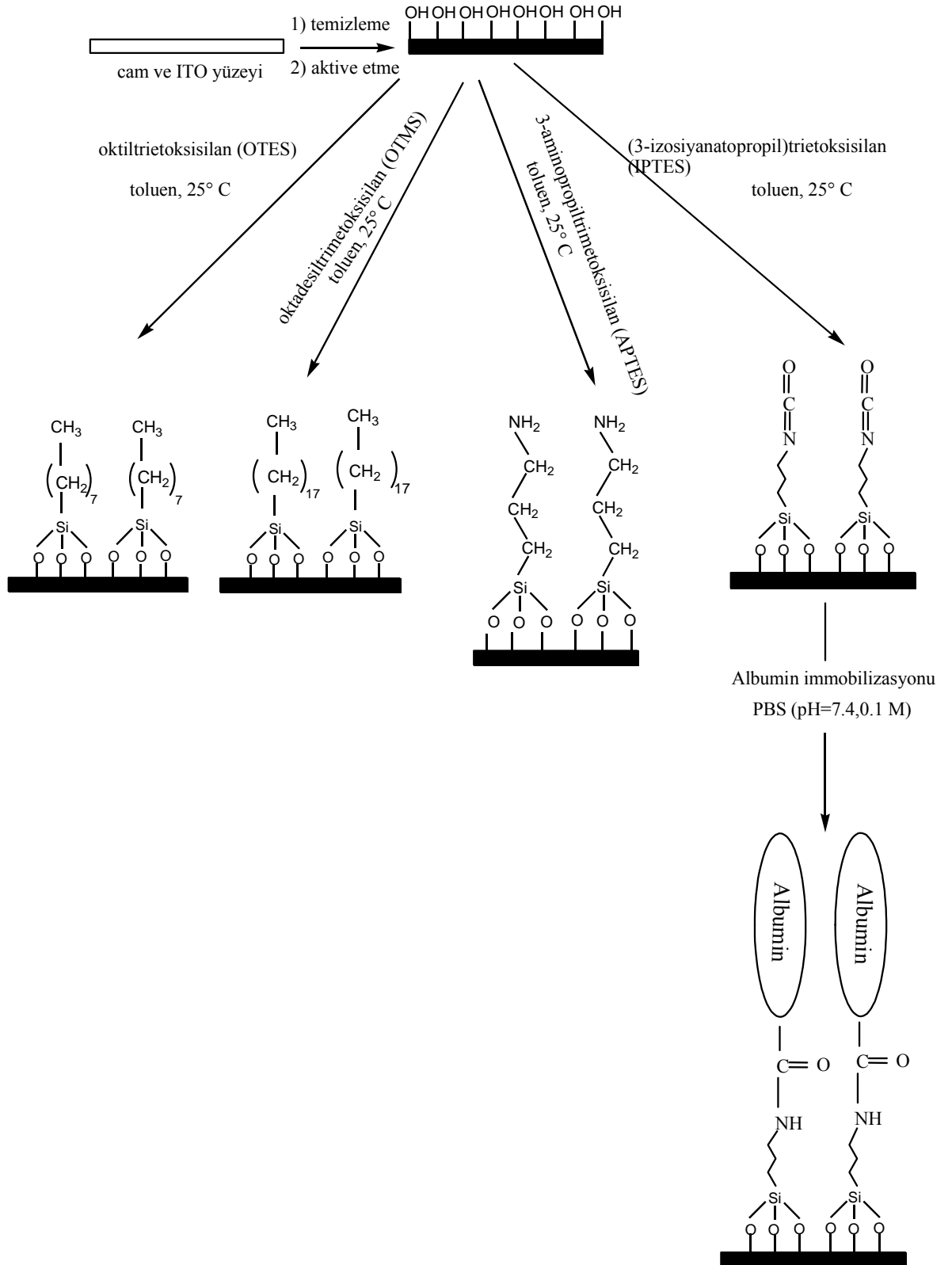
Camlar RCA1: 5;1;1 / H<sub>2</sub>O;NH<sub>3</sub>(%25);H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(%30) ve RCA2: 5;1;1 / H<sub>2</sub>O;HCl(%37); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(%30) çözültisiyle ultrasonik banyoda 40 °C de 30 ar dk ardı ardına aktifleştirme işlemi yapılır. İndiyum kalay oksit kaplı cam yüzeyler sadece RCA1: 5;1;1 / H<sub>2</sub>O;NH<sub>3</sub>(%25);H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(%30) çözültisiyle ultrasonik banyoda 40 °C de 30 dk muamele edilir. Daha sonra camlar deiyonize su ile yıkanır ve bu şekilde camlarımızın yüzeyi aktif hale gelmiş olur. Bu işlemin daha kalıcı olması ve camların aktifliğini artırmak için camlar 4 saat vakumlu etüvde 80 °C de tavlama bırakılır.

## **5.2. Cam yüzeylerimizin silan çözeltileri ile muamele edilmesi**

Aktif halde olan cam yüzeylerimiz (normal cam ve ITO) 10 mM lık APTES, IPTES, OTMS, OTES in kuru toluendeki çözeltileriyle ayrı ayrı bir gece muamele edilir (Self-assembly). Silanlanmış olan cam yüzeylerimiz sırasıyla toluen ve etanolde 3 kez ardı ardına yıkandı ve azot atmosferinde kurutuldu.

## **5.3. Silanlanmış yüzeye Albumin proteinin immobilizasyonu**

Bu çalışmada bu aşama için sadece tek bir silanlanmış yüzey seçilmiştir. Bunun için en uygun olan silan molekülü ve proteinin immobilizasyonuna uygun olan IPTES silanlı ITO kaplı cam yüzeyimizi seçiyoruz. %1 lik fosfat tamponunda (pH=7.4, 0.1 M) hazırladığımız Albumin çözeltimizde camlarımızı 5 saat bekletiyoruz. Daha sonra camlarımız fosfat tamponunda yıkayıp azot atmosferinde kurutuldu. Tüm bu aşamalar Şekil 5.1'de açık olarak gösterilmiştir.



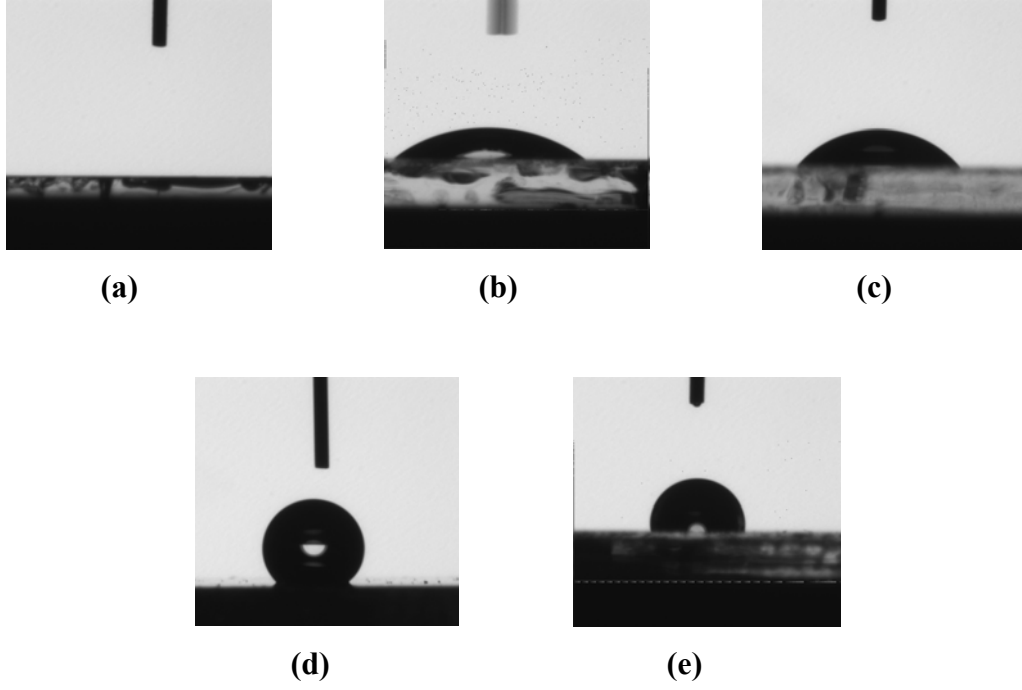
**Şekil 5.1.** ITO yüzeyi üzerine silan bileşiklerinin ve Albumin immobilizasyonunun kademe kademe basamakları.



## 5.4. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakaların Karakterizasyonu

### 5.4.1. Su Temas Açısı (Contact Angle) ile Yüzey Karakterizasyon

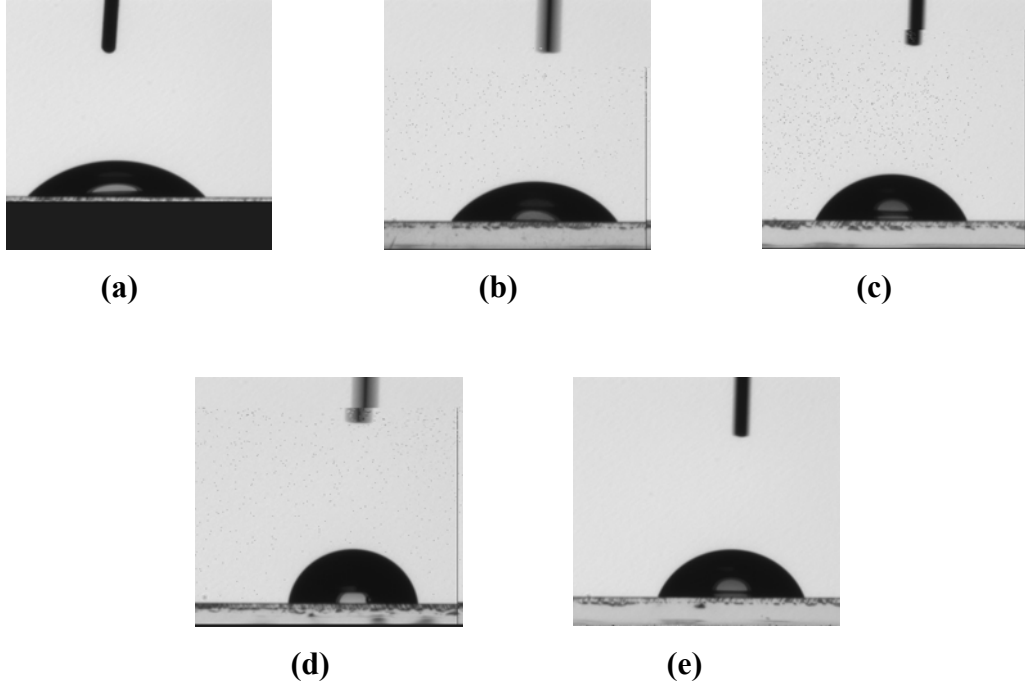
İnorganik yüzeylerde silan tabakalarının yüzey özelliklerinin ıslanabilirliğini ve yüzeyin hidrofilik ve hidrofobik özelliklerinin tayini su temas açısı metodu ile ölçülmüştür. Cam yüzeyi ve ITO yüzeylerimizin ultra saf su ile yapılan temas açısı ölçümleri Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’de görüldüğü gibidir. Ayrıca ölçüm değerleri de Tablo 5.1 ve Tablo 5.2’de verilmiştir. Şekillerden ve temas açısı değerlerinden de anlaşılacağı gibi aktif bir camın temas açısı değeri 0,0 iken aktif ITO yüzeyimizin temas açısı değeri 47,129 olup bu değer ITO yüzeyin hazırlanışı ve alındığı firmaya ayrıca temizleme metoduna göre değişir. Cam ve ITO yüzeyleri üzerine APTES, IPTES, OTES, OTMS silan bileşikleri bağlanmıştır. Bunlardan APTES ve IPTES hidrofilik yapıda olduğundan dolayı ölçüm değerleri küçük çıkarak suyun yayılımına izin vermiştir. Bu yayılma  $-NH_2$  serbest uçlu APTES molekülünde  $-N=C=O$  uçlu IPTES molekülünden daha fazladır. Bu sonuçta APTES molekülünün daha hidrofilik yapıda olduğunu gösterir. OTES ve OTMS bileşikleri hidrofobik yapıda olduğundan ölçüm değerleri büyük çıkmıştır. Bu bileşiklerden OTMS yapısındaki uzun karbon zincirinden dolayı OTES bileşiğinden daha yüksek bir temas açısı değeri göstermiştir. OTMS bileşiği süper hidrofobik yapıya çok yakındır (Arya ve ark., 2007).



**Şekil 5.2.** Cam yüzeyleri üzerinde su damlacığının ölçülen temas açıları (a) Aktif cam yüzeyi, (b) Cam-APTES yüzeyi, (c) Cam-IPTES yüzeyi, (d) Cam-OTMS yüzeyi, (e) Cam-OTES yüzeyi.

**Tablo 5.1.** Cam yüzeyler üzerinde suyun temas açısı ölçüm değerleri.

Numune	CA[L]	CA[R]	CA[M]
Aktif cam yüzeyi	0	0	0
Cam-APTES yüzeyi	38,74	36,912	37,826
Cam-IPTES yüzeyi	50,665	50,724	50,695
Cam-OTMS yüzeyi	141,023	145,227	143,125
Cam-OTES yüzeyi	102,384	100,249	101,316



**Şekil 5.3.** ITO yüzeyleri üzerinde su damlacığının ölçülen temas açıları (a) Aktif ITO yüzeyi, (b) ITO-APTES yüzeyi, (c) ITO-IPTES yüzeyi, (d) ITO-OTMS yüzeyi, (e) ITO-OTES yüzeyi.

**Tablo 5.2.** ITO yüzeyler üzerinde suyun temas açısı ölçüm değerleri.

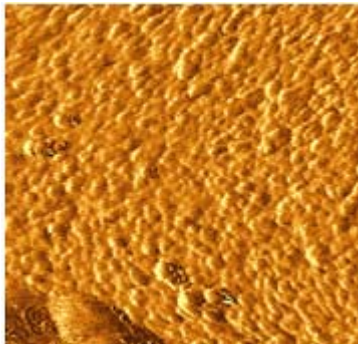
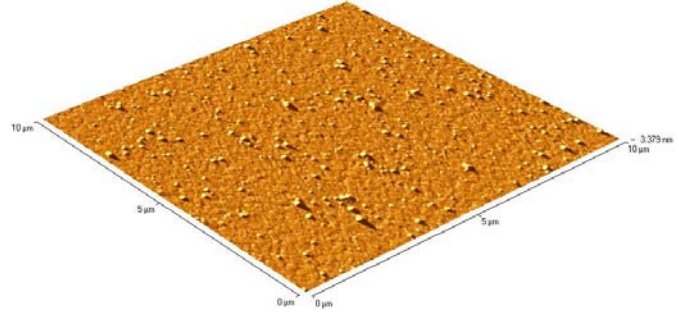
Numune	CA[L]	CA[R]	CA[M]
Aktif ITO yüzeyi	47,127	47,13	47,129
ITO-APTES yüzeyi	52,714	53,931	53,322
ITO-IPTES yüzeyi	63,992	66,25	65,121
ITO-OTMS yüzeyi	83,44	83,828	83,634
ITO-OTES yüzeyi	69,708	70,007	69,858

#### 5.4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile Karakterizasyon

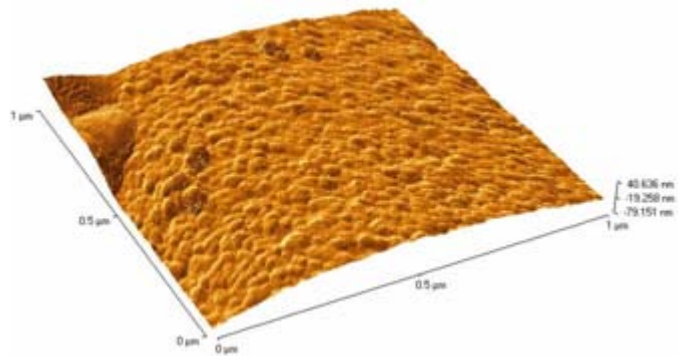
Atomik Kuvvet Mikroskobu yüzeyin topografisini angstrom ( $\text{\AA}$ ) mertebesinde 100 mikrona ( $\mu$ ) kadar moleküler düzeyde görüntüleme amacıyla kullanılan ve hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla, yüzeyin yüksek çözünürlüklü 2 ve 3 boyutlu görüntülerini tapping modda alınmıştır (Şekil 5.4). Tüm taramalar  $0.5 \mu\text{m}$  lik alanda yapılmıştır. Aktif ITO yüzeyimizin pürüzlülüğü modifiye edildikten sonra silan molekülünün yapısına göre artış göstermiştir (Yang ve ark., 2005). Bu artış değerleri Tablo 5.3' de görülmektedir.

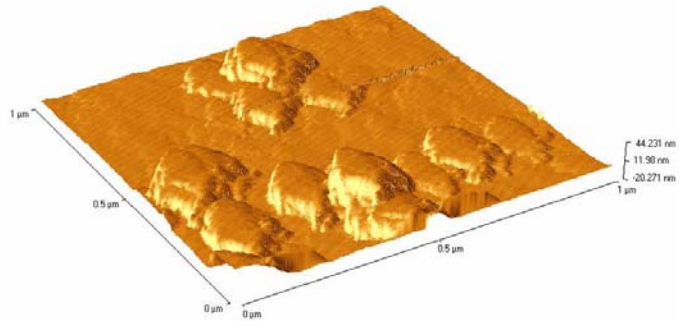
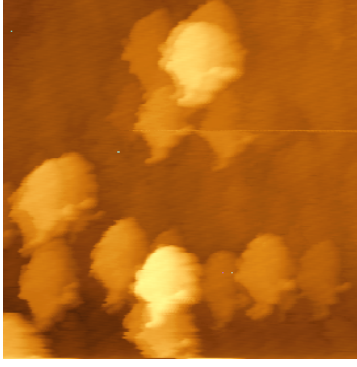


(a)

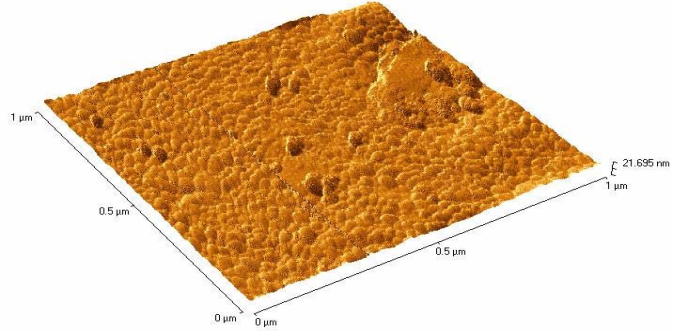
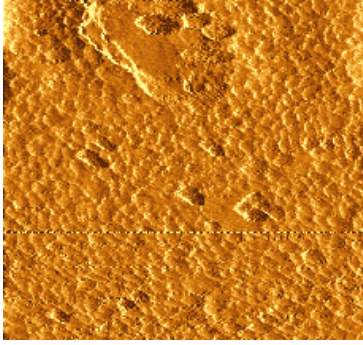


(b)

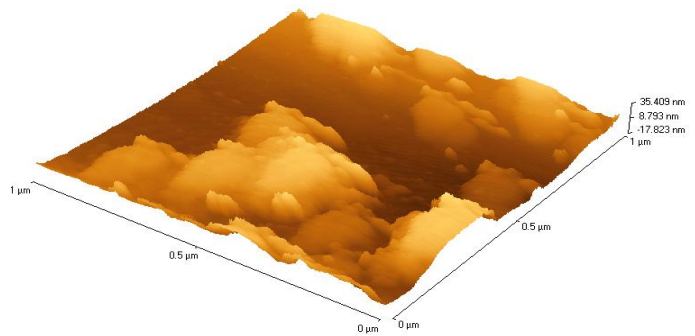
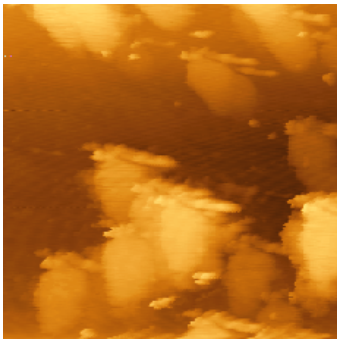




(c)



(d)



(e)

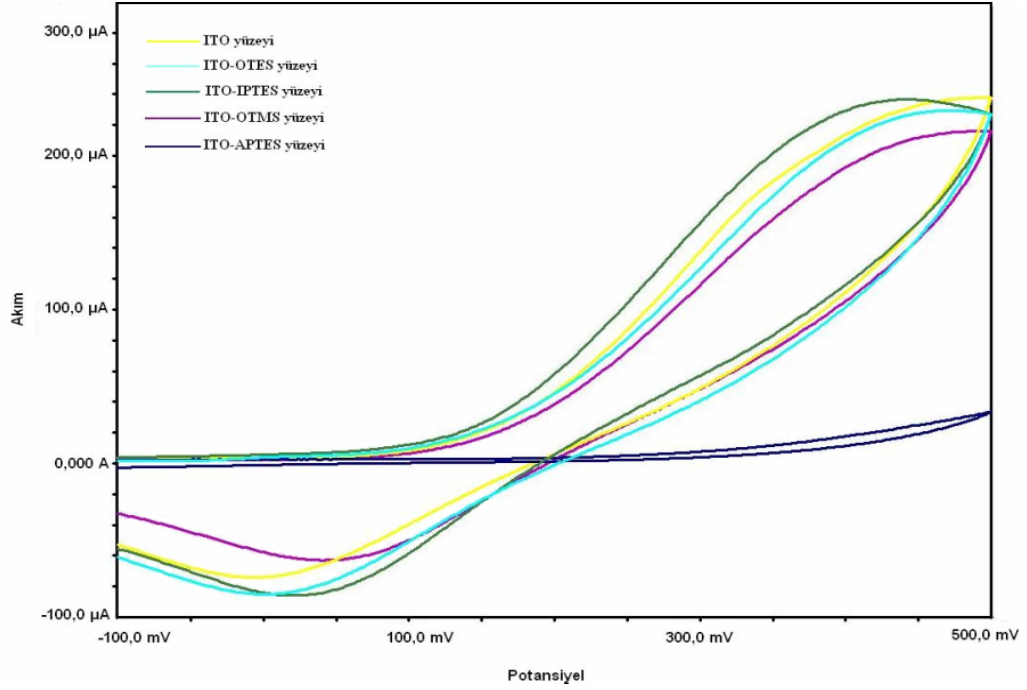
**Şekil 5.4.** 2D ve 3D boyutlu AFM görüntüleri (a) ITO yüzeyi, (b) ITO-APTES yüzeyi, (c) ITO-IPTES yüzeyi, (d) ITO-OTMS yüzeyi, (e) ITO-OTES yüzeyi.

**Tablo 5.3.** ITO yüzeyler üzerinde AFM Pürüzlülük değerleri.

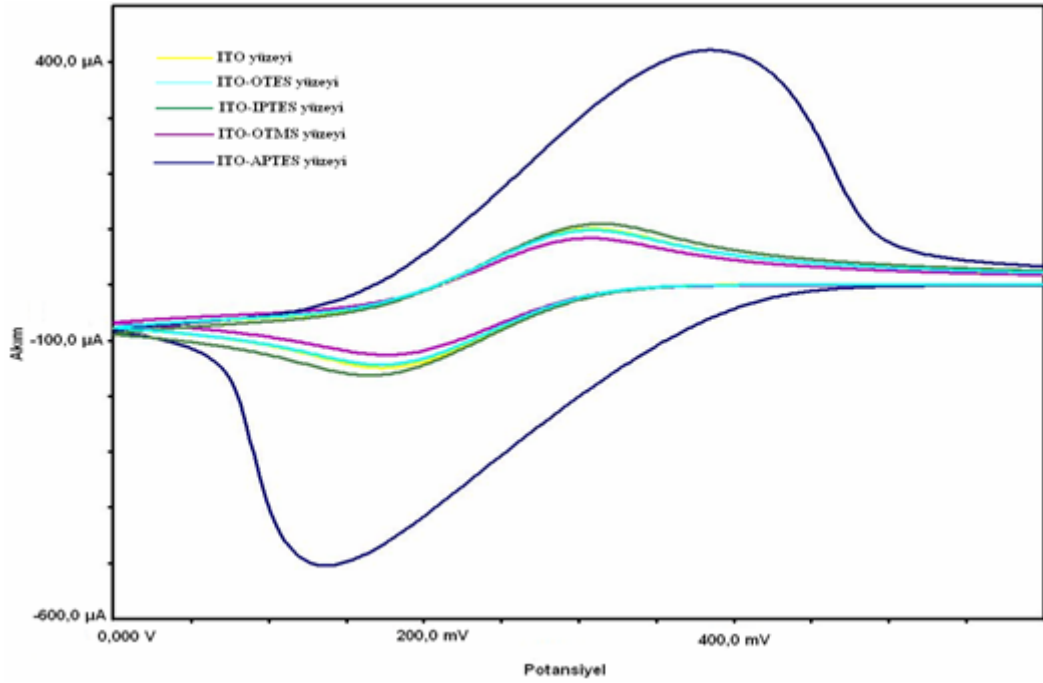
Numune	$R_a$ (nm)	RMS (nm)
Aktif ITO yüzeyi	2,3865	3,0389
ITO-APTES yüzeyi	19,0448	23,0207
ITO-IPTES yüzeyi	8,0644	11,0889
ITO-OTMS yüzeyi	2,7377	3,8954
ITO-OTES yüzeyi	8,9008	10,6224

#### 5.4.3. Dönüşümlü Voltametri ile Karakterizasyon

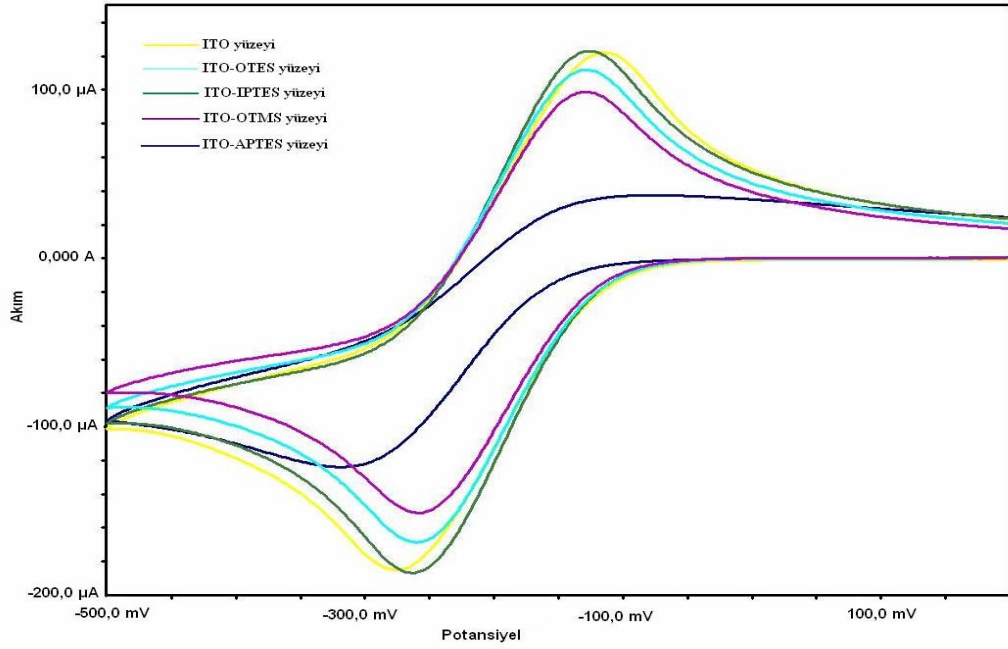
İletken özelliğe sahip aktif ITO yüzeyimiz ve silanlanmış olan ITO yüzeylerimiz sırasıyla susuz ortam redoks probu olan Ferrosen, ardından sulu ortam redoks probu olan potasyum ferrisiyanitin (HCF) pH 2'de BR tamponundaki çözeltisinde ve hegzamin rutenyumun 0.1 M lık KCl çözeltilerinde dönüşümlü voltametrede voltamogramları alınmıştır. Alınan voltamogramlardan iletken olan aktif ITO yüzeyimiz çeşitli silan molekülleriyle modifiye edildikten sonra iletken özelliğinin bir kısmının azaldığı görülmüştür. Deneylerimiz üçlü elektrot sistemi hücresinde gerçekleşmiştir. Bu sistemde ITO yüzeyimiz çalışma elektrotu olarak, Pt tel karşıt elektrot, Ag/AgCl ve Ag/Ag<sup>+</sup> sulu ortam ve susuz ortam referans elektrotu olarak seçilmiştir.



**Şekil 5.5.** ITO yüzeyi ve modifiye yüzeylerin 0.1 M TBATBF içeren asetonitrildeki  $10^{-3}$  M ferrosen redoks probunda dönüşümlü voltamogramları.



**Şekil 5.6.** ITO yüzeyi ve modifiye yüzeylerin  $10^{-3}$  M  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  içeren Britton-Robinson çözeltisindeki (BR) (pH=2)  $100 \text{ mV/s}$  tarama hızında dönüşümlü voltamogramları.

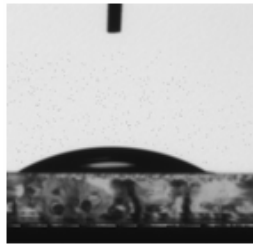


**Şekil 5.7.** ITO yüzeyi ve modifiye yüzeylerin  $10^{-3}$  M  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  içeren 0.1 M KCl çözeltisindeki 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları.

## 5.5. Albumin immobilizasyondan sonraki ITO yüzeylerimizin Karakterizasyonu

### 5.5.1. Su Temas Açısı (Contact Angle) ile Yüzey Karakterizasyonu

ITO yüzeyimiz aktifleştirildikten sonra 47.129 gibi bir açılal değer gösterirken IPTES molekülünün monolayeri oluştuktan sonra açılal değer IPTES molekülünün yapısındaki izosiyanat gruplardan dolayı artış göstermiştir. Yüzey aktif bir madde olan Albumin proteinin immobilizasyonundan sonra ise ITO yüzeyimizin su temas açısı değeri 30.65 olmuştur ( Şekil 5.8). Bu değeri de Albumin molekülünün yüzeydeki izosiyanat gruplarına immobilize olduğunun kanıtıdır (Arya ve ark., 2007).

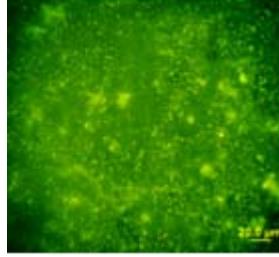


**Şekil 5.8.** Albumin modifiyeli ITO yüzeyimizin ölçülen su temas açısı.



### 5.5.2. Floresans Mikroskobu ile Yüzey Karakterizasyonu

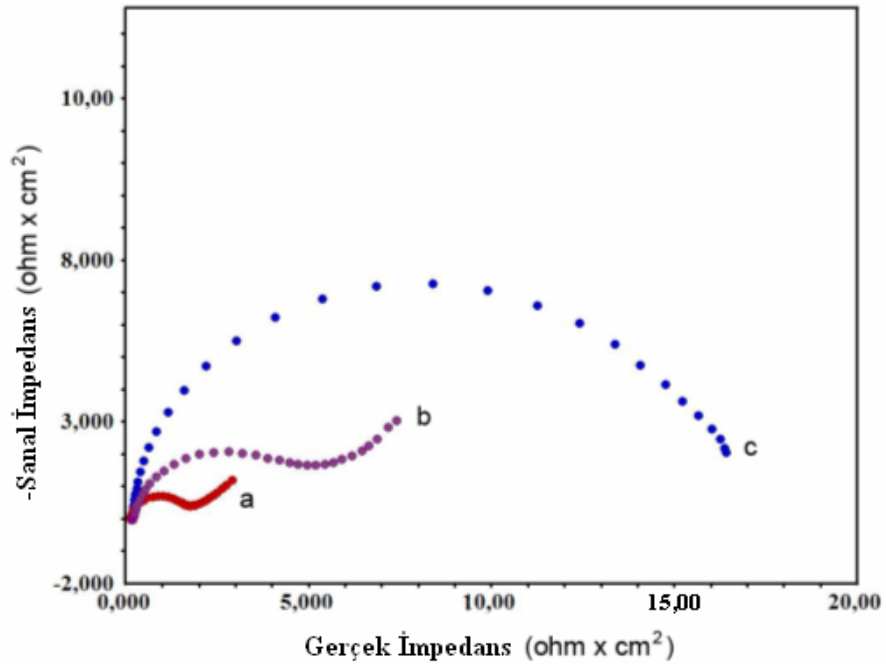
Albumin immobilize edildikten sonra ITO yüzeyimizi Floresans mikroskobunda görüntüleyebilmek için FTIC boyar maddesiyle muamele edildi ve daha sonra 520 nm emisyon absorbandsında görüntüsü alındı (Şekil 5.9).



**Şekil 5.9.** Albumin modifiyeli ITO yüzeyimizin FTIC ile muamele edildikten sonraki floresans mikroskobu görüntüsü.

### 5.5.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ile Yüzey Karakterizasyonu

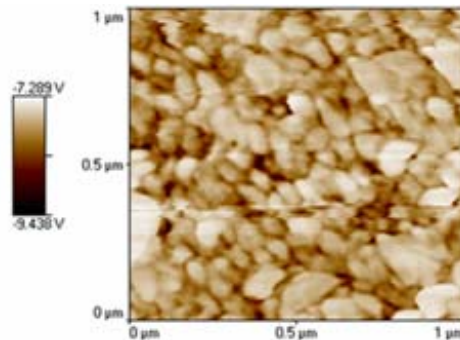
Aktif ITO yüzeyimiz elektron transferini çok az gösterirken IPTES molekülünün bağlanmasından sonra elektron transferi artış göstermektedir. Bunun da sebebi IPTES modifiyeli yüzeyin elektrokimyasal probun yapısına uygun olmasından ve yüzeyin bloklanmasındadır. Albumin modifiyeli yüzey ise diğer yüzeylerden tamamen farklı olarak hem çözelti direnci hemde elektron transferi direnci göstermektedir (Şekil 5.10). Makromoleküler yapıda olan protein immobilizasyonundan sonra direnç artışı olmaktadır. Bununla ilgili sonuçlar karşılaştırılmıştır (Arya ve ark., 2007; Prabhakar ve ark., 2008).



**Şekil 5.10.** 0.1 M KCl da çözülmüş  $K_{3/4}Fe(CN)_6$  varlığında (a) Aktif ITO yüzeyi, (b) ITO-IPTES yüzeyi, (c) ITO-IPTES-Albumin yüzeyi.

#### 5.5.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile Yüzey Karakterizasyonu

Atomik Kuvvet Mikroskobunda Tapping modda 1  $\mu m$  lik alanda görüntülenen Albumin modifiyeli ITO yüzeyi, IPTES modifiyeli yüzeyin pürüzlülüğünden daha fazla bir değer ölçülerek 6.4380 nm olarak bulunmuştur. Yüzeyde görüntülenen küresel yapılar Albumin proteinin büyük yapısından kaynaklandığı varsayılmaktadır. Bu sonuçlar ise IPTES modifiyeli ITO yüzeyi AFM görüntüsü ile Albumin modifiyeli ITO yüzeyimizin AFM görüntüsü arasındaki pürüzlülük farkından kaynaklanmaktadır.



**Şekil 5.11.** Albumin modifiyeli ITO yüzeyin AFM görüntüsü.

## 6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada cam yüzeyi ve ITO yüzeylerine hidrofilik / hidrofobik silan bileşikleri bağlanmış ve yüzeylerin karakterizasyonu incelenmiştir. Ayrıca IPTES kaplı ITO yüzeyine Albumin proteini immobilize edilerek yüzey karakterizasyonları yapılmıştır.

Bulunan sonuçlar kısaca şu şekilde özetlenebilir;

1. Yüzey üzerine silanizasyon işlemi yaparken yüzeylerin temizliği ve aktifleştirilmesi yüzeyin silanlanmasını etkilemektedir.
2. Silan çözeltilerin konsantrasyonları (% , M, N...), yüzeye bağlanırken kendiliğinden toplanma prosedürüne göre tekli veya çoklu tabakalar halinde olacağını etkilemektedir.
3. Silan çözeltileri ile kendiliğinden toplanma yaparken silan çözeltilerini bekletme süresi ve silan çözeltilerini hazırlamak için kullandığımız çözücü (toluen, hegzan, etilalkol...) yüzeye bağlanmanın tekli ya da çoklu tabaka olup olmayacağını etkilemektedir.
4. ITO yüzeyi iletken özelliğe sahip olduğundan dolayı voltametrik ölçümleri ve elektrokimyasal impedans ölçümleri alınabilmesine rağmen cam yüzeyinin iletken özelliği olmadığından dolayı bu ölçümler alınamamaktadır.
5. Floresans mikroskobu, kendiliğinden toplanan tekli tabakalar içindeki fluorofik gruplar arasındaki etkileşimlerin kolay belirlenmesi için değerli bir teknik olup, Albumin proteinin yüzeye immobilize olduğunu bize göstermektedir.
6. Atomik Kuvvet Mikroskobu yüzeylerimizin topografik özelliklerini incelemede çok iyi bir karakterizasyon tekniği olup, yüzeylerin pürüzlülüğünden kaynaklanan değerler yüzeylere bağlanan maddeler hakkında da bilgi vermektedir.
7. Su temas açısı ölçümleri yüzeylerimize bağlanan maddelerin hidrofilik ve hidrofobik olup olmadığını açıklamada etkindir.
8. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisinde alınan ölçümler yüzeye bağlanan bileşiğin elektron transferi ve direncini göstermektedir.

9. Albumin proteini bağlı ITO yüzeyimiz biyosensör gelişmeleri için önemli bir kaynak oluşturmaktadır.
10. Yüzeylerimizi silan bileşikleri ile modifiye hale getirdikten sonra karakterizasyonları sensör gelişmelerinde etkili olmaktadır.

Bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda cam yüzeyi ve ITO yüzeyinin temizleme aşamaları çok dikkatli yapılmalıdır. Bu konuda çalışacak kişiler, yüzeyleri temizleme ve aktiveştirme prosedürünü iyi takip etmelidirler ve aynı zamanda karakterizasyonu da yüzeylerin bozunmaması için hemen yapmalıdırlar.

## 7. KAYNAKLAR

- Amrein, M., Müler, D.J., 1999, Sample preparation techniques in scanning probe microscopy, *Nanobiology*, 4, 229-256.
- Arya, S.K, Prusty, A.K., Singh, S.P., Solanki, P.R., Pandey, M.K., Data, M., Malhotra, B.D., 2007, Cholesterol biosensor based on N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl-trimethoxysilane, *Analytical Biochemistry*, 602, 244-251.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001, *Electrochemical Methods*, 2nd Ed, John Wiley and Sons, Inc. New York.
- Blount, H.N., Janzen, E.G., 1980, Spin trapping with covalently immobilized  $\alpha$ -Phenyl-N[(1-Hydroxy-2-methyl)-2-propyl] nitron, *J. Phys. Chem*, 557-558.
- Chaki, N.K., Aslam, M., Sharma, J., Vijayamingohan, K., 2001, Applications of self-assembled monolayers in materials chemistry, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 113, 659-670.
- Çapan, İ. B. 2003, *Organik İnce Filmlerin Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Tekniği ile Üretilmesi*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
- Erdoğru, G. 2006, *Elektrot Yüzeylerine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle pKa Değerlerinin Tayini*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Flink, S., Veggel, F.C.J.M., Reinhoudt, D.N., 2001, Functionalization of self-assembled monolayers on glass and oxidized silicon wafers by surface reactions, *J of Physical Organic Chemistry*, 14, 407-415.
- Gooding, J.J., Hibbert, D.B., 1997, The application of self- assembled alkanethiol monolayers to enzyme biosensors.
- Guo-Hua, X., Higashitani, K., 2000, Formation of OTS self-assembled monolayer on glass surface investigated by AFM, *J Zhejiang University Sci.*, 1, 162-170.
- Guan, F., Chen, M., Yang, W., Wang, J., Zhang, R., Yang, S., Xue, Q., 2004, Fabrication of patterned polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry, *Applied Surface Science*, 230, 131-137.
- Gbbk, H. İ., 2006, *Tek Moleküllü Tabakaların Fonksiyonelleştirilmesi ve Uygulamaları*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya.

- Hillebrandt, H., Tanaka, M., 2001, Electrochemical Characterization of Self-Assembled Alkylsiloxane Monolayers on Indium-Tin Oxide (ITO) Semiconductor Electrodes, *J. Phys. Chem. B*, 105, 4270-4276.
- Kong, D.S., Wan, L.J., Han, M.J., Pan, G.B., Lei, S.B., Bai, C.L., Chen, S.H., 2002, Self-assembled monolayer of a Schiff base on Au(111) surface: electrochemistry and electrochemical STM study, *Electrochimica Acta*, 48, 303-309.
- Lee, K.B., Kim, D.J., Yoon, K.R., Kim, Y., Choi, I.S., 2003, Patterned Si by Using Surface Functionalization and Microcontact Printing with a Polymeric Ink, 20, 956-959.
- Li, L.S., Da, S.L., Feng, Y.Q., Liu, M., 2004, Preparation and characterization of a p-tert-butyl-calix[6]-1,4-benzocrown-4-bonded silica gel stationary phase for liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1040, 53-61.
- Markovich, I., Mandler, D., 2001, Preparation and characterization of octadecylsilane monolayers on indium-tin oxide (ITO) surfaces, *J. Of Electroanalytical Chem.*, 500, 453-460.
- Moore, E., Connell, D.O., Galvin, P., 2006, Surface characterisation of indium-tin oxide thin electrode films for use as a conducting substrate in DNA sensor development, *Thin Solid Films*, 515, 2612-2617.
- Moses, S., Brewer, S.H., Kraemer, S., Fuierer, R.R., Lowe, L.B., Agbasi, C., Sauthier, M., Franzen, S., 2007, Detection of DNA hybridization on indium tin oxide surfaces, *Sensors and Actuators B*, 125, 574-580.
- Özmen, M. 2006, Titanyum Dioksit (TiO<sub>2</sub>) İnce Filmi Üzerine Çeşitli Organik Bileşiklerin İmmobilizasyonu ve Uygulamaları, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Polli, A.D., Wagner, T., Fischer, A., Weinberg, G., Jentoft, F.C., Schlögl, R., Rühle, M., 2000, Structural Characterization of ZrO<sub>2</sub> Thin Films Produced via Self-Assembled Monolayer-Mediated Deposition from Aqueous Dispersion, *Thin Solid Films*, 379, 122-127.
- Prabhakar, N., Sumana, G., Arora, K., Singh, H., Malhotra, B.D., 2008, Improved electrochemical nucleic acid biosensor based on polyaniline-polyvinyl sulphionate, *Electrochimica Acta*, 53, 4344-4350.

- Smith, G.C., Norris, C., Binns, C., 1984, Angle-resolved photoemission from a copper monolayer on silver (100), *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 17, 4389-4397.
- Tekin, S. 2008, Platin Elektrot Yüzeylerine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle pK<sub>a</sub> Değerlerinin Tayini, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Türhan, İ. 2000, TiO<sub>2</sub> ve Katkılı TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Ulman, A. 1991, An introduction to ultra thin organic films from Langmuir-Blodgett to self assembly, Academic Pres, Inc.
- Ulman, A., 1996, Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chem. Rev.*, 96, 1533, 1554.
- Wang, W., Zhai, J., Bai, F., 2002, Growth of long CdS nanowires using a carboxylic acid-functionalized self-assembled monolayer as substrate, *Chemical Physics Letters* 366, 165-169.
- Wang, M., Liechti, K.M., Wang, Q., White, J.M., 2005, Self-assembled silane monolayers: fabrication with nanoscale uniformity, *Langmuir*, 21, 1848-1857.
- Yang, L., Li, Y., 2005, AFM and impedance spectroscopy characterization of the immobilization of antibodies on indium-tin oxide electrode through self-assembled monolayer of epoxysilane and their capture of *Escherichia coli* O157:H7, *Biosensors & Bioelectronics*, 20, 1407-1416.
- Zharnikov, M., Grunze, M., 2001, *Spectroscopic characterization of thiol-derived self-assembling monolayers*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, 11333-11365.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Keziban CAN  
Doğum Yeri : Konya  
Doğum Yılı : 12.10.1982  
Medeni Hali : Bekar  
E-mail Adres : keziiiban@gmail.com  
Yabancı Dil : İngilizce

### Eğitim Durumu

2006 - 2009 : *Yüksek Lisans* Konya Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı  
2006 (Şubat) - 2006 (Haziran): *Yüksek Lisans* Çek Cumhuriyeti Brno Üniversitesi Kimya Fakültesi (Erasmus programı kapsamında, bahar dönemi)  
2002 - 2006 : *Lisans* Konya Selçuk Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (Bölüm birincisi olarak bitirdi)  
1998 - 2002 : *Lise* Selçuklu Atatürk Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı)