

**Si(100) YÜZEYLER ÜZERİNE KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENEN
BİYOLOJİK AKTİVİTEYE SAHİP TABAKALARIN TASARIMI**

GÖKHAN DEMİREL

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2006
ANKARA**

Gökhan DEMİREL tarafından hazırlanan Si(100) YÜZEYLER ÜZERİNE KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENEN BİYOLOJİK AKTİVİTEYE SAHİP TABAKALARIN TASARIMI adlı bu tezin doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarız.

Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Tez Yöneticisi

Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAK
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oybirliği ile Kimya Anabilim Dalı Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Şefik SÜZER

Üye : Prof. Dr. Erhan PIŞKİN

Üye : Prof. Dr. Şinasi ELLİALTIOĞLU

Üye : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Üye : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Tarih : 20/10/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

GÖKHAN DEMİREL

Si(100) YÜZEYLER ÜZERİNE KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENEN BİYOLOJİK AKTİVİTEYE SAHİP TABAKALARIN TASARIMI

(Doktora Tezi)

GÖKHAN DEMİREL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ekim 2006

ÖZET

Bu çalışmada, 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTS), 12-hidroksidodekanoik asit (HDA) ve 2,2'-(etilendioksi)dietilamin (EDA) molekülleri kullanılarak Si(001) yüzeyler üzerine iki farklı amino uç gruplu kendiliğinden düzenlenen tabaka hazırlandı. Dizayn edilen yüzeylerin kimyasal bileşimi X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak karakterize edildi. XPS spektrumundan elde edilen C 1s ve N 1s pikleri APTS, HDA ve EDA moleküllerinin yüzeyler üzerindeki varlığına bir kanıt oluşturmaktadır. APTS, HDA ve HDA-EDA ile hazırlanan yüzeylerin ortalama kalınlıkları spektroskopik elipsometre kullanılarak sırası ile 6,3, 4,8 ve 6,7 nm olarak belirlenmiştir. Silikon yüzeyinde hazırlanan APTS- ve HDA-EDA-SAM'larının atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile belirlenen yüzey topolojilerinde hidroksillenmiş yüzeylere göre çeşitli yüksekliklerde çok sayıda adacık içerdiği görüldü. Hidroksillenmiş, APTS, HDA ve HDA-EDA ile hazırlanan silikon yüzeylerin su ile ölçülen değme açıları sırası ile 0,3°, 57°, 38° ve 34° olarak bulundu. Amino uç gruplu SAM'lar üzerine protein adsorpsiyonu biyotin, streptavidin ve flüoresans etiketli protein-A molekülü kullanılarak gerçekleştirildi. Flüoresans mikroskopisi ile elde edilen flüoresans görüntülerinden moleküllerin yüzeyler üzerinde oluşturduğu

desenler belirlendi. Hazırlanılan yüzeylerde gerçekleştirilen antijen-antibadi ilişkisi elipsometre cihazı ile yüzeylerdeki kalınlık değişiminin izlenmesi ile tespit edildi. Çalışmanın ikinci kısmında, APTS ve HDA moleküllerinin Si(001)-(2x2) yüzeylere bağlanma mekanizması teoriksel olarak Viyana *ab initio* simulasyon paket programı (VASP) kullanılarak araştırıldı. İlk olarak, APTS molekülünün bağlanma mekanizmasının belirlenmesi amacı ile (i) silikon dimerler üzerinde ve (ii) silikon dimerler arasında olmak üzere iki olası model önerildi. İlk durum ikinci duruma göre yaklaşık 1,04 eV daha enerjitik olduğu bulundu. İkinci olarak ise hidroksillenmiş yüzeylere HDA molekülünün bağlanma mekanizması molekülün sahip olduğu iki farklı aktif uç grup (hidroksil ve karboksilik asit) göz önüne alınarak (a) lineer ve (b) açısız bağlanmalar önerildi. Modellerin Relaksasyonlarına bağlı olarak, HDA molekülü için hidroksil uç grubundan silikon yüzeyine lineer bağlanma modeli diğer durumlara göre 0,34 eV daha enerjitik olduğu belirlendi. Bunun yanında, APTS ve HDA bağlanmış yüzeylerin elektronik band yapıları temiz Si(001)-(2x2) yüzeyler ile karşılaştırılarak yüzey elektronik yapılarının değiştiği belirlendi.

Bilim Kodu : 201
Anahtar Kelimeler : Nanoteknoloji, kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakalar, protein çip, yoğunluk fonksiyonu teorisi.
Sayfa Adedi : 117
Tez Yöneticileri : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAK

**DESIGN OF SELF-ASSEMBLED LAYERS WITH BIOLOGICAL ACTIVITY
ON THE Si(001) SURFACES**

(Ph. D. Thesis)

GÖKHAN DEMİREL

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

October 2006

ABSTRACT

In this study, two different amino-terminated self-assembled layers (SALs) composed of 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTS) and 12-hydroxydodecanoic acid (HDA) 2,2'-(ethylenedioxy)diethylamine (EDA) on the Si(100) surfaces were prepared. Chemical compositions of designed surfaces were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The N 1s and C 1s peaks in the XPS spectrum for the SAMs can qualitatively account for the existence of APTS, HDA and EDA molecules on the silicon surface. Average thicknesses of APTS, HDA and HDA-EDA overlayers as estimated by spectroscopic ellipsometry analysis were as 6.3, 4.8 and 6.7 nm, respectively. The surface topographies of the APTS- and HDA-EDA-SALs observed by atomic force microscopy (AFM) are considerably different from the hydroxylated silicon surface and they have many additional islands of various heights over the substrate. The water contact angles of APTS-, HDA- and HDA-EDA-SALs were determined to be as 57°, 38° and 34°, respectively, whereas that of the hydroxylated silicon was 0.3°, indicating that the difference in their surface hydrophobicity. Furthermore, protein adsorption studies on the amino-terminated SAMs were carried out by using biotin, streptavidin and fluorescein-labeled

protein-A molecules. The fluorescence images obtained by fluorescence microscopy showed the formation of the amino terminated SALs on the Si(100) surface. Interactions between antigen and antibody molecules on the surfaces were also observed by using ellipsometry. In the second part of this study, binding mechanisms of APTS and HDA molecules on the Si(001)-(2x2) surfaces were theoretically investigated by Viena *ab initio* simulation package (VASP). Firstly, two possible models for the chemisorption location of the APTS molecule are considered on the hydroxylated Si(001)-(2x2) surface: (i) an above-pedestal position and (ii) an above-hollow position. The first case is found to be energetically more favorable than the latter by 1.04 eV. Secondly, we assume two different orientations of HDA molecule on the hydroxylated surface: (i) a linear, and (ii) an angular situation on the above pedestal position. Within each orientations, we consider two different end groups of the molecule on the surface, i.e., hydroxyl and carboxylic acid group. Upon their relaxations, linear bonding model with hydroxyl end group of HDA molecule on the hydroxylated Si(001) surface is found to be more energetically favorable than the other cases by 0.34 eV per HDA molecule. The electronic band structure of APTS and HDA chemisorbed surface have been also compared with that of the bare-Si(001)-(2x2) surface. It is observed that the chemisorption of APTS and HDA have considerably changed the surface electronic structure of the Si(001)-(2x2) surface.

Science Code : 201
Key Words : Nanotechnology, self-assembled monolayers,
protein chip, density functional theory.
Page Number : 117
Advisers : Assoc. Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Assoc. Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım boyunca s¼rekli beni azimlendiren ilgi ve yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen değerli hocalarım sayın Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya ve sayın Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAK'a sonsuz teŐŐek¼rlerimi sunmayı bir borç bilirim. Ümitsizliğe d¼Őt¼ę¼mde söylediğiniz “*Yiğitler de d¼ŐŐer ama yiğit olan yerden bir avuc toprak alıp kalkar*” söz¼n¼ hiçbir zaman unutmayacağım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENEN TEK TABAKALAR.....	9
2.1. Kendiliğinden Düzenlene Tek Tabakaların Formasyonu.....	11
2.1.1. n-Alkantiyolatlar ile oluşan tek tabakalar.....	11
2.1.2. SiO ₂ yüzeyleri üzerine organosilanlar ile oluşturulan SAM'ler.....	14
3. YÜZEY KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	17
3.1. Elektron Spektroskopisi.....	18
3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	23
3.3. Elipsometre.....	25
4. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI TEORİK KİMYA.....	27
5. DENEYSEL KISIM.....	32
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	32
5.1.1. Silikon yüzeylerin temizlenmesinde ve hidroksillenmiş yüzeylerin hazırlanmasında kullanılan maddelerin yapı ve özellikleri.....	32

Sayfa

5.1.2. Silikon yüzeyler üzerinde oluşturulan tekli ve çoklu tabakaların hazırlanmasında kullanılan maddelerin yapı ve özellikleri.....	32
5.1.3. Hazırlanan yüzeylerin antijen-antibadi bağlanma özelliklerinin incelenmesinde kullanılan maddelerin yapı ve özellikleri.....	34
5.2. Yüzeylerin Temizlenmesi.....	35
5.3. Temizlenmiş Yüzeyle Organik Moleküllerin Bağlanması.....	35
5.3.1. 3-Aminopropiltrimetoksisilan bağlı yüzeylerin Hazırlanması.....	35
5.3.2. 3-Aminopropiltrimetoksisilan ile aktive edilmiş yüzeylere protein adsorpsiyonu.....	36
5.3.3. 12-Hidroksidodekanoik asit ve 2,2'-(etilendioksi)dietilamin bağlı yüzeylerin hazırlanması.....	37
5.3.4. 12-Hidroksidodekanoik asit ve 2,2'-(etilendioksi)dietilamin ile aktive edilmiş yüzeylere protein adsorpsiyonu.....	37
5.4. Yüzeylerin Kimyasal ve Biyokimyasal Karakterizasyonu.....	38
5.4.1. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	38
5.4.2. Elipsometre.....	38
5.4.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	38
5.4.4. Su değme açısı ölçümleri.....	39
5.4.5. Flüoresan mikroskobu.....	39
5.5. Teorik Yüzey Dizaynı.....	39
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	41
6.1. 3-Aminopropiltrimetoksisilan ile Yüzey Dizaynı.....	41
6.2. APTS ile Dizayn Edilmiş Yüzeylerin Karakterizasyonu.....	43
6.2.1. Yüzeyin kimyasal bileşimi.....	43

	Sayfa
6.2.2. Yüzey kalınlığı.....	48
6.2.3. Yüzey morfolojisi.....	53
6.2.4. Yüzey ıslanabilirliği.....	57
6.2.5. Yüzey deseni.....	59
6.2.6. APTS bağlanmış yüzeylerdeki antijen-antibadi etkileşimi.....	61
6.3. 12-Hidroksidodekanoik asit ve 2,2'-(etilendioksi)diethylamin ile Yüzey Dizaynı.....	62
6.4. HDA ve HDA-EDA ile Dizayn Edilmiş Dizayn Edilmiş Yüzeylerin Karakterizasyonu.....	68
6.4.1. Yüzeyin kimyasal bileşimi.....	68
6.4.2. Yüzey kalınlığı.....	70
6.4.3. Yüzey morfolojisi	74
6.4.4. Yüzey ıslanabilirliği.....	79
6.4.5. Yüzey deseni.....	81
6.4.6. HDA-EDA bağlanmış yüzeylerdeki antijen-antibadi etkileşimi.....	82
7. TEORİKSEL YÜZEY TASARIMI.....	84
7.1. Si(001)-(2x2) Yüzeyler Üzerine APTS ile Gerçekleştirilen Teoriksel Tasarım.....	84
7.1.1. Teoriksel metot.....	85
7.1.2. APTS molekülü.....	86
7.1.3. Temiz Si(001)-2x2 yüzey.....	87
7.1.4. Hidroksillenmiş Si(001)-(2x2) yüzey.....	90
7.1.5. APTS bağlanmış Si(001) yüzey.....	92

	Sayfa
7.2. Si(001)-(2x2) Yüzeyler Üzerine HDA ile Gerçekleştirilen Teoriksel Tasarım.....	97
7.2.1. HDA molekülünün Si(001) yüzeyler üzerine kemisorpsiyonu.....	98
8. SONUÇLAR.....	104
KAYNAKLAR.....	107
ÖZGEÇMİŞ.....	117

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. İnorganik substratlar üzerine kendiliğinden düzenlenme ile oluşan tekli ve çoklu tabakalar.....	12
Çizelge 2.2. Kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakaların karakterizasyonunda kullanılan teknikler.....	16
Çizelge 4.1. Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması.....	31
Çizelge 6.1. Hazırlanılan yüzeylerin XPS yöntemiyle belirlenen yüzey bileşimi ve bağlanma enerjileri.....	46
Çizelge 6.2. Temiz (A), Hidroksillenmiş (B) ve APTS (C) bağlanmış silikon yüzeyler için elde edilen su değme açısı değerleri....	58
Çizelge 6.3. Hazırlanılan yüzeylerin her bir aşamasında değişen kalınlık değerleri.....	61
Çizelge 6.4. HDA-EDA bağlanmış yüzeyler için XPS yöntemiyle belirlenen yüzey bileşimi ve bağlanma enerjileri.....	70
Çizelge 6.5. Hidroksillenmiş, HDA ve HDA-EDA bağlanmış silikon yüzeyler için elde edilen RMS değerleri.....	75
Çizelge 6.6. Temiz (A), Hidroksillenmiş (B) ve APTS (C) bağlanmış silikon yüzeyler için elde edilen su değme açısı değerleri.....	80
Çizelge 6.7. Hazırlanılan yüzeylerin her bir aşamasında değişen kalınlık değerleri.....	83
Çizelge 7.1. Si(001) yüzeyinde bulunan HDA molekülü için hesaplanan bağ uzunlukları.....	102

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil		Sayfa
Şekil 2.1.	Altın yüzeyler üzerine n-alkanetiollerin kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakasının moleküler seviyedeki şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.2.	Cam yüzey üzerine trialkilsilanların kendiliğinden düzenlenmesinin şematik gösterimi	15
Şekil 3.1.	ESCA spektrometresinin şematik gösterimi	20
Şekil 3.2.	Bir Atomik Kuvvet Mikroskopunun genel şeması.....	24
Şekil 5.1.	APTS, HDA ve EDA'nın açık moleküler yapıları.....	34
Şekil 5.2.	Biyotin ve streptavidin moleküllerinin açık moleküler yapıları.....	35
Şekil 6.1.	APTS molekülleri ile Si(100) yüzeyler üzerindeki gerçekleştirilen yüzey tasarımı.....	43
Şekil 6.2.	(A) Hidroksillenmiş ve (B) APTS bağlanmış silikon yüzeylerin XPS spektrumları.....	45
Şekil 6.3.	APTS bağlanmış yüzeyler için yüksek çözünürlüklü C 1s ve N 1s XPS spektrumları.....	46
Şekil 6.4.	Geliş açısına bağlı olarak APTS ile aktive edilmiş yüzeylerin etkin dielektrik fonksiyonlarının değişimi.....	51
Şekil 6.5.	(a) Ψ ve Δ 'nın geliş açısına bağlı olarak değişimi, (b) Hidroksillenmiş ve APTS ile aktive edilmiş yüzeylerin geliş açısına bağlı olarak kalınlıkları	52
Şekil 6.6.	Hidroksillenmiş Si(001) yüzeyler için (a) üç boyutlu, (b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.....	55
Şekil 6.7.	APTS bağlanmış Si(001) yüzeyler için (a) üç boyutlu, (b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.....	56
Şekil 6.8.	Temiz (A) ve APTS (B) bağlanmış silikon yüzeylerinin su değme açısı görüntüleri.....	59

Şekil	Sayfa
Şekil 6.9. Dizayn edilmiş yüzeyler üzerine proteinlerin bağlanması ile elde edilmiş Flüoresans Mikroskopisi görüntüleri (x100). (A) Hidroksillenmiş, (B) APTS bağlanmış Si(001) yüzeyler.....	60
Şekil 6.10. APTS bağlanmış silikon yüzeyler üzerine IgG'nin bağlama kinetiği.....	62
Şekil 6.11. HDA ve EDA molekülleri ile Si(100) yüzeyler üzerinde gerçekleştirilen tasarım.....	64
Şekil 6.12. (A) Hidroksillenmiş, (B) HDA ve (C) HDA-EDA bağlanmış silikon yüzeylerin XPS tarama spektrumları.....	69
Şekil 6.13. HDA-EDA bağlanmış yüzeyler için yüksek çözünürlüklü (A) C 1s ve (B) N 1s XPS spektrumları.....	69
Şekil 6.14. Geliş açısına bağlı olarak HDA ve HDA-EDA ile aktive edilmiş yüzeylerin etkin dielektrik fonksiyonlarının değişimi.....	72
Şekil 6.15. (a) Ψ ve Δ 'nın geliş açısına bağlı olarak değişimi, (b) HDA ve HDA-EDA ile aktive edilmiş yüzeylerin geliş açısına bağlı olarak kalınlıkları.....	73
Şekil 6.16. Hidroksillenmiş Si(001) yüzeyler için (a) üç boyutlu, (b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.....	76
Şekil 6.17. HDA bağlanmış Si(001) yüzeyler için (a) üç boyutlu, (b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.....	77
Şekil 6.18. HDA-EDA bağlanmış Si(001) yüzeyler için (a) üç boyutlu, (b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.....	78
Şekil 6.19. (A) Temiz, (B) hidroksillenmiş, (C) HDA ve (D) HDA-EDA bağlanmış silikon yüzeylerin su değme açısı görüntüleri.....	80

Şekil	Sayfa
Şekil 6.20. Dizayn edilmiş yüzeyler üzerine proteinlerin bağlanması ile elde edilmiş Flüoresans Mikroskopisi görüntüleri (x100). (A) Hidroksillenmiş, (B) HDA-EDA bağlanmış silikon yüzeyler.....	82
Şekil 6.21. HDA-EDA bağlanmış silikon yüzeyler üzerine IgG'nin bağlama kinetiği.....	83
Şekil 7.1. APTS molekülünün yapısı.....	87
Şekil 7.2. Temiz Si(001)-(2x2) yüzey. (a) yandan görünüşü, (b) üstten görünüşü	98
Şekil 7.3. Temiz Si(001) yüzey için band yapısı.....	89
Şekil 7.4. Temiz Si(001)-(2x2) yüzey için elektronik toplam yük yoğunlukları ve elektronik yük yoğunluğu grafikleri.....	89
Şekil 7.5. Hidroksillenmiş Si(001) yüzeyler için önerilen modellerin üstten ve yandan görünüşü.....	91
Şekil 7.6. APTS molekülünün hidroksillenmiş silikon yüzeye bağlanma modelleri	93
Şekil 7.7. APTS molekülün Si(001)-(2x2) yüzeyler üzerine bağlanma modelleri	94
Şekil 7.8. APTS bağlı Si(001) yüzeyi için band yapısı.....	95
Şekil 7.9. Üst kısım APTS bağlı Si(001) için toplam yük yoğunlukları. Alt kısım yüzey durumları için elektronik yük yoğunlukları....	96
Şekil 7.10. HDA molekülünün yapısı.....	98
Şekil 7.11. HDA'nın Silikon yüzeyler üzerine Lineer bağlanma modelleri. (I-a) Hidroksil ucu, (I-b) karboksilik asit ucu	100
Şekil 7.12. HDA'nın Silikon yüzeyler üzerine açısall bağlanma modelleri. (I-a) Hidroksil ucu, (I-b) karboksilik asit ucu.....	101
Şekil 7.13. Temiz ve HDA bağlanmış Si(001) için band yapılar.....	103
Şekil 7.14. HDA bağlanmış Si(001) yüzeyinin toplam yük Yoğunlukları.....	104

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

V_{ks}

Açıklamalar

Khon-Sham potansiyeli

Kısaltmalar

SAM

APTS

HDA

EDA

EDAC

THF

FITC

XPS

FT-IR

AFM

DFT

DNA

IgG

OTS

VASP

LDA

Açıklamalar

Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar

3-Aminopropiltrimetoksisilan

12-Hidroksidodekanoik asit

2,2'-(Etilendioksi) dietilamin

1-Etil-3-(3-dietilamino-propil) karbodiimid

Tetrahidrofuran

Flüoresan izotiyosiyanat

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

Fourier transform infrared spektroskopisi

Atomik kuvvet mikroskobu

Yoğunluk fonksiyonu teorisi

Deoksiribo nükleik asit

Immünooglobulin G

Oktadesiltriklorosilan

Viyana *ab initio* simulasyon paket programı

Yerel yoğunluk yaklaşımı

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji kelimesi günümüzde kullanım açısından oldukça yeni bir kelimedir. Buna karşın, dünya üzerinde yaşamın var olduğu andan beri mevcut olan nanometre seviyesindeki yapılar eski çağlardan beri kullanılmaktadır. Örneğin, bir deniz kabuklusu olan abalalo'nun sert dış kabuğu karbonhidrat ve protein karışımından oluşmuş yapışkan bir yapı ile birleştirilmiş olan kalsiyum karbonattan meydana gelen bir nanoyapıdır. Çok eski çağlardan beri nano düzeydeki malzemeler birçok alanda sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle kullanılmaktadırlar. M.S. dördüncü yüzyılda Romalı camcılar nano boyuttaki metalleri kullanarak renkli camlar ürettikleri bilinmektedir. Londra'daki İngiliz müzesinde bu dönemlerden kalma bir kupa (Lycurgus cup) bulunmaktadır. Bu kupa, altın ve gümüş nanopartikülleri içermektedir ve ışıkta kırmızı ile yeşil arası renkler almaktadır.

Nanoteknoloji kavramı ilk kez 1965 yılında Nobel ödüllü alan ünlü fizikçi Richard Feymann tarafından ortaya atılmıştır [1]. Ünlü fizikçinin kuantum elektrokimyası üzerine yürüttüğü çalışmaları temelde nanoteknoloji ile çok ilgili olmamasına karşın, 1960'da Amerikan fizik topluluğunda yaptığı bir konuşmada, nanobüyükteki malzemelerin potansiyelinden ve bunların yapılmasının mümkün olacağına değinmiş ve dinleyicilerin "Sanırım, şaka yapıyorsunuz, bay Feymann" sözleriyle o dönemdeki bilim adamlarının tepkilerini toplamıştır. Ancak bugün Feymann'ın spekülasyonları gerçekleşmektedir. Nanoteknolojinin bugünkü yerine gelmesinde elbette G.K. Binning ve H. Rohrer tarafından geliştirilen atomik yapıların işlenmesinde ve karakterizasyonunda önemli bir yere sahip olan *Taramalı Tünelleme Mikroskobu* (STM), oldukça önemli bir yer teşkil etmektedir [1]. Bilim dünyasında, henüz gelişme döneminde bulunan nanoteknolojinin 21. yüzyılın anahtar bilimi olacağı yönündeki tartışmalar devam etmektedir.

Atom veya atom grupları arasında oluşan bağ oluşumu ve kırılmasını inceleyen kimya bilimi bu anlamda nanoteknolojinin gelişmesinde ve bu reaksiyonlar sonucunda oluşan 0,1 ile 100 nm boyutundaki ürünlerinin incelenebilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Gelişen teknoloji 1 ile 100 nm arasında değişen boyutlarda ve değişik şekillerde (silindirik, kübik, çubuk v.b.) olan nanoyapıların hazırlanabilmesine olanak sağlamaktadır [2].

Nanoteknolojinin biyolojik sistemlere uygulanması ile yeni bir bilim dalı olan nanobiyoteknoloji ortaya çıkmıştır. Genel olarak nanobiyoteknoloji řu konular üzerine odaklanmıştır;

- Biyoyumlu inorganik cihazlar,
- Mikro akışkan malzemeler
- Lab-on-a-chip cihazlar,
- Proteinlerin mikro kontak baskılanması,
- Yüzey tabakaları, doku mühendisliği için nano-gözenekli yapılar,
- Mikrobiyal nanopartiküller, magnetosomlar (Bakterilerde bulunan manyetik demir minerallerinin nano-skalası),
- Polimer nano-taşıyıcılar, biyomoleküler motorlar,
- DNA-protein nano-yapılar ve DNA-protein çipleri [3].

Günümüzde hızla artan dünya nüfusuna sağlıklı yaşam koşulları hazırlamak bilimin temel amacı haline gelmiştir. Bunun için, modern bilim yaşama ait olan çok hızlı ve çok sayıda paralel ve/veya ard arda gerçekteşen biyolojik reaksiyonları moleküler düzeyde inceleyip, buradan elde edilecek bilgileri kullanarak yaşam kalitesini arttıracak teknolojik gelişmeleri sağlamaya çalışmaktadır. Yaşamla ilgili tüm bilgi DNA'da saklıdır. Bu bilgi farklı şekillerde ürünlere (proteinler başta olmak üzere çeşitli biyolojik moleküller) dönüştürülmekte ve bu çok sayıda (bilinen veya henüz tanımlanmamış) farklı ve özel fonksiyonları olan biyolojik moleküllerde yaşamla ilgili birçok fonksiyonu yerine getirmektedir. DNA'da zamanla meydana gelebilecek

değişiklikler (mutasyon), yanlış ürün (biyolojik molekül) üretimi nedeniyle biyolojik fonksiyonların bozulmasına ve buna bağlı olarak çeşitli ve önemli birçok hastalığın ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Genetik değişikliklerin ve/veya oluşan biyolojik moleküllerin izlenmesi oluşan veya oluşabilecek hastalıkların erken tanısında, izlenebilmesinde ve etkin tedavisinde oldukça önemlidir. Şüphesiz bu analizlerin doğru ve hızlı bir şekilde yapılabilmesi bu hastalıklara ait birçok bilinmeyenin çözümü demektir ki bu durum hastalıklardan korunmada ve tedavisinde çok önemlidir. Biyolojik moleküllerin tanısında kullanılacak en duyarlı ve özel yaklaşım, tanıyıcı olarak bu moleküllerin eşleniklerinin (örneğin DNA tek sarmalının eşleniği oligonükleotid, proteinin karşıtı antikör molekülü, vb.) kullanıldığı biyoafinite sistemlerinin (tanı kitleri, biyoçipler, biyosensörler, vb.) uygulanmasıdır. Yalnızca fonksiyon bozukluklarının izlenmesi ve tanısı şüphesiz yeterli değildir, hastalığın tedavisinin de yapılabilmesi gerekmektedir. Bunun için çeşitli ilaçlar kullanılmaktadır. Günümüzdeki yeni eğilim hastalıklara sebep olan birçok reaksiyonu durdurabilecek veya istenilen yönde ilerlemelerini sağlayacak biyolojik moleküllerin (özellikle antikörler ve diğer proteinler, antisens özellikte oligonükleotidler) ilaç olarak kullanımınıdır. Bu moleküllerin teknolojik boyutta çok saf ve ekonomik olarak üretimleri gerekmektedir. Bunların dışında; Genetik bozukluklara dayanan hastalıkların tedavisinde en doğru çözümlerden biri de eksik veya yanlış çalışan genetik bilginin düzeltilmesidir. Bunun için özellikle son yıllarda uygulanmaya başlanan gen tedavisinin geleceğin en önemli tedavi yöntemi olacağı düşünülmektedir. Genetik bilginin (DNA parçalarının) doğru olarak tanımı, saf olarak üretimi ve doğru olarak aktarılması gerekmektedir. Günümüzde modern biyoteknoloji yalnızca tıpta teşhis ve tedavi için değil; tarım, hayvancılık, gıda vb. birçok alanda gerçekleştirilecek genetik modifikasyonlar ile ürün türünün ve verimliliğinin artırılması ile ekonomik üretim olanaklarının oluşturulmasında kullanılmaktadır. Bu işlemlerin yapılmasında önemli olan; ortaya çıkabilecek riskleri doğru belirleyip ortadan kaldırabilmek, sonuçta oluşacak ürünlerin hızlı ve hassas bir şekilde tanınip miktarlarının belirlenebilmesidir. Gelecekteki teknolojik ürünler genetik olarak modifiye edilmiş

mikroorganizma, hayvan ve bitki hücreleri ile belki de hayvan ve bitkiler olacaktır. Günümüzde bunlar artık bir hayal değildir, ilerleyen bilim ve gelişen teknoloji sayesinde gerçekleştirilebilmektedir. Geleceğin güçlü toplumları daha iyi yaşam koşulları için bu teknolojiyi üretir hale geleceklerdir.

Yaşam için önemli olan birçok biyolojik olayı kontrol eden başta protein olmak üzere birçok biyolojik molekülün tanımlanabilmesi için, sahip oldukları fonksiyonların ve aralarındaki ilişkilerin aydınlatılması için gelişmiş analiz yöntemleri gerekmektedir. Fakat günümüzde henüz yeterli hızda analiz yapabilen ve çok sayıda örneği aynı anda değerlendirebilen cihazlar mevcut değildir. Biyoçip teknolojisi bu yönde geliştirilen en önemli teknoloji olarak düşünülse de henüz istenilen ölçümleri tanımlanan hız ve ekonomide yaygın kullanıma olanak verecek şekilde kalitatif/kantitatif olarak gerçekleştirememektedir. Gelecekte moleküler düzeyde ölçüm yapıp bunları değerlendirebilecek cihazların geliştirilmesine ait yaklaşımlara gereksinim daha da artacak ve bu yöndeki çalışmalar hız kazanacaktır. Nanoteknoloji her geçen gün gelişmektedir. Buna bağlı olarak tüm disiplinleri kendi içlerinde ve aralarında moleküler düzeyde düşünmeye, tanımaya, anlamaya ve elde edilen bilgileri hayatı kolaylaştıracak ve yaşam kalitesini arttıracak ürünlere dönüştürmeye yönlendirmektedir [4].

Yeni nesil nanoteknolojik ürünlerden biri olan “Biyoçip” çeşitli yöntemlerle hazırlanabilmektedir. Bu hazırlama tekniklerinden biri de çeşitli yüzeyler üzerinde kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar ile yapılan nanoboyuttaki tasarımlardır. Kendiliğinden düzenlenme olgusu biyoçip teknolojisinde önemli bir yere sahiptir. Bunun nedeni yüzeyler üzerine yapılan tasarımların kolay gerçekleştirilebilmesi, yöntemin ucuzluğu ve istenilen tasarımların gerçekleştirilebilmesidir.

Literatürde kendiliğinden düzenlenen tekli ve çoklu tabakalar ile ilgili oldukça çok çalışma vardır. Bu çalışmalar genel olarak iki ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar, altın yüzeyler üzerine alkanetiyoller (R-SH), sülfidler (R-S-R') ve

disülfidler (R-S-S-R') kullanılarak hazırlanan filmler ve silikon yüzeyler üzerine organosilan molekülleri kullanılarak hazırlanan filmlerdir.

Sigal ve çalışma arkadaşlarınca gerçekleştirilen bir çalışmada, öncelikle silikon yüzeyler üzerine 1nm titanyum ve bu işlemi takiben 40 nm kalınlığında altın filmler oluşturulmuştur. Elde edilen altın yüzeyler üzerine farklı zincir uzunluklarına sahip tiyol molekülleri kullanılarak düzenlenme sağlamışlardır. Elde edilen yüzeyler X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Surface Plasmon Resonance (SPR) ve Elipsometre ile karakterize edilmiştir. Yine aynı çalışmada elde edilen tek tabakalar üzerine lizozim adsorpsiyonunu incelenmiştir [5].

Bain ve çalışma arkadaşlarınca gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise, Si(111) yüzeyler 50 Å kalınlığında krom ve 100–200 nm kalınlığında ise altın kaplanarak öncelikle yüzeyler kendiliğinden düzenlenme işlemi için hazırlanmıştır. Hazırlanan yüzeyler üzerine 11-merkaptoundekanol ve bis(11-hidroksiundesil)disülfid molekülleri kullanılarak düzenlenmeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yüzeyler Değme açısı ölçüm cihazı, XPS ve Elipsometre ile karakterize edilmiştir [6].

Bain ve Whitesides altın yüzeyler üzerine farklı zincir uzunluklarına ve fonksiyonel gruplara sahip tiyol moleküller kullanılarak karışık tipte tek tabakalar hazırlanmışlardır. Elde edilen yüzeyler Değme açısı ölçüm cihazı, XPS ve Elipsometre ile karakterize edilmiştir [7].

Knoll ve çalışma grubunca gerçekleştirilen bir çalışmada ise altın yüzeyler üzerine tiyol molekülleri kullanılarak düzenlenme yapılmıştır. Elde edilen asit sonlanmış yüzeylere biyotin molekülleri bağlanarak yüzeylerin streptavidin proteinini tanıması sağlanmıştır. Streptavidin özel bir moleküldür ve yapısında biyotin molekülünün bağlanması için 4 adet aktif bölge içerir. Bu özelliği kullanılarak yüzeyler üzerinde biyolojik aktiviteye sahip yüzeyler hazırlanabilir. Yine aynı çalışmada streptavidin bağlanmış yüzeylerin protein

bağlama kapasiteleri incelenmiştir. Yüzeyler SPR ve flüoresans mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiştir [8].

Yuan ve Ooij çinko yüzeyler üzerinde organosilan molekülleri ile hazırlanan kendiliğinden düzenlenen filmleri incelemiştir. Çinko yüzeylerde düzenlenmeler, 3-aminopropiltrioksilan ve 3-üridopropiltrioksilan moleküllülerini kullanarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında bu moleküllerin düzenlenmeleri üzerine çözelti derişimi, ortam pH'sı, sıcaklık ve bekletilme süresinin etkilerini incelemiştir. Bütün incelemeler Elipsometre kullanılarak araştırılmıştır. Yüzeyler üzerinde düzenlenme formasyonu kalınlık ölçümlerine göre yorumlanmıştır [9].

Brushan ve Liu tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise, Au(111) ve Si(111) yüzeyler üzerine heksadekantiyol, 1, 1'-Bifenil-4-tiyol, 16-merkaptohexadekanoik asit ve 4, 4'-dihidroksibifenil molekülleri kullanılarak hazırlanan yüzeylerin sürtünme özellikleri incelenmiştir. Yüzeyler Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve değme açısı ölçüm cihazı ile karakterize edilmiştir [10].

Sugimura ve çalışma arkadaşları silikon yüzeyler üzerine n-oktadesiltrimetoksilan, n-(6-aminoheksil)aminopropiltrimetoksilan ve fluoroalkilsilanlar kullanılarak çeşitli düzenlenmeler gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında hazırlanan filmlerin formasyonu AFM ve Elipsometre kullanılarak karakterize edilmiştir [11].

Hooper ve çalışma arkadaşları altın ve silikon yüzeyler üzerinde oluşturulan amino sonlanmış kendiliğinden düzenlenen tek tabakaların *Escherichia coli*'yi tutma kapasiteleri araştırılmıştır. Düzenlenmeler 3-aminopropiltrioksilan ve 3-aminotiyofenol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan yüzeyler XPS ve FT-IR ile karakterize edilmiştir. Bakteri bağlama kapasitesi ise flüoresans mikroskobu ile incelenmiştir [12].

Sorbello ve çalışma grubunca 3-aminopropiltrimetoksisilan molekülünün silikon yüzeyler üzerinde oluşturdukları makro, mikro ve nano düzenlemeleri incelenmiştir. Hazırlanılan yüzeyler XPS, AFM ve ikincil iyon kütle spektroskopisi (SIMS) ile karakterize edilmiştir [13].

Satyanarayana ve Sinha tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise Si(100) yüzeyler üzerine oktadesiltriklorosilan ve perfloropolieter kullanılarak hazırlanan kendiliğinden düzenlenen tek tabakaların sürtünme özellikleri incelenmiştir. Hazırlanılan yüzeyler Değme açısı ölçüm cihazı, AFM, XPS ve Evrensel Mikro Tribometer (UMT) cihazı ile karakterize edilmiştir [14].

Bütün bu araştırmalar, yüzeyler üzerinde hazırlanılacak tekli ve çoklu tabakaların hazırlanmasının ve hazırlanılan malzemelerin karakterizasyonunun ne kadar önemli olduğunu ortaya koymaktadır.

Bu nedenle bu çalışmada, Si(100) yüzeyleri üzerine biyolojik aktiviteye sahip kendiliğinden düzenlenen tabakaların deneysel ve teorik tasarımı amaçlanmıştır. Bunun için öncelikle, doğal oksit tabakasına sahip olan silikon yüzeyler ıslak aşındırma yöntemi ile temizlenmiş ve hidrosillenmiş yüzeyler elde edilmiştir. Çalışmanın ilerleyen kısımlarında bu yüzeyler aktif substrat olarak kullanılmıştır. Kendiliğinden düzenlenmenin gerçekleştirildiği ilk molekülü, 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTS)'dir. Bu amaç ile hidrosillenmiş yüzeyler tetrahidrofuran (THF) zltisi içinde hazırlanmış APTS zltisi içerisinde oda sıcaklığında bekletilmif ve bu şekilde kendiliğinden düzenlenmenin gerçekleşmesi sağlanmıştır.

Bir diğer kendiliğinden düzenlenme çalışması ise 12-hidroksidodekanoik asit (HDA) molekülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. HDA molekülleri kullanılarak APTS'nin düzenlenmesinden farklı olarak iki farklı formasyon sağlanmıştır. İlk düzenlenmede; öncelikle hidrosillenmiş silikon yüzeyler hidrobromik asit zltisinde bekletilmif ve brom bağlanmış aktif yüzeyler elde edilmiştir. Daha sonra aktif yüzeyler THF içinde hazırlanmış HDA zltisi içine

daldırılmış ve kendiliğinden düzenlenmenin gerçekleşmesi sağlanmıştır. HDA ile yapılan ikinci düzenlenme çalışmasında ise, 2,2'-(etilendioksi)dietilamin (EDA) kullanılarak HDA bağlanmış yüzeyler üzerine ikinci bir tabakanın oluşumu amaçlanmıştır. Bu amaçla HDA bağlanmış yüzeyler EDA'nın su içerisinde hazırlanmış çözeltisi içinde Karbodiimid varlığında oda sıcaklığında bekletilmiş ve yüzeyler üzerine bağlanması sağlanmıştır.

Daha sonraki deneysel aşamalarda, hazırlanan yüzeylerin biyolojik duyarlılığının sağlanması için, hazırlanan yüzeyler üzerine öncelikle biyotin daha sonrada streptavidin molekülleri bağlanmıştır. Bu yüzeylerin biyolojik aktifliği flüoresans etiketli protein A molekülü kullanılarak incelenmiştir.

Hazırlanan yüzeylerin kimyasal karakterizasyonu X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Ayrıca, yüzeylerin topolojisi Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), yüzelerin hidrofilk-hidrofobik karakteri değme açısı ölçüm cihazı (Contact angle), yüzeylerin kalınlığı ise Ellipsometre kullanılarak araştırılmıştır. Yüzeyler üzerine protein adsorpsiyonu ise Flüoresan mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında, hazırlanan kendiliğinden düzenlenen tek tabakaların Si(100)-2x2 yüzeyleri üzerine hangi tür bağlar ile ve nasıl bir düzenlenme ile bağlandıklarının belirlenebilmesi için teorik çalışma yapılmıştır. Bu amaçla her molekül öncelikle yalancı potansiyellere ve düzlemsel dalga fonksiyonlarına dayanan *ab initio* kodunu kullanan Viyana *ab initio* simulasyon paket programı (VASP) kullanılarak en kararlı halde dizayn edilmiştir. Bu moleküller yüzeyler üzerine farklı şekillerde bağlanarak en düşük enerjili diğer bir deyişle en kararlı halde buldukları yapı belirlenmeye çalışılmıştır. Hesaplama sonucu elde edilen en kararlı yapıların band yapıları temiz silikon yüzeyler ile karşılaştırılarak bu moleküllerin bağlanması ile yüzey yapısında meydana gelen değişimler incelenmiştir.

2. KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENEN TEK TABAKALAR

Proteinler, canlıların bütün hücre ve dokularında bulunan yaşam için gerekli olan yüksek molekül ağırlıklı moleküllerdir. Proteinler, yüzlerce aminoasidin bir haberci RNA molekülünün verdiği emir üzerine, bir taşıyıcı RNA molekülü tarafından tutulup birbirlerine uygun konumlarda eklenmeleriyle oluşmaktadır. Her aminoasit kendinden bir öncekine kolayca peptit bağı oluşumuyla bağlanarak yüksek molekül ağırlıklı proteinleri oluştururlar. Yaşayan tüm sistemlerde doğal olarak bulunan kendiliğinden düzenlenme işlemi nanobilimi içermektedir. Küçük moleküllerin doğrudan düzenlenmesi sonucu büyük moleküllerin meydana gelmesi (örneğin; protein sentezi) ya da substrat molekülleri üzerine atomların veya moleküllerin adsorpsiyonu kendiliğinden düzenlenmeye dayanmaktadır. Bu işlemde, moleküller kendi aralarında etkileşimde bulunurlar. Zayıf ve tersinir olan bu etkileşimler belli bir denge kurulana kadar devam etmektedir [1].

Kendiliğinden düzenlenme işleminin avantajlarını ve prensiplerini en iyi tanımlayan model sistemler “kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar”dır [15]. Eski bir kendiliğinden düzenlenme yöntemi olan Langmuir-Blodgett tekniği, geçmişte optik kaplamalarda, biyosensörlerde, antikorlarda ve enzimlerde kullanılmıştır. Hava-su ara yüzeyinde oluşan bu tek tabakaya “Langmuir-Blodgett Film” denir. Bu filmlerin hazırlanışı oldukça zor olmasına rağmen farklı amaçlar için kullanılmakta ve tercih edilmektedir. Diğer yandan, metal yüzeyler üzerinde hazırlanan kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar ise oldukça kararlı, kolay hazırlanabilen ve geniş kullanım alanlarına sahip malzemelerdir [2, 15].

Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar ve çoklu tabakalar farklı metalik ve inorganik substratlar örneğin, Ag, Au, Cu, Ge, Pt, Si, GaAs, SiO₂ gibi malzemeler kullanılarak hazırlanabilir. Bu kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar, alkanetiyoller (R-SH), sülfidler (R-S-R'), disülfidler (R-S-S-R'), asitler (R-COOH), ve siloksanlar (R-SiOR₃) gibi ligandlar ya da moleküllerin

yüzeyler üzerine bağlanmaları ile oluşurlar. Tiyollerin, sülfiterin ve disülfiterin yüzeyler üzerine bağlanması sülfür atomları yardımı ile olur. Bu gruplar altın yüzeyler üzerine RS-Au şeklinde tutunurlar [16].

Kendiliğinden düzenlenmenin anlaşılması ve buna bağlı olarak uygulamaları altın yüzeyler üzerine n-alkildisülfiterin adsorpsiyonundan beri üzerinde önemle durulan bir konudur. Kendiliğinden düzenlenme ile oluşan tek tabakalar, birçok uygulama alanına sahiptirler. Bu uygulama alanlarına örnek olarak moleküler ve biyomoleküler tanıma, elektrot modifikasyonları, korozyondan koruma v.b. verilebilir. Yüksek derecede düzenlenmiş yapıların moleküler düzenlenme kavramı yeni değildir. Moleküler düzenlenmeye ait örnekler Biyoloji, Kimya ve Fizik gibi bilim dallarının içerisinde incelenmektedir [2].

Kendiliğinden düzenlenme işleminin nasıl gerçekleştiği sorusu bilim adamlarının üzerinde yoğunlukla çalıştıkları bir konudur. Çünkü doğanın ve yaşamın nasıl devam ettiği bu sorunun cevabı içinde saklıdır. Bilim adamları doğayı taklit ederek bu işlemi açıklamaya çalışmaktadırlar. Kendiliğinden düzenlenme işlemi, substrat (katı yüzey) ile yüzey üzerine adsorbe olan molekül arasındaki kimyasal etkileşimlerle oluşmaktadır. Adsorbe olan moleküller ile yüzey arasındaki etkileşimin kuvveti ve tipi düzenlenmeyi etkiler. Fiziksel etkileşim entalpisi ($\Delta H < 41,8$ kJ, özellikle Van der Waals kuvvetleri) kimyasal bağlanma entalpisinden düşüktür ($\Delta H > 41,8$ kJ). Moleküllerin kendi aralarındaki ve moleküller ile yüzey arasındaki etkileşim kuvveti; hidrojen bağlarına, donör/akseptör veya iyon çiftlerine ve kovalent bağların düzenlenmesine bağlıdır. Kimyasal bağlanma bu nedenle fiziksel etkileşimden daha kararlı ve kuvvetlidir [16].

Kimyasal bağlanma olan sistemlerde; SiO₂ yüzeylerde trialkil, triklor ya da trialkoksisilan; Al₂O₃ ve Ag yüzeylerde karboksilik asitler ve altın yüzeyler de ise n-alkentiyoller yoğun olarak kullanılmaktadır.

Özellikle kendiliğinden düzenlenmiş tek tabaka (SAM) çalışmalarında iletken metal yüzeylere (Au, Ag v.b.) yüzey aktif maddeler ve elektronca zengin baş gruplara sahip (S, O, N v.b.) moleküller ile n-alkil zincirler kolaylıkla bağlanabilirler. Çizelge 2.1’de SAM çalışmalarında kullanılan inorganik substratlar ve bu yüzeylere bağlanan fonksiyonel gruplar gösterilmiştir.

Kimyasal bağlanmada; yüzeye bağlanacak moleküller ile metal yüzeyler arasındaki etkileşim oldukça kuvvetlidir. Bu sebeple etkileşim oldukça kararlıdır. Bir kendiliğinden düzenlenen tek tabaka sistemi için son fonksiyonel grup, yüzeyin genel hidrofobik yapısını, tutma (adhesive) karakterini ve reaktivlik özelliğini etkilediğinden oldukça önemlidir.

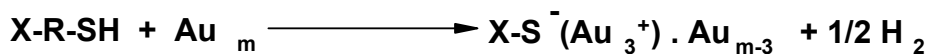
2.1. Kendiliğinden Düzenlenen Tek Tabakaların Formasyonu

Bu konu üzerine yapılan çalışmalar tek tabaka oluşumunun kontrolünü ve anlaşılmasını amaçlanmaktadır. Bunun nedeni; farklı moleküller ile oluşan yüzeylerin davranışlarının ve düzenlenmesinin farklılık göstermesidir.

2.1.1. n-Alkantiyolatlar ile oluşan tek tabakalar

Altın yüzeyler üzerine n-alkantiyolatların kendiliğinden bağlanarak oluşturdukları tek tabakalar önemli bir araştırma konusudur. Altın yüzeyler üzerine iyi düzenlenmiş SAM’ler sülfür içeren (tiyol, sülfid ve disülfidler) maddeler kullanılarak kolaylıkla hazırlanabilir [16].

Alkanetiollerin ($X(CH_2)_nSH$) ve dialkildisülfidlerin ($X(CH_2)_nS-S(CH_2)_mY$) [gaz fazı veya sıvı fazdan] temiz bir altın yüzey üzerine kendiliğinden düzenlenerek tek tabaka oluşturmaları aşağıdaki olası reaksiyon mekanizması ile gösterilmektedir.



Çizelge 2.1. İnorganik substratlar üzerine kendiliğinden düzenlenme ile oluşan tekli ve çoklu tabakalar.

TEK TABAKALAR			
YÜZEY	LİGAND	BAĞLANMA	KAYNAKALAR
Au	RSH, ArSH (tiyoller)	RS-Au	23, 24, 25, 226
Au	RSSR' (disülfidler)	RS-Au	27, 28
Au	RSR' (sülfidler)	RS-Au	29
SiO ₂ , Cam	RSiCl ₃ , RSiOR ₃ '	Siloksan ağ	30, 31, 32, 33
Si	[RCOO] ₂	R-Si	34
Si	RCH=CH ₂	R-CH ₂ CH ₂ -Si	35
GaAs	RSH	RS-GaAs	36
Ag	RSH, ArSH	RS-Ag	37–40
Cu	RSH, ArSH	RS-Cu	39, 41, 42
Metal oksitler	RCOOH	RCO ₂ -·····MO _n	43–49
Metal oksitler	RCONHOH	RCONHOH·····MO _n RCONHO-·····MO _n	50
Pt	RSH, ArSH	RS-Pt	51, 52, 53
Pt	RNC	RNC-Pt	51
ÇOKLU TABAKALAR			
YÜZEY	LİGAND	BAĞLANMA	KAYNAKLAR
SiO _x , Au, Ge	RPO ₃ ⁻ , Zr ⁺	İyonik çoklu tabakalar	54, 55, 56
Si/SiO ₂ , Au	Polielektrolitler, silikatlar	İyonik çoklu tabakalar	57, 58
SiO ₂	HO-R-SiCl ₃	Siloksan ağ	33, 59, 60
Au, Cu, Ag	RCOOH HS-(CH ₂) _n COOH	Metal-ligand çoklu tabakalar	-

Yukarıda özetlenen mekanizma ve reaksiyon sonucunda gösterildiği gibi hidrojen gazı çıkışı tam olarak belirlenememiştir [2].

Alkanetiyoller kendiliğinden düzenlenen tek tabakalarda aşağıda belirtilen özelliklerinden dolayı sıklıkla kullanılırlar;

- i-) Disülfidlerden veya sülfidlerden çok daha iyi çözünürler,
- ii-) Birçok organik fonksiyonel gruplar ile uyumludurlar,
- iii-) Altın yüzeyler üzerine SAM hızları, disülfidlerden 1000 kat daha fazladır,
- iv-) Birçok tiyol ticari olarak elde edilebilmektedir,
- v-) Farklı fonksiyonel gruplar içeren karışık tek tabakalar iki farklı tiyolün yüzey üzerine ko-adsorpsiyonu ile hazırlanabilirler.

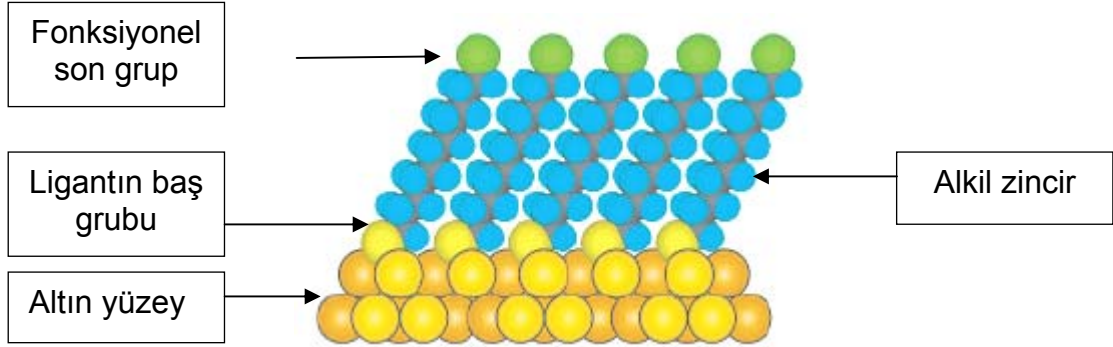
Bununla birlikte, altın yüzeyler üzerine alkanetiyollerin kendiliğinden düzenlenmesinin iki önemli sınırlaması vardır. Bunlar;

- i-) Hazırlanan tek tabakalar 100 °C'un üzerinde kararsızdırlar,
- ii-) Altının Si kristaline difüzyon eğilimi vardır.

Düz ve parlatılmış silikon yüzeyler üzerine altın filmler genellikle elektron bombardımanı veya altının ısıl olarak buharlaştırılması sonucunda hazırlanabilirler. Aynı şekilde; bir cam, mika, titanyum ya da krom yüzeyler üzerine de altın filmler hazırlanabilir. Buharlaştırılarak hazırlanan altın filmlerin kalınlığı genellikle 5 ile 300 nm arasındadır. Substratın ışık geçirgenliği, elektrik iletkenliği ve yüzeyin ıslanabilirliği hazırlanan filmlerin kalınlıkları ile kontrol edilebilir. Yüzeyler üzerinde bulunan altın polikristalin yapıdadır ve yüzey pürüzlülüğü altın filmin kalınlığı ile artmaktadır [2, 15].

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi altın yüzeyler üzerine alkanetiyollerin kendiliğinden düzenlenmesi oldukça düzenli ve hemen hemen kristalin bir yapıdadır. Sülfür atomları, altın atomları arasında bulunan üç katlı oyuk bölgelere adsorbe olur. SAM'in düzenlenmesinde yürütücü kuvvet S-Au bağı

(~184 kJ/mol) ve alkil zincirleri arasındaki van der Waals etkileşimleridir (~6-8 kJ/mol her CH₂ için) [2].

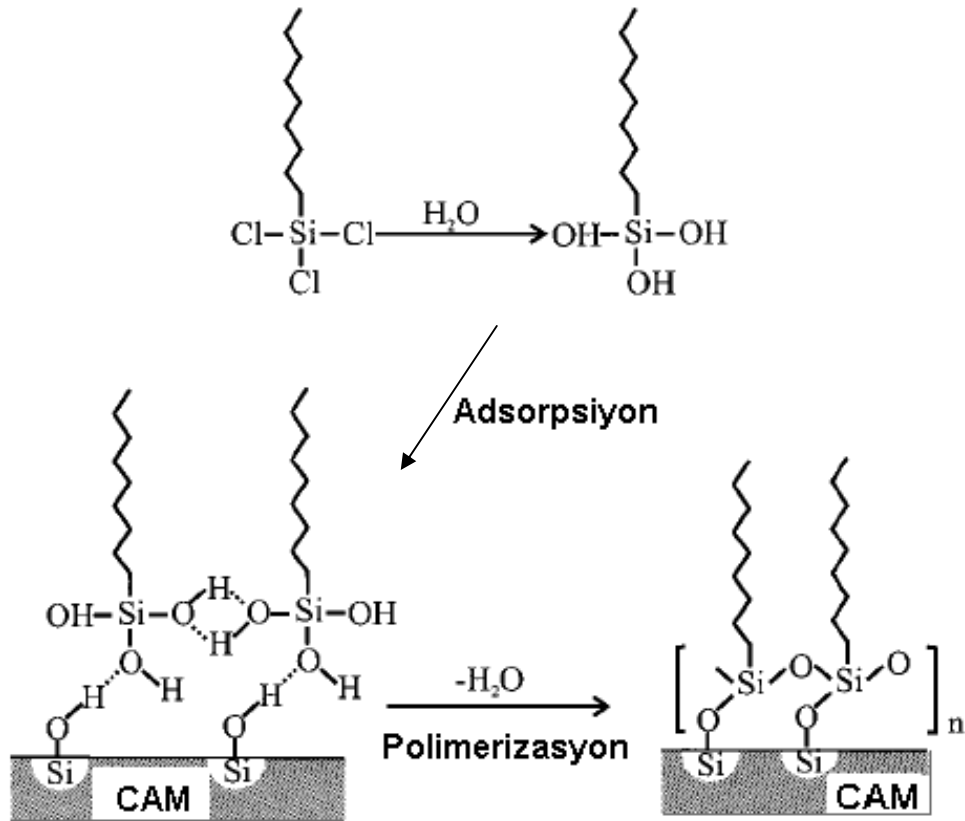


Şekil 2.1. Altın yüzeyler üzerine n-alkanetiollerin kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakasının moleküler seviyedeki şematik gösterimi.

2.1.2. SiO₂ yüzeyleri üzerine organosilanlar ile oluşturulan SAM'ler

SiO₂ yüzeyler üzerine organosilan moleküllerinin düzenlenmesi ile oluşan SAM'ler düzenlenmiş nano yapıların üretiminde önemli bir yere sahiptir. Organosilanlar genellikle, tetrahedral bir yapıya sahip olan silisyum (Si) atomunun üç yerine benzer fonksiyonel grupların (Alkoksisi veya Klor) bağlanması ile oluşan yapılardır. Şekil 2.2'de cam yüzeyler üzerine trialkilsilanların kendiliğinden düzenlenmesinin şematik gösterimi görülmektedir. Au-S etkileşimi çoğunlukla yük transferi ile gerçekleşirken SiO₂'de bu durum farklıdır. Burada SiO₂ yüzey üzerinde polisiloksan ile ince film kaplama ya da ıslak aşındırma ile -OH grupları oluşturulur. Bu işlemi takiben organosilan molekülleri yüzeye kovalent olarak bağlanır. Bu şekilde elde edilen tek tabakalar Au-S'den çok daha karardır ve kimyasal grupların düzenlenmesi kendiliğinden gerçekleşir. Silikon oksit yüzeyler üzerine organik moleküllerden oluşturulan tek tabakalar mikroeletromekanik sistemler (MEMS) [17], mikroakışkanlar [18] ve biyoçip düzenlenmesi [19] gibi birçok teknolojide önemli bir yere sahiptir. Bu organik tek tabakalar moleküler seviyede belli bir amaca göre fiziksel özelliklerinin ve yüzey kimyalarının değiştirilmesine olanak sağlayabilmektedirler. SiO₂ yüzeyler

üzerine tek tabaka oluşum mekanizmasında öncelikle silan molekülleri üzerindeki Si-X (X= Cl, OR ya da NR) grupların Si-OH gruplarına dönüştüğü düşünülür [20–22]. Daha sonra oksit yüzey (SiO₂) ile silanların Si-OH'ları arasında bir kondenzasyon reaksiyonunun meydana gelerek çapraz bağlı yüzey düzenlenmesinin gerçekleştiği söylenilebilir. Ancak, bu mekanizma tam olarak açık değildir. SiO₂ yüzeyler üzerine kendiliğinden oluşan tek tabakaların popülaritelerine rağmen su miktarı, sıcaklık ve substratdaki –OH gruplarının yoğunluğu gibi faktörler SAM'i olumsuz yönde etkiler [20]. Çizelge 2.2'de kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakaların kimyasal bileşiminin ve yapısının karakterizasyonunda kullanılan yöntemler özetlenmiştir.



Şekil 2.2. Cam yüzey üzerine trialkilsilanların kendiliğinden düzenlenmesinin şematik gösterimi.

Çizelge 2.2. Kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakaların karakterizasyonunda kullanılan teknikler.

TEKNİK	BİLGİ	KAYNAKALAR
Ganionometre	Yüzey serbest enerjisi	27, 49
Elipsometre	Tabakanın kalınlığı	61
X-ışını fotoelektron spektroskopisi	Kimyasal bileşim	27, 39
Yüzey raman saçılımı	Tek tabakanın yapısı	62, 63
Yüksek enerjili elektron kırınımı	Tek tabakanın yapısı	64
Düşük enerjili helyum kırınımı	Tek tabakanın yapısı	37, 41
X-ışını kırınımı	Tek tabakanın yapısı	37
IR	Tek tabakanın yapısı	38, 39
Elektrokimyasal metotlar	Tek tabakanın elektriksel özellikleri	65
STM	Tek tabakanın yapısı ve bileşimi	66

3. YÜZEY KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Günümüzde malzeme bilimlerinde giderek önem kazanan konuların başında yüzeylerin karakterizasyonu ve analizi gelmektedir. Gerek fiziksel, gerekse kimyasal değişiklerin öncelikle maddelerin birbiri ile teması ile başladığı düşünülürse temas yüzeylerinin ayrıntılı kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bilinmesinin önemi kolayca anlaşılır. Bu nedenle malzeme bilimlerinde yüzey özelliklerinin bilinmesi polimerde, ambalaj maddelerinde, yarıiletken cihazlarda ve biyomalzemelerde ön plana çıkmıştır. Bugün tüm dünyada çeşitli araştırma merkezleri ve laboratuvarlarında yeni bir malzeme türü geliştirilirken öncelikle yüzey karakterizasyonu ilk yapılması gereken çalışmaların başında gelmektedir. Bunun sebebi son derece açıktır; çünkü her malzemenin içinde bulunduğu veya kullanıldığı ortamda çevresi ile ilk temas ettiği yer yüzeyi olmaktadır. Yüzeylerin içinde buldukları ortamda kullanılabilirliği için ilk temel koşuldur [67].

Yarı iletkenlerin yüzey özellikleri de yapışma, kaplama, sürtünme ve biyoyumluluk gibi birçok uygulama alanları için oldukça önemlidir. Yukarıda belirtildiği gibi yüzeylerin karakterizasyonu kimyasal ve fiziksel amaçlı olabilir. Aslında bu iki yaklaşım birbirlerini tamamlayıcı olmaktadır. Yüzeylerin kimyasal karakterizasyonunda çok gelişmiş spektroskopik teknikler kullanılmaktadır. Bunlar arasında Auger Elektron Spektroskopisi (AES), X-ışınlar Foto Elektron Spektroskopisini (XPS, aynı zamanda ESCA diye de bilinir), ikincil İyonlar Kütle Spektroskopisini (SIMS) sayabiliriz. Bu teknikler arasında XPS ve SIMS yalıtkan malzemelerin yüzey analizi çalışmalarında da kullanılabilir.

Kimyasal karakterizasyon kadar yüzeylerin fiziksel karakterizasyonu da önem taşır. Yüzeylerin topolojisi ve morfolojisinin tespiti ile kimyasal yapıları hakkındaki bilgiler birleştirildiği zaman, katalitik aktiviteden biyoyumluluğa kadar pek çok konudaki davranışların mekanizmalarını açıklamak mümkün olabilecektir.

Fiziksel karakterizasyonun başında uzun yıllar kullanılmakta olan ve ayrıcalığı atomik örgü boyutlarında olan elektron mikroskopisi gelmektedir. Mikroskopi çalışmalarında nispeten geniş bir alanı inceleyebilmek, daha geniş sahalar hakkında bilgi toplayabilmek için uzun bir süredir taramalı sistemler kullanılmaktadır. Gerek taramalı Elektron Mikroskopisinde (SEM), gerekse Taramalı Auger Mikroskopisinde (SAM), malzeme içinden geçen elektronlarla maddenin etkileşmesi sonucu yüzey yapısı incelenmektedir. Yüzeyin karakterize edilmesi için tarama işleminde elektronları kullanmaktansa, bu amaçla çok ince uçların (sondaların) kullanılması oldukça yeni bir düşüncedir. Bu tip mikroskoplara merceksiz mikroskop da denilmektedir.

Yüksek büyütme gücüne (atomik boyutlarda) ve ayrıcalığa sahip olmaları sebebiyle Taramalı Tünelleme Mikroskobu (Scanning Tunelling Mikroskope-STM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Mikroskope-AFM) gibi taramalı sonda mikroskopları (Scanning Prope Mikroskope-SPM) yüzeylerin fiziksel karakterizasyonunda kullanılmaktadır.

3.1. Elektron Spektroskopisi

Atom veya moleküllerin X-ışınlarıyla bombardımanı sırasında aşağıda gösterilen iyonlaşma işlemi sonucu, fırlatılan elektronların kinetik enerjilerinin ölçülmesi elektron spektroskopisinin temelini oluşturur:



Fırlatılan elektronlar atomların iç orbitallerinden birinden çıktığı için bu olay sırasında oluşan iyon, uyarılmış bir iyondur. X-ışınları ile gerçekleştirilen bu tür elektron spektroskopisi yöntemine, X-ışınları Foto Elektron Spektroskopisi (XPS) veya "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis" sözcüklerinin ilk harflerinden türetilen ESCA adı verilir. Fırlatılan elektronun kinetik enerjisi,

örneğe gönderilen X-ışınlarının enerjisine bağlıdır. Örnek maddesinin absorbladığı X-ışınlarının enerjisinin bir kısmı elektronun bağlanma enerjisini (E_b) yenmek için kullanılırken, geri kalanı fırlatılan elektronun kinetik enerjisi (E_k) olarak ortaya çıkar.

$$h\nu = E_b + E_k \quad (3.2)$$

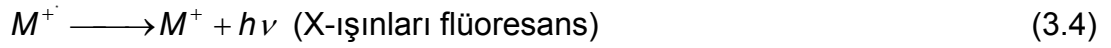
Bağlanma enerjisi, her bir element için belli bir değere sahiptir ve bu nedenle o elementin belirlenmesinde yani nitel analizinde kullanılabilir. Ayrıca, bağlanma enerjisinin değeri örnek maddesinde bulunan bir elementin yükseltgenme basamağına ve elementin bulunduğu kimyasal çevreye bağlıdır. Böylece bağlanma enerjilerinin ölçümü ile maddede bulunan belli bir element hakkında oldukça ayrıntılı bilgi edinmek mümkün olur. Atomun bulunduğu bileşikte elektron yoğunluğunu etkileyen faktörlerin neden olduğu farklılıklar, elektronun ölçülen kinetik enerjisini değiştirir.

$$E_b = h\nu - E_k \quad (3.3)$$

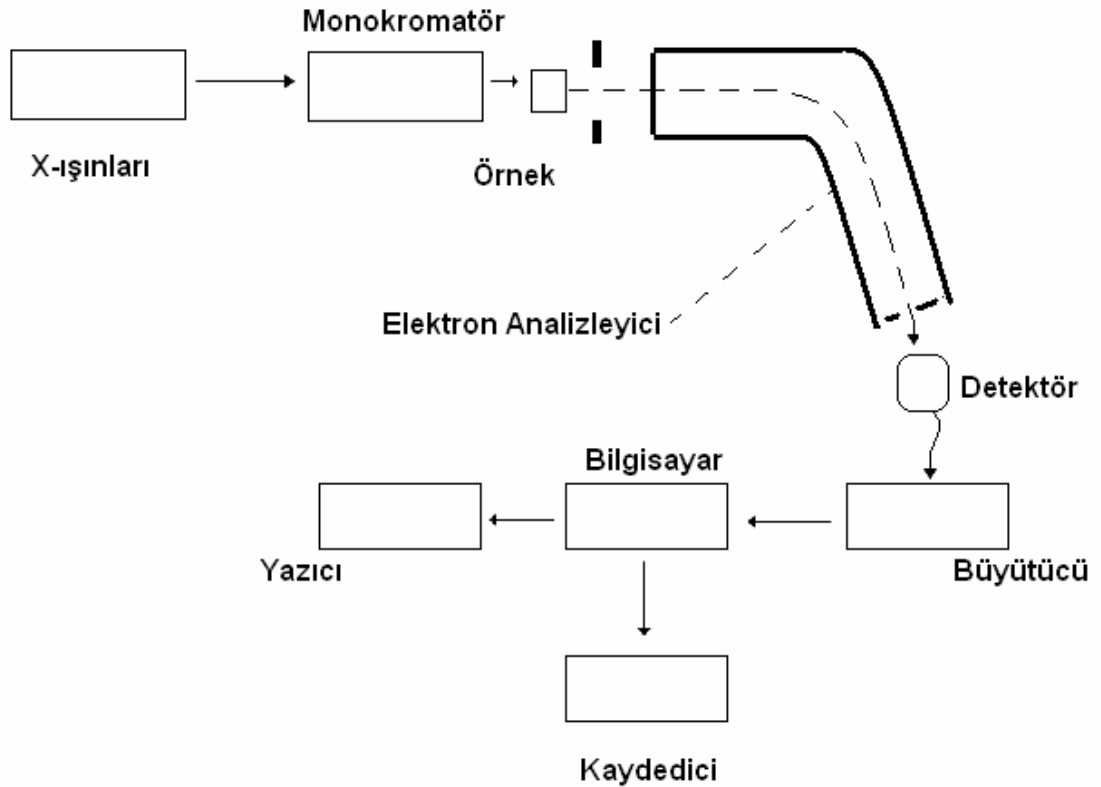
Eşitliğine göre aynı elementin aynı tür elektronu için gözlenen bu değişiklikler, elektronun farklı çevrelerde farklı bağlanma enerjilerine sahip olmalarından kaynaklanır. Bağlanma enerjilerinde ölçülen bu farklılıklar “kimyasal kayma” olarak adlandırılır. Her bir elementin belli bir orbitalden fırlatılan elektronlar için ölçülen E_b değerleri tablolardan bulunabilir ve böylece kimyasal kayma değerleri nitel analiz amacı ile kullanılabilir.

Elementlerdeki çeşitli elektronlar için E_b değerleri genellikle ± 1500 eV kadar bir değişim gösterir. Belli bir elementin belli bir elektronu için gözlenen kimyasal kayma değerleri arasında ise, 0 ile 10 eV arasında bir fark vardır. Gözlenen fotoelektron spektrumu çizgilerinin kalınlığı 1–3 eV arasında olduğundan, bu yöntemde bazen komşu pikler birbirleri ile örtüşebilir.

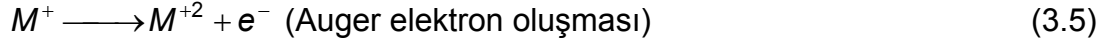
X-ışınları ile bombardıman sonucu atomlarda oluşan uyarılmış iyonlar iç orbitallerdeki elektron boşluğunu iki ayrı yolla durdurmaya çalışırlar. Uyarılmış iyon fazla enerjisinden X-ışınları flüoresans (XRF) olayını gerçekleştirerek kurtulabilir. Böylece iç orbitallerdeki elektron boşluğu dolar ve temel düzeyde iyon oluşur.



X-ışınları flüoresans yolu ile fazla enerjisinden kurtulma olasılığı, söz konusu atomun atom numarası ne kadar büyükse o kadar fazladır. Atom numarası 10'dan küçük olan elementlerde X-ışınları ile bombardıman olayından sonra X-ışınları flüoresans olayı gerçekleşmez ve bu nedenle hafif elementler bu yöntemle incelenemez.



Şekil 3.1. ESCA spektrometresinin şematik gösterimi.



Bu olayda uyarılmış tek yüklü iyonun iç orbital boşluğu dış orbital elektronu tarafından doldurulurken, ortaya çıkan enerji ile iyondan ikinci bir elektron fırlatılır. Bir başka ifade ile uyarılmış iyon fazla enerjisinden, X-ışınları halinde değil, bir ikinci elektronun fırlatılması ve bu elektrona kinetik enerji kazandırılması ile kurtulmuş olur. Fırlatılan bu elektronlara, Auger elektronları adı verilir. Auger elektronlarının oluşması sonucu iki yüklü bir iyon oluşmuştur. Auger elektronlarının kinetik enerjilerinin ölçümüne dayanan spektroskopik yöntem, Auger Elektron Spektroskopisi (AES) denir. Auger elektronlarının fırlatılma olasılığı, incelenen örnekteki elementin atom numarası azaldıkça artar. Bu nedenle XRF yöntemi ile incelenemeyen hafif elementler AES yöntemi ile rahatça analiz edilebilir.

ESCA yönteminde X-ışınları kaynağı olarak Al veya Mg hedefli X-ışını tüpleri kullanılır. Bu elementlerin şiddetli olarak yaydıkları K_α hatlarının oldukça keskin oluşu nedeniyle, ayrıca bir monokromatör kullanılmasına gerek kalmaz. Al veya Mg hedefli tüpte kullanılan bir Al veya Be pencere ile tüpten yayılan K_β hatlarının ve zemin ışımalarının büyük bir kısmının tüpten çıkması önlenir. Al K_α hattının dalga boyu 0,8342 nm (1487 eV enerjili)'dir. Daha kısa dalga boylu X-ışınları gerektiğinde 0,2294 nm (5406 eV enerjili) Cr K_α hattını yayan tüp, daha uzun dalga boylu X-ışını gerektiğinde ise 9,34 nm dalga boylu (132,8 eV enerjili) hattını yayan tüp kullanılır [67].

Örnekten fırlatılan elektronların kinetik enerjilerinin ölçümü elektron spektroskopisi yöntemlerinin temelini oluşturduğu için, örnek ile detektör arasına ayırma gücü oldukça yüksek olan ikinci bir enerji analizörünün yerleştirilmesi zorunludur. Bu amaçla en çok silindir veya küresel geometriye sahip elektrostatik enerji analizörleri kullanılır.

Elektron spektroskopisinde detektör olarak genellikle elektron çoğaltıcı adı verilen düzene kullanılır. Foto çoğaltıcılarda olduğu gibi bu düzeneklerde de belli bir yüzeye çarpan elektronlar bu yüzeyden daha çok sayıda elektron fırlatır. Fırlatılan elektronlar başka bir yüzeye doğru yönlendirilir ve bu işlemin birkaç yüzeyde tekrarlanması sonucu duyarlılık giderek artar.

Fotoelektron spektroskopisinde örnek hem kaynağa hem de enerji analizörüne olabildiğince yakın yerleştirilir. Böylece hem daha çok sayıda elektronun örnekle etkileşmesi sağlanır, hem de fırlatılan elektronların büyük bir kısmının enerji analizörüne ulaşması sağlanır. Elektronların başka parçacıklarla çarpışması sonucu kinetik enerjilerinde bir azalma olması da istenmeyen bir durum olduğundan, elektron spektrometreleri düşük vakum altında ($\sim 10^{-8} - 10^{-9}$ mm Hg) çalıştırılır. Kolayca buharlaşan sıvıların bu yöntemle incelenmesi için dondurulması gerekir. Gaz örneklerin incelenmesi için ise alette örneğin bulunduğu kısma basınç uygulanır.

ESCA veya XPS yöntemi daha çok katı örneklerin yüzeylerinin analizinde uygulanan bir tekniktir. Birçok maddenin yüzeyi ile iç kısmının kimyasal bileşimi birbirinden farklı olabilir. Yüzey ile iç kısmının bileşimi aynı olan katı örneklerin yüzey analizleri ile maddenin nitel analizi gerçekleştirilebilir. Yüzeyinin kimyasal bileşimi farklı olan bir madde ile kaplı olduğu durumlarda, yüzey hızlandırılmış Ar iyonları ile bombardıman edilerek aşındırılır ve örneğin daha içteki kısımları açığa çıkartılarak analiz edilir.

Elektron spektroskopisinin uygulandığı analizlerde, örnek maddesinin elektronlarla bombardıman edilmesi sonucu oluşan pozitif yüklü iyonlardan dolayı yüzeyde pozitif bir yük birikimi olur. Bu birikim elektronların fırlatılmasını engelleyebilir veya fırlatılan elektronların kinetik enerjilerini azaltabilir. Örnek maddesinin iletken olduğu durumlarda ise, başka bir kaynaktan düşük enerjili elektronların yüzeye gönderilmesi ile yüzeydeki pozitif yük birikimi önlenir.

ESCA yöntemi ile nitel analizde, ölçülen bağlanma enerjisi değerleri ve kimyasal kayma değerleri kullanılır. Bu yöntem ile H ve He dışındaki tüm elementlerin nitel analizi yapılabilir. Örneğe gönderilen X-ışınları birkaç yüz nm derinliğe kadar ulaşabildikleri halde örnekten fırlatılan fotoelektronlar sadece 5 nm kadar yol alabildiklerinden, yüzeye birkaç nm kadar yakın olan bir bölgenin nitel analizi mümkündür. ESCA yöntemi ile birçok katalizörün, metalin, polimerin, yarıiletkenin ve elektrodun yüzeyleri rahatlıkla incelenebilir. Yine bu yöntemle, örnekteki belli bir elementin hangi yükseltgenme basamağında olduğu da ortaya çıkarılabilir.

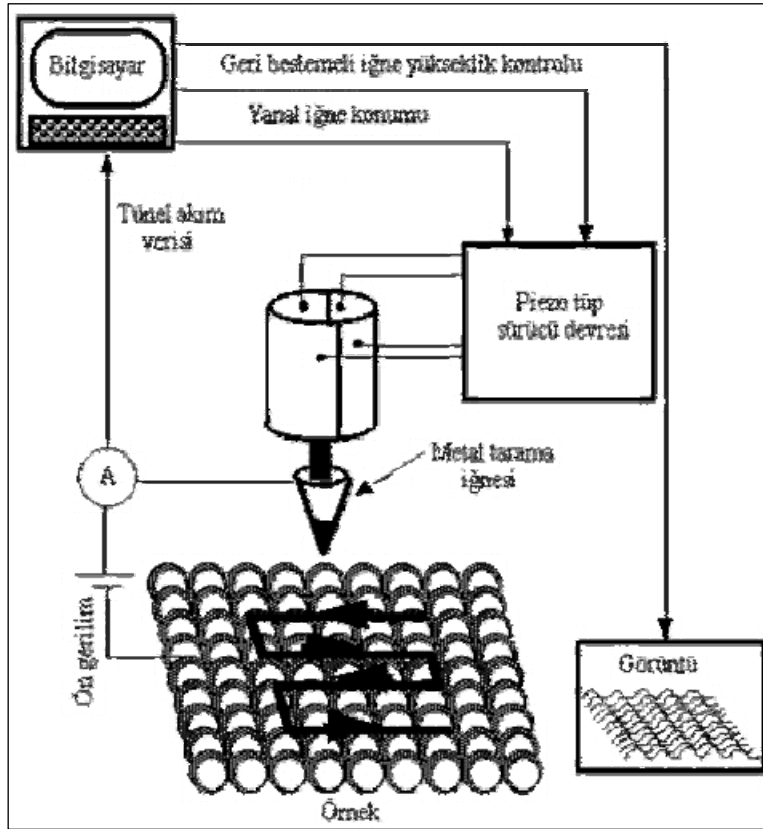
Bazı organometalik bileşiklerin geometrisi de ESCA yöntemi kullanılarak anlaşılabilir. ESCA yöntemi ayrıca katı hal fiziği, metalurji, malzeme bilimi ve jeokimyada birçok uygulama alanı bulmuştur. Daha az yaygın olmakla birlikte, yöntemin nicel analiz amacıyla da uygulanması mümkündür. Çünkü fırlatılan elektronlar yüzeyde bulunan elementlerin derişimi ile doğru orantılıdır [67].

3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

1986 yılında bulunan atomik kuvvet mikroskobu hem iletken hem de yalıtkan yüzeylerdeki atomların tek tek ayrılmasını sağlar. Bu sistemde kuvvete karşı duyarlı bir ucu iğneli bir pikap koluna benzer denge çubuğu tüm numune yüzeyi üzerinde raster düzeninde taranır. Denge çubuğu ile numune arasında oluşan kuvvet, denge çubuğunda küçük oynamalara neden olur ve bu küçük oynamalar optik araçlarla tayin edilir. Taramalı tünelleme mikroskopunda olduğu gibi, iğne ucunun veya bazen numunenin hareketi bir piezoelektrik tüple sağlanır. Tarama sırasında uçta oluşan kuvvet, ucun aşağı ve yukarı hareketi ile sabit tutulur ve bu topografik bilgi sağlar. Atomik kuvvet mikroskopisinin avantajı iletken olmayan yüzeylere uygulanabilmesidir. Bir lazer demeti denge çubuğu üzerindeki bir noktadan yansıtılarak, hareketi tayin eden parçalara ayrılmış bir fotodiyoda ulaşır. Daha sonra fotodiyod çıkışı, uca uygulanan kuvveti kontrol ederek kuvvetin sabit kalmasını sağlar.

Başka bir deyişle optik kontrol sistemi, taramalı tünelleme mikroskobunda tünel akımını kontrol eden sisteme benzer [68].

Şekil 3.2’de bir atomik kuvvet mikroskobun genel şeması gösterilmektedir. Hareket ettirici tüplü piezoelektrik sistem, ucun altındaki numunenin x, y ve z yönlerinde hareket etmesini sağlar. Lazer demet dedektöründen alınan sinyal, daha sonra numune kontrolünü sağlayacak piezoelektrik transdüsr’e geri besleme şeklinde ulaşarak numune ile uç arasında sabit bir kuvveti korumak için numunenin aşağı yukarı hareket etmesine neden olur [68].



Şekil 3.2. Bir Atomik Kuvvet Mikroskobunun genel şeması [69].

3.3. Elipsometre

Elipsometre yönteminin tarihi 19. yüzyılın başlarına kadar uzanmaktadır. Ancak son on yılda, hem aygıtların kontrolü hem de sonuçların eş zamanlı analizi için bilgisayarların geniş şekilde kullanılması ve ayrıca ince film karakterizasyon tekniklerindeki gelişmeler Spektroskopik Elipsometriyi (SE) çok yaygın ve tercih edilen bir yöntem haline getirmiştir. SE yöntemi herhangi bir ortam içerisindeki ince filmlerin incelenmesinde çok yaygın şekilde kullanılır. Bu yöntemle film parametreleri, film kalınlığı, bileşimi, optik özellikleri ve yüzey yapısı incelenebilmektedir. SE yönteminin bir diğer kullanım alanı özellikle kuantum Well'lerinin ve süper örgü yapılarının etkin dielektrik fonksiyonlarının tayinidir. Bu yöntem ayrıca yarı iletken karakterizasyonunda ve özellikle ara yüzeylerin büyütülmesinde, bu yüzeylerin kontrolünde ve incelenmesinde yaygın biçimde kullanılmaya başlanmıştır.

Bilindiği gibi SE yöntemi bir elektromagnetik dalga'nın bir ara yüzeyden yansımaları durumunda kutuplanma halindeki değişiminin bir ölçümüdür. Optik özelliklerin tayini genelde iki veya üç fazlı modellere dayalı olarak gerçekleştirilir. Boşluk ve malzemeden oluşan iki fazlı basit bir ortamda yüzey etkileri ihmal edildiğinde homojen malzemenin bulk dielektrik fonksiyonu oldukça basittir ve aşağıdaki formülle ifade edilir [70].

$$\hat{\varepsilon} = \text{Sin}^2 \phi \left[1 + \tan^2 \phi \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right] \quad (3.6)$$

Burada ρ yukarıda belirtilen ışığın ara yüzeyde yansımalarıyla kutuplanma durumunda oluşan değişimi temsil eden temel bir parametredir. ϕ ise ışığın yüzeye gelme açısıdır. Ancak bir ince filmin söz konusu olduğu üç fazlı modelde dielektrik fonksiyonu bu basit ifadeyle temsil etmek artık mümkün değildir. Sadece hava-film-alt tabakadan oluşan yapılar için değil, temelde iki

fazlı olsa bile yüzey kusurları, bozunmalar ve kirlenmeler içeren yapılar için de söz konusu ifade (iki fazlı model) geçerliliğini yitirmeye başlar [70, 71].

SE yöntemi ile ifade edilen dielektrik fonksiyonu, gelen ışığın malzeme içerisine nüfus ettiği bölge boyunca ortalama bir dielektrik fonksiyonudur. Bu nedenle yukarıdaki ifadede verilen dielektrik fonksiyonu genellikle Pseudo-veya etkin- dielektrik fonksiyonu olarak adlandırılır. Eğer malzeme yapısı çok karmaşık değilse bu etkin dielektrik fonksiyonu ya da kalınlığı tayin edilir. Yapının çok karmaşık olduğu, dolayısı ile alt tabaka ve film özelliklerinin birbirinden ayırt edilemediği durumlarda bile etkin dielektrik fonksiyonunda yüzey tabakalarının varlığının etkisi genellikle çok kolay gözlenebilir ve sonuçta bu tabakanın özellikleri belirlenebilir.

Elipsometrenin önemli bir üstünlüğü, özellikle ince film yapıların büyütülmesi esnasında yüzey kalitesinin, film kalınlığının ve dielektrik özelliklerinin eş zamanlı olarak kontrol edilmesine olanak sağlamasıdır. Çünkü elipsometrik ölçümler çok hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilir.

SE yönteminin önemli bir kullanım alanı da çok ince kalınlıktaki yapıların dielektrik fonksiyonlarının tam tayin edilmesidir. Bu yöntem yardımıyla birkaç atomik tabaka kalınlığındaki yarı iletken filmlerin bile gerçek dielektrik fonksiyonları hassas biçimde belirlenebilmektedir. Özellikle en küçük kareler regresyon analizi ile birleştirildiğinde SE yöntemi;

1. Çok tabakalı yapıların kalınlık profili,
2. Her bir tabakanın kalınlığı ve bileşimi,
3. Her tabakadaki kristal derecesi,
4. Muhtemel bir üst kirlenme tabakasının kalınlık ve özellikleri,
5. Yüzeyin mikro yapıdaki pürüzlü tabakasının kalınlığı, hakkında önemli bilgiler sağlayabilmektedir [70, 71].

4. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI TEORİK KİMYA

Yüzey atomik yapısının belirlenmesi ve elektronik özelliklerin ilişkileri modern yüzey biliminde ve teknolojisinde önemli bir rol oynamaktadır. Günümüzde birçok kullanışlı deneysel teknikler ve teorik olarak gerçekleştirilen modellemeler yarı iletken yüzeyler üzerine odaklanmış durumdadır. Son 20 yılda binlerce çalışma elektronik özellikler, geometrik yapılar, titreşim ve optik özellikler ile ilgilidir [72].

Deneysel metotların çoğu yarıiletken yüzeyler ile ilgilidir ve bu çalışmalardan başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu deneysel teknikler kullanılarak elde edilen ölçümlerin çoğu doğrudan teorik metotlar kullanılarak da hesaplanabilmektedir. Deneysel olarak ise bu parametreler, çok sayıdaki fiziksel etkilerden dolayı sadece dolaylı yollardan hesaplanabilmektedir.

Yanma ve erime gibi karmaşık bazı fiziksel durumların teorik yaklaşımı günümüzde süre gelen bir araştırma konusudur. Çünkü bu tür durumlar karmaşıktır ve teorisi halen tam olarak anlaşılammıştır. Teoride, bir model sistem, genellikle bir seri matematiksel ifade yardımıyla kurulur. Daha sonra kurulan bu model, enerji bantları gibi bazı seçilmiş durumlardaki sistem davranışları yardımı ile doğrulanır.

Son yıllarda yarı iletkenlerle ilgili gerçekleştirilen teoriksel yaklaşımlar kusursuz bir kristaldeki elektronik bant yapılarını ilk kez kullanan Bloch'un enerji band teorisinin geliştirilmesini ile gerçekleştirilmiştir. Bu teori *tek elektron yaklaşımını* temel olarak almıştır. Bu teoride; bir katıda bulunan çekirdek ve bütün diğer elektronların bir elektron ile etkileşmesi sonucunda bir seri potansiyel oluşur. Ancak, bu yaklaşım elektron-elektron etkileşimlerini ihmal etmesinden dolayı çok ideal bir yaklaşım değildir. En güvenilir yaklaşım 1998 yılında Nobel kimya ödülü alan Khon-Sham-Hohenberg'in yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)'dir [64, 65]. Bu yaklaşım istikrarlı alan teorisi (self-

consistent field theory) ya da *ab initio* (ilk ilkelerden) hesaplaması olarak da bilinen teoriyi temel almıştır.

Kuantum teorisinin geliştirilmesinden hemen sonra, kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Prensip olarak, kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Aslında bir bileşiğin yapısı ve kimyası denel yöntemlerle belirlenebilir, ancak hesaplama yolu ile öngörünün yapılabilmesi çok yararlıdır ve pek çok uygulama alanı bulmuştur.

Teorik Kimya, kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlar. Kimyasal yapıları ve tepkimeleri temel fizik kanunlarına dayanarak açıklamaya çalışır. Hesaplamalı kimya ise teorik kimyacılar tarafından geliştirilmiş matematiksel yöntemleri uygular ve elde edilen sonuçları yorumlar ve sonuçta deneysel kimya ile teorik kimya arasında bir köprü kurar. Hesaplamalı kimya ile sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa-ömürlü, kararsız ara ürünler ve geçiş hallerini de çalışmak mümkün olur. Bu şekilde, gözlem yolu ile elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu hesaplamalar ile elde edilen nitel veya nicel sonuçlar, kimyacıların çok faydalı öngörülerde bulunmasını sağlar [72].

Deneysel çalışmalarını desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan araştırmacılar için üç farklı seçenek vardır;

- * Moleküler mekanik yöntemi (MM),
- * *ab initio* yöntemi,
- * Yarı-denel (semi-ampirik) yöntem

Bilgisayar hesaplamalı (computational) teorik kimya, temel fizik yasalarına dayanarak moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri hesaplar. Moleküllerin yapısını ve spektroskopik özelliklerini

incelerken bilgisayar hesaplamalı teorik kimyanın kullanıldığı yöntemler genel olarak iki ana gruba ayrılır [72]. Bunlar, moleküler mekanik ve elektronik yapı teorisi. Her ikisi de benzer tip hesaplamalar yapar.

- * Belirli bir moleküler yapının enerjisini hesaplar.
- * Geometrik optimizasyon yapmak; en düşük enerjili moleküler yapıyı yani denge durumu geometrisini bulunur. Geometri optimizasyonları temelde enerji gradiyentine yani enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine dayanır.
- * Moleküldeki atomların hareketinden kaynaklanan, molekülün titreşim frekanslarının hesabı yapılır. Frekans hesabı enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden elde edilir.

Moleküler mekanik hesaplamaları moleküllerin yapısının ve özelliklerinin belirlenmesinde klasik fizik kanunları kullanılır. Moleküler mekanik hesaplamalar, moleküler sistemlerdeki elektronların açık bir şekilde göz önüne almaz. Elektronik yapı metotları klasik fizik yasalarından ziyade kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisini ve diğer büyüklükleri,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (4.1)$$

Schrödinger Denklemi ile verilir. Çok küçük sistemler hariç Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle yaklaşık çözümler yapılır. Elektronik yapı metotları değişik yaklaşık matematiksel metotlar ile karakterize edilir. Elektronik yapı metotları iki ana sınıfta toplanır; yarı deneysel metotlar ve *ab initio* metotlar. Yarı deneysel metotlar; ilgili molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanır. MINDO, AMI, PM3 hesaplama metotları yarı deneysel metotlardır. *Ab initio* metotlar ise moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler hariç deneysel değer kullanmaz [73].

Moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel *ab initio* yöntemleri ile hesaplanması P. Pulay'ın 1969 yılındaki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmasında Pulay "kuvvet" veya "gradyent" metodu denilen metodu önermiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasına gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın temel katkısı enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (atomlara etki eden kuvvetler, gradyent) *ab initio* metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermesi ve Hartree-Fock metodu için elde etmiş olmasıdır [74]. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için gerçek bir devrim olmuştur. *Ab initio* metotlardan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP₂) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmışlardır [75, 76]. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısı ile titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise dipol momentlerin türevlerinden bulunur.

Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, VASP, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi paket programların tamamı değişik mertebelerden analitik türevler kullanır. Çizelge 4.1'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Çizelge 4.1. Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması.

TÜREV	HESAPLANABİLEN BÜYÜKLÜKLER
$\partial E_e / \partial R$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial R_j$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, infrared ve raman spektrumları, titreşim genleri
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial C_\alpha$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda infrared şiddeti
$\partial^3 E_e / \partial R_i \partial C_\alpha \partial C_\beta$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda raman şiddeti

* Burada E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, C elektrik alan bileşenine karşılı gelir [76].

5. DENEYSEL KISIM

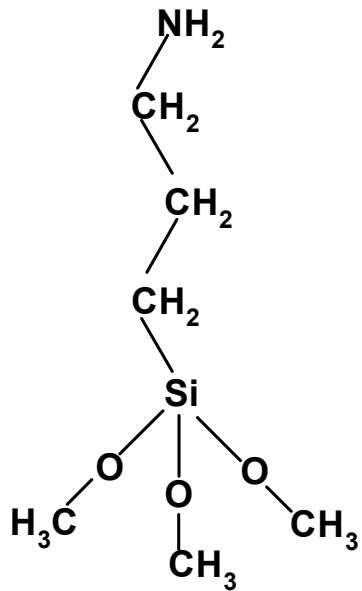
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

5.1.1. Silikon yüzeylerin temizlenmesinde ve hidroksillenmiş yüzeylerin hazırlanmasında kullanılan maddelerin yapı ve özellikleri

Çalışmalarımızda katı substrat olarak silikon wafer'lar kullanılmıştır. Kullanılan silikon wafer'lar (001) orientasyonunda düzenlenmiş, çapları 100 mm, dirençleri 10–30 Ω -cm ve kalınlıkları 500–550 μ m olan yüzeylerdir. Bu yüzeylerin üst kısmı parlatılmış arka yüzü ise aşındırılmış durumdadır. Gerçekleştirilecek kendiliğinden düzenleme işlemleri için öncelikle kullanılacak silikon wafer yüzeylerin temizlenmesi ve hidroksillenmiş yüzeylerin hazırlanması gerekmektedir. Bu işlemler için; Aldrich firmasından temin edilen, hidrojen peroksit [H_2O_2] (% 30 v/v), hidrobromik asit [HBr], hidroflorik asit [HF], etil alkol [C_2H_5OH] (% 99 v/v), amonyum hidroksit [NH_4OH] (% 29,8 v/v) ve hidroklorik asit [HCl] (% 37,8 v/v) kullanılmıştır.

5.1.2. Silikon yüzeyler üzerinde oluşturulan tekli ve çoklu tabakaların hazırlanmasında kullanılan maddelerin yapı ve özellikleri

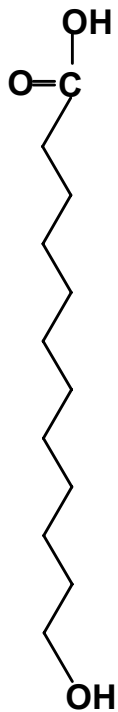
Yüzeylerin modifikasyonunda Aldrich firmasından alınan, 3-Aminopropiltrimetoksisilan (APTS), 12-hidroksidodekanoik asit (HDA), 2,2'-(etilendioksi)diethylamin (EDA) kimyasalları kullanılmıştır.



3-Aminopropiltrimetoksisilan

(APTS)

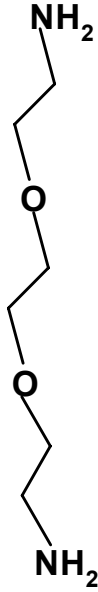
Mol Kütlesi : 179 g/mol



12-hidroksidodekanoik asit

(HDA)

Mol Kütlesi : 216 g/mol



2,2'-(etilendioksi)dietilamin

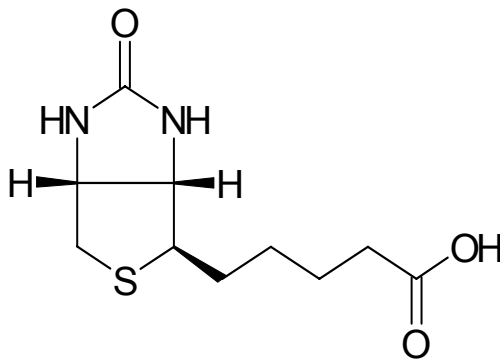
(EDA)

Mol Kütlesi : 148 g/mol

Şekil 5.1. APTS, HDA ve EDA'nın moleküler yapıları.

5.1.3. Hazırlanan yüzeylerin antijen-antibadi bağlanma özelliklerinin incelenmesinde kullanılan maddelerin yapı ve özellikleri

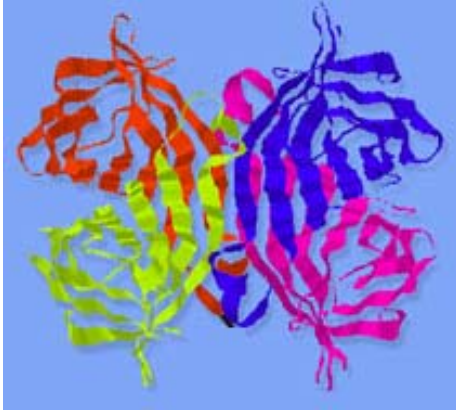
Temizlenen ve aktive edilen yüzeylerin antijen-antibadi bağlama özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma için Sigma firmasından temin edilen, Protein A-FITC (flüoresan izotiyosiyanat), 1-etil-3-(3-Dimetilamino-propil) karbodiimid (EDAC), immunoglobulin G, streptavidin ve biyotin kullanılmıştır.



Biyotin

(Vitamin H)

Mol Kütlesi :226 g/mol



Streptavidin

Mol kütlesi: 53 kDa

Şekil 5.2. Biotin ve streptavidin moleküllerinin yapıları.

5.2. Yüzeylerin Temizlenmesi

Silikon yüzeyler ultrasonik banyoda 50 °C'da triplet saf su ile 15 dakika, daha sonra ultrasonik banyoda 50 °C'da etil alkol ile 15 dakika organik kirliliğin uzaklaştırılması için yıkanmıştır. Yıkanan yüzeyler hidroklorik asit çözeltisinde 20 saniye bekletilmiş ve hemen bu işlemde sonra 1:1:5 (v/v) (NH₄OH:H₂O₂:H₂O) çözeltisi içerisinde 65 °C'da 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra, yüzeyler ultrasonik banyoda saf su ile tekrar yıkanmıştır. Bu işlemde sonra, yüzeyler 1:1:5 (v/v) (HCl:H₂O₂:H₂O) çözeltisi içerisinde 65 °C'da 30 dakika bekletilmiştir. Son olarak yüzeyler saf su ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.

5.3. Temizlenmiş Yüzeyle Organik Moleküllerin Bağlanması

5.3.1. 3-Aminopropiltrimetoksisilan bağlı yüzeylerin hazırlanması

3-Aminopropiltrimetoksisilan (APTS)'nin silikon yüzey üzerine kimyasal olarak bağlanması işleminde, temizlenmiş ve hidroksillenmiş yüzeyler, 2 mL APTS içeren 20 mL tetrahidrofuran (THF)'da oda sıcaklığında 12 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda, yüzeye kovalent olarak bağlanmadan kalan

moleküllerin uzaklaştırılması için yüzeyler saf su ile yıkanarak azot gazı ile kurutulmuştur.

5.3.2. 3-Aminopropiltrimetoksisilan ile aktive edilmiş yüzeylere protein adsorpsiyonu

APTS molekülü ile aktive edilmiş yüzeyler üzerine protein adsorpsiyonu iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada yüzey desenlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için, yüzeyler biyotin ve streptavidin molekülleri ile biyokimyasal maddeler karşı daha duyarlı hale getirilmiş ve yüzey desenlerinin belirlenmesi için flüoresans etiketli protein-A molekülü bağlanmıştır. Bu amaç ile öncelikle 5 mg/mL biyotin çözeltisi (20 mL saf su+100 mg biyotin+20 mg EDAC) hazırlanmış ve bu çözelti içerisinde APTS ile aktive edilmiş silikon yüzeyler +4 °C'da 6 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda kimyasal olarak bağlanmadan kalan moleküller saf su ile yıkanarak ortamdan uzaklaştırılmıştır. Daha sonra, streptavidin bağlanması için biyotin bağlanmış yüzeyler 0,1 mg/mL streptavidin çözeltisi (10 mL saf su+1 mg streptavidin) içerisinde +4 °C'da 12 saat bekletilmiş ve yüzeyler saf su ile tekrar yıkanmıştır. Yüzey desenlerinin belirlenmesi için, karanlıkta 0,1 mg/mL protein A-FITC çözeltisi (10 mL saf su+1 mg protein A-FITC) hazırlanmış ve streptavidin bağlanmış yüzeyler bu çözelti içine daldırılarak +4 °C'da 6 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda karanlıkta yüzeyler saf su ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutularak yine karanlıkta muhafaza edilmiştir. Yüzeylerin desenleri Flüoresans mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir.

İkinci kısımda ise, APTS bağlanarak aktive edilmiş yüzeylere sırasıyla biyotin ve streptavidin molekülleri bağlanmıştır. Daha sonra hazırlanan yüzeyler 0,1 mg/mL protein A çözeltisi içerisinde +4°C'da 6 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda yüzeyler saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra hazırlanan yüzeyler 1 mg/mL immunoglobulin G çözeltisi içerisinde bekletilmiş ve değişik zaman aralıklarında yüzeylerin kalınlıklarındaki değişimler Elipsometre cihazı ile ölçülmüştür.

5.3.3. 12-Hidroksidodekanoik asit ve 2,2'-(etilendioksi)dietilamin bağlı yüzeylerin hazırlanması

Temizlenen silikon yüzeyler azot gazı ile kurutulduktan sonra 20 mL derişik hidrobromik asit (HBr) çözeltisinde 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra bu yüzeyler hızlı bir şekilde, içerisinde 0,5 g HDA içeren 20 mL THF çözeltisinde oda sıcaklığında 12 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda yüzeylere bağlanmadan kalan moleküllerin uzaklaşması için yüzeyler saf su ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.

HDA bağlanmış yüzeyler, 20 mg EDAC ve 3 mL EDA bulunan 20 mL çözelti içinde oda sıcaklığında 12 saat bekletilmiştir. Daha sonra yüzeyler saf su ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.

5.3.4. 12-Hidroksidodekanoik asit ve 2,2'-(etilendioksi)dietilamin ile aktive edilmiş yüzeylere protein adsorpsiyonu

HDA ve EDA molekülleri kullanılarak hazırlanmış yüzeylere protein adsorpsiyonu için öncelikle biyotin ve streptavidin molekülleri yüzeylere bağlanarak yüzeyler biyokimyasal maddeler karşı daha duyarlı hale getirilmiştir. Daha sonra, bu yüzeylere flüoresans etiketli protein A molekülü daha önce de anlatıldığı şekilde bağlanmış ve bu yüzeylerin desenleri Flouresans mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir. Hazırlanılan Protein A-FITC/Streptavidin/Biyotin/EDA/HDA-Si yüzeylerinin desenleri Flüoresans mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

Bir sonraki aşama olarak, hazırlanılan Streptavidin/Biyotin/EDA/HDA yüzeylerinin antijen-antibadi etkileşimleri araştırılmıştır. Bunun için, yüzeyler daha önce anlatılan şartlar altında 0,1 mg/mL protein A çözeltisi içerisinde bekletildikten sonra yıkanmıştır. Bundan sonra hazırlanan bu yüzeyler 1 mg/mL immunoglobulin G çözeltisi içerisinde bekletilerek değişik zaman

aralıklarında yüzeylerin kalınlıklarındaki değişimler elipsometre ile belirlenmiştir.

5.4. Yüzeylerin Kimyasal ve Biyokimyasal Karakterizasyonu

5.4.1. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

APTS, HDA ve HDA-EDA bağlanmış Si(001) yüzeylerin kimyasal analizi KRATOS ES 300 marka XPS sistemi ile Mg K α uyarılması ($h\nu = 1245$ eV) kullanılarak 10^{-9} torr ultra yüksek vakumda yapılmıştır.

5.4.2. Elipsometre

Si(100) yüzeye bağlanan organik moleküllerin kalınlık artışı, değme açısı 74° , 76° ve 78° olacak şekilde değişken açılı Jobin-Yvon-Horiba marka spektroskopik Elipsometre ile belirlenmiştir. Ölçümler 1,5 eV–4,7 eV spektral aralıkta ve her adım 50 meV olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Sistemde ışık kaynağı olarak 75 W'luk ksenon ışık kaynağı kullanılmıştır. Protein adsorpsiyon çalışması ise 76° 'lik tek bir değme açısında incelenmiştir.

5.4.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

APTS, HDA VE HDA-EDA molekülleri ile hazırlanan yüzeylerin 3-boyutlu yüzey morfolojileri Omicron-VF STM-AFM sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler, non-kontakt moda frekans aralığı 995-1001 kHz olan silikon kristal yapısındaki iğne sensörler (neddele-sensor) kullanılarak vakum altında gerçekleştirilmiştir.

5.4.4. Su değme açısı ölçümleri

Değme açısı ölçümleri flaş kamera aksesuarlı Krüss DSA-100 marka otomatik ganiometre ile yapılmıştır. Çalışmada temiz, hidroksillenmiş, APTS, HDA ve HDA-EDA bağlanmış silikon yüzeyler üzerine 10 µL hacminde triplet saf su damlaları dikkatli bir şekilde oluşturulmuş ve hızlı bir şekilde fotoğrafları çekilerek program yardımı ile su değme açıları belirlenmiştir. Her bir yüzeyde üç ayrı damlacık kullanılarak bu damlaların değme açılarının ortalaması alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

5.4.5. Flüoresan mikroskobu

APTS ve HDA-EDA molekülleri ile hazırlanan ve biyotin ve streptavidin bağlanan yüzeylerin desenleri protein-A FITC molekülü kullanılarak Nikon Eclipse E600 marka flüoresan mikroskobu ile incelenmiştir. Sistemde ışık kaynağı olarak civa lamba kullanılmıştır. Ölçümler 100 büyütme ile FITC filtresi kullanılarak karanlıkta alınmıştır.

5.5. Teorik Yüzey Dizayını

Bu çalışmada, Yüzeyler üzerine kimyasal grupların bağlanmasının teorik olarak incelenmesi amacı ile Hohenberg, Kohn ve Sham'ın yoğunluk fonksiyonu teorisinin (DFT) kullanılması ile hazırlanmış pseudo potansiyellere ve düzlemsel dalga fonksiyonlarına dayanan bir *ab initio* DFT programı olan Viyana *ab initio* simulasyon paket programı (VASP) kullanılmıştır. Bu program, 100'den fazla alt programdan oluşan *self-consistent* (öz-uyumlu) alan teorisi ile elektronik yapı hesabı yapmaktadır. Bu bilgisayar program paketinin genel işlemleri şöyledir:

(1) $\phi_j(r)$ düzlem dalgaları ifade edecek şekilde açılır,

(2) Kohn-Sham potansiyeli (V_{KS}) için rastgele bir başlangıç seçim yapılır,

- (3) Schrödinger denklemi $\phi_j(r)$ ve ε_j için çözülür,
- (4) Yoğunluk ($\rho(r)$) çözülür,
- (5) V_{KS} yeniden oluşturulur,
- (6) Başlangıç V_{KS} ve yeni V_{KS} arasında oluşacak bir ilişki ile yeni V_{KS} oluşturulur,
- (7) Bu işlem tekrarlanır (Self-consistent field teory).

Literatürde bulunan birçok *ab initio* bilgisayar programı (CASTEP, EKSETER, VASP, ABINIT, PWSCF gibi) temelde bu işlemleri takip etmektedir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. 3-Aminopropiltrimetoksisilan ile Yüzey Dizaynı

Amino uç grulu kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar hidrofilik yüzey özelliklerinden dolayı diğer aktif malzemelere (hücre, doku, DNA, antijen, antibadi v.b.) kuvvetli bir şekilde bağlanma özelliğine sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı; enzim immobilizasyonu, DNA ve protein çiplerin hazırlanması, doku mühendisliği gibi biyoteknolojik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

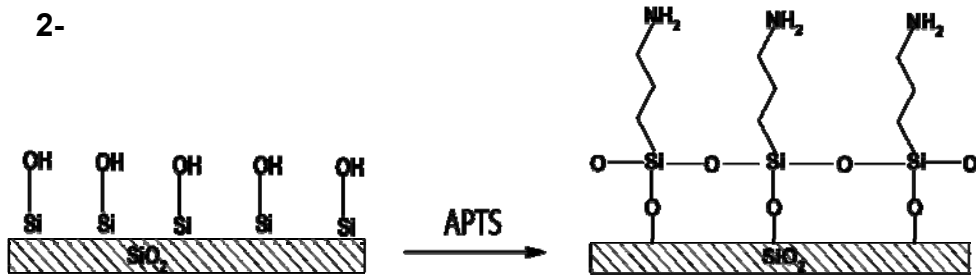
3-Aminopropiltrimetoksisilan (APTS) molekülü amino sonlanmış kendiliğinden düzenlenen tek tabakaların hazırlanmasında kullanılan moleküllerden biridir. APTS molekülü sahip olduğu metoksi grupları sayesinde yüzeylere kolay ve tersinmez bir şekilde bağlanabilirler. Literatürde APTS molekülü kullanılarak hazırlanmış yüzeyler ile ilgili olarak çok sayıda çalışma mevcuttur [13, 14, 77].

Bu çalışmada, Si(100) yüzeyler üzerinde APTS molekülü kullanılarak yeni bir biyolojik aktiviteye sahip yüzey hazırlanmıştır. APTS ile silikon yüzeyler üzerine oluşturulan tek tabakalar ile ilgili çalışmalar literatürde olmasına rağmen, APTS bağlanmış filmler üzerine biyotin ve streptavidin molekülleri kullanılarak gerçekleştirilen çok tabakalı molekül dizaynı bildiğimiz kadarı ile literatürde mevcut değildir. APTS, biyotin ve streptavidin ile dizayn edilen yeni yüzeyler, biyokimyasal malzemelere karşı yüksek derecede spesifite sergilemelerinden dolayı hastalıkların erken teşhisinde kullanılacak protein yada DNA çip çalışmaları için iyi birer yüzey oluşturacaklardır. Bu çalışmada, gerçekleştirilen yüzey tasarımları Şekil 6.1'de gösterilmiştir.

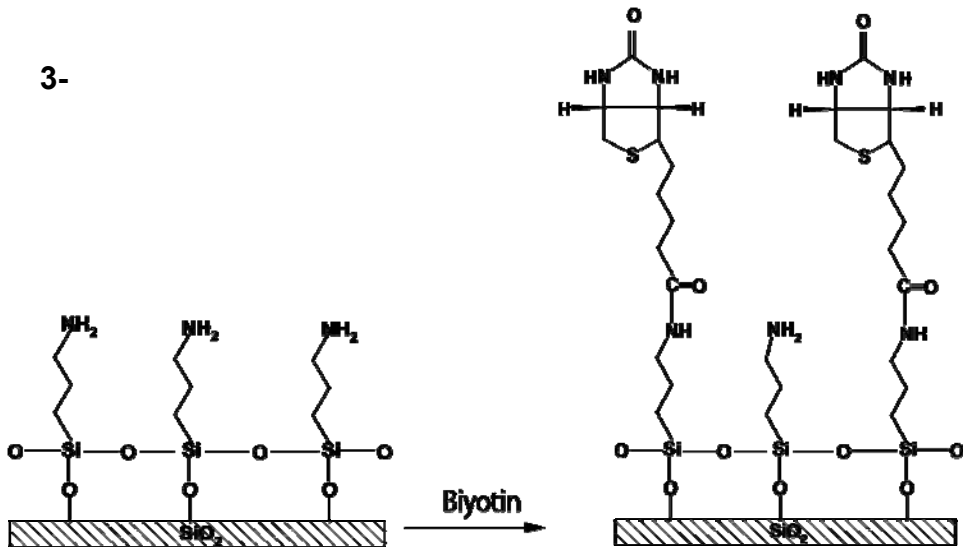
1-



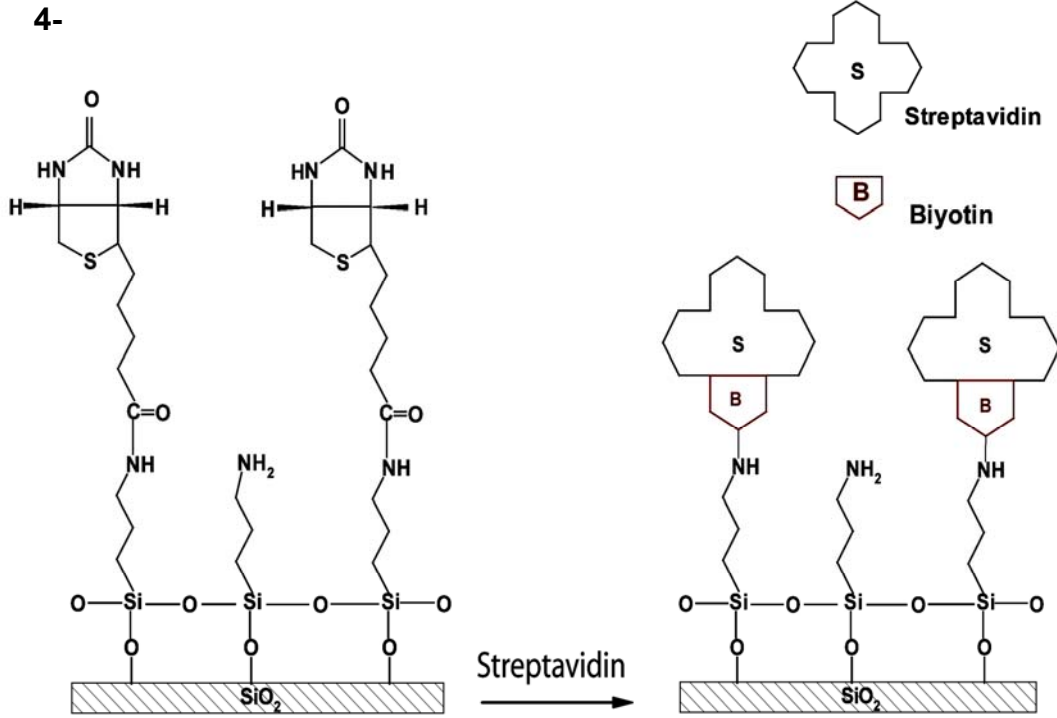
2-



3-



Şekil 6.1. APTS molekülleri ile $\text{Si}(100)$ yüzeyler üzerindeki gerçekleştirilen yüzey tasarımı



Şekil 6.1. (Devam) APTS molekülleri ile Si(100) yüzeyler üzerindeki gerçekleştirilen yüzey tasarımı.

6.2. APTS ile Dizayn Edilmiş Yüzeylerin Karakterizasyonu

6.2.1. Yüzeyin kimyasal bileşimi

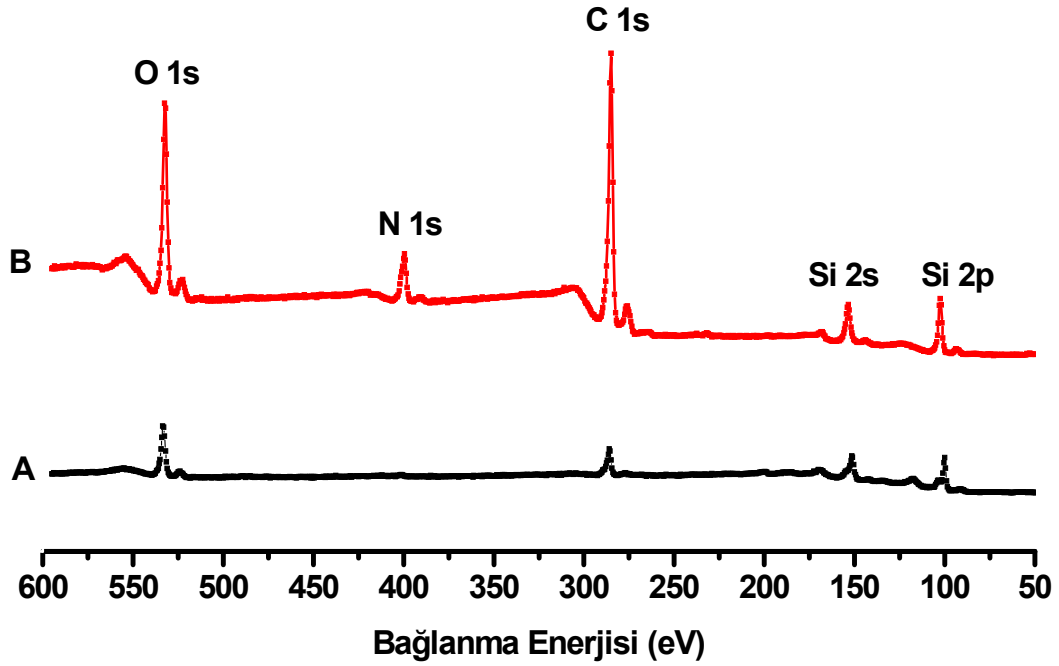
X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), kendiliğinden düzenlenen tekli ve çoklu tabakaların yüzey bileşimlerinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir tekniktir. Bağlanma enerjisi her bir elementin her bir elektronu için belli bir değere sahiptir ve bu nedenle o elementin belirlenmesinde yani nitel analizinde kullanılır. Ayrıca bağlanma enerjisinin değeri molekülde bulunan elementin bulunduğu kimyasal çevreye de bağlıdır. Böylece bağlanma enerjilerinin ölçümü ile molekülde bulunan belli bir element hakkında oldukça ayrıntılı bilgiler elde edilebilir. Atomun bulunduğu molekülde elektron yoğunluğunu etkileyen faktörlerin neden olduğu farklılıklar, elektronun ölçülen kinetik enerjisini değiştirir. $E_b = h\nu - E_k$ Eşitliğine göre aynı elementin aynı tür elektronu için gözlenen bu değişiklikler, elektronun farklı kimyasal

çevrelerde farklı bağlanma enerjilerine sahip olmasından kaynaklanır. Her bir elementin belli bir orbitalinden fırlatılan elektronu için ölçülen bağlanma enerjileri literatürde bulunmaktadır. 3-Aminopropiltrimetoksisilan (APTS) moleküllü kullanılarak hazırlanan yüzeylerin yapılarında bulunan Si 2p, C 1s, N 1s ve O 1s elektronlarına ait bağlanma enerjileri sırayla 103 eV, 285 eV, 400 eV ve 533 eV değerlerindedir [67].

APTS bağlı yüzeylerin XPS yöntemi kullanılarak Si, O, C ve N elementlerinin varlığı ve bağıl miktarları belirlenmiştir (Şekil 6.2, 6.3 ve Çizelge 6.1). APTS bağlı yüzeylerin C 1s ve N 1s fotoelektron spektrumlarında bağlanma enerjilerinde önemli bir değişim olmazken, yüzey bileşimine bağlı olarak pik alanlarında ve dolayısı ile bağıl miktarlarında bir değişim gözlenmiştir (Şekil 6.2.).

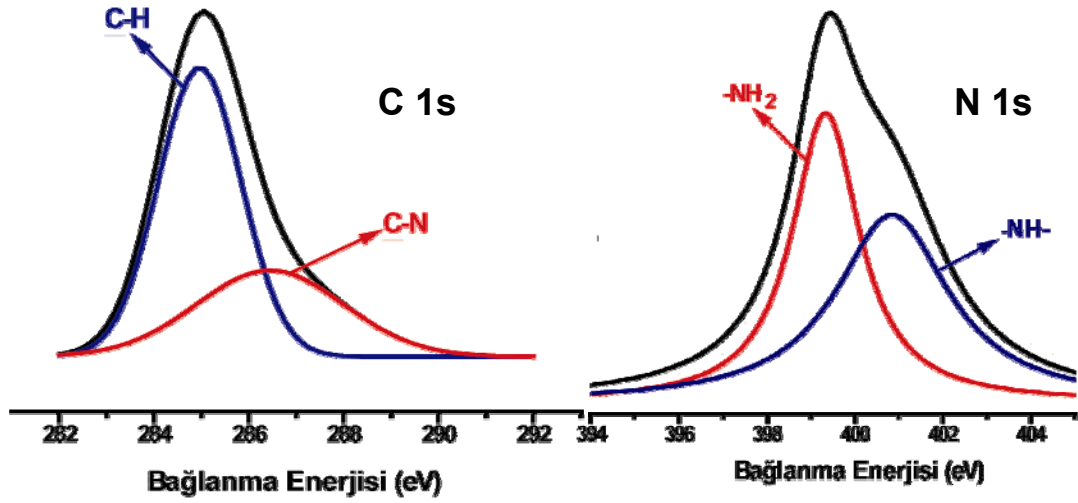
Şekil 6.2'de gözlenen temiz silikon yüzeylerdeki O 1s piki silikon yüzeylerinin ıslak aşındırılması sonucu oluşturulan oksit tabakadan gelmektedir. Çok düşük miktarda gözlenen C 1s piki ise XPS işlemlerinden önce atmosferden adsorplanan ya da ıslak aşındırma işlemlerinden kaynaklanan organik kirliliklerden dolayı olabilir.

Literatürde temiz silikon yüzeylerin ıslak aşındırılması ile organik kirlenmelerin oluşabileceği çeşitli araştırmacılar tarafından belirtilmektedir [9, 14]. Şekil 6.3'de APTS bağlanmış yüzeylerin yüksek çözünürlüklü C 1s ve N 1s spektrumları verilmiştir. APTS molekülünde farklı elektronik çevresi olan iki ayrı C atomu için aralarında yaklaşık 1,5 eV'luk bağlanma enerjisi farkı bulunan 0,66; 0,34 bağıl oranlarında iki ayrı pik gözlenmiştir.



Şekil 6.2. (A) Hidroksillenmiş ve (B) APTS bağlanmış silikon yüzeylerin XPS spektrumları.

Bunlara ilaveten APTS molekülünde farklı elektronik çevresi olan iki ayrı N atomu olduğundan, bunlardan 1s elektronu koparmak için farklı miktarda enerji kullanılmıştır. Bu azot atomları APTS molekülünün yapısında bulunan serbest amino grupları ($-NH_2$) ve çözelti ortamında bulunan ve diğer APTS molekülleri ile hidrojen bağı yapan azot atomlarıdır. Bu nedenle N 1s fotoelektron spektrumunda aralarında yaklaşık 2,0 eV'luk bağlanma enerjisi farkı bulunan 0,52; 0,48 bağıl oranlarında iki ayrı pik gözlenmiştir.



Şekil. 6.3. APTS bağlanmış yüzeyler için yüksek çözünürlüklü C 1s ve N 1s XPS spektrumları.

Çizelge 6.1. Hazırlanılan yüzeylerin XPS yöntemiyle belirlenen yüzey bileşimi ve bağlanma enerjileri.

Hazırlanılan yüzey	C 1s				N 1s	
	<u>-C-H-</u>	<u>-C-O-</u>	<u>C=O</u>	<u>-C-N-</u>	<u>-NH₂</u>	<u>-NH-</u>
APTS	284,9 eV (0,66)	-	-	286,5 eV (0,34)	399,3 eV (0,52)	400,8 eV (0,48)

Literatürde, Hozumi ve çalışma arkadaşlarınca gerçekleştirilen bir çalışmada; APTS moleküllerinin silikon yüzeyler üzerinde oluşturdukları filmler incelenmiştir [78]. Bu çalışmada elde ettikleri filmlerin yüksek çözünürlükteki N 1s XPS spektrumlarında 399,6 eV (-NH-) ve 400,9 eV'da (-NH₂) iki ayrı azot atomunun varlığını belirlemişlerdir. Bu iki azot atomunun bağıl oranlarını ise sırası ile 0,49 ve 0,51 olarak bulmuşlardır. Allen ve çalışma arkadaşlarınca yapılan bir diğer çalışmada ise, APTS molekülünün silisyum yüzeylerde makro, mikro ve nano boyutlarda oluşturdukları filmler

incelenmiştir [13]. Çalışmalarında APTS molekülüne ait 399,6 eV ($-\underline{N}H_2$) ve 401,3 eV'da ($-\underline{N}H_3^+$) iki ayrı N 1s XPS piki gözlemişlerdir. Zang ve çalışma arkadaşlarınınca gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise, silikon yüzeylere APTS bağlanarak elde edilen amino uç gruplu filmlerin immobilizasyon kapasiteleri incelenmiştir [77]. Bu çalışmada, APTS için, C 1s XPS spektrumunda 284,6 eV ($-\underline{C}-H$) ve 286,2 eV'da ($-\underline{C}-N-$) iki ayrı kimyasal çevreye sahip iki ayrı karbon piki gözlemişlerdir. Aynı çalışmada, N 1s XPS spektrumunda ise 398,7 eV ($-\underline{N}H_2$) ve 400,7 eV'da ($-\underline{N}H-$) iki ayrı azot piki belirlemişlerdir. Literatürde APTS molekülünün yüzeyler üzerinde oluşturduğu tekli ve çoklu tabakaların kalınlığının ve düzenlenmesinin çeşitli etkenlere bağlı olduğu rapor edilmiştir [9, 77]. APTS molekülü ile yüzeyler üzerinde oluşturulacak tabakaların formasyonunda; derişim, sıcaklık ve bekletme süresi gibi faktörler oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Zang ve çalışma arkadaşlarınınca APTS molekülünün düzenlenmeleri üzerine bekletilme süresinin etkisinin incelediği çalışmalarında, ilk 5–6 saat'te APTS molekülünün yüzeyler üzerinde tek bir tabaka olarak düzenlendiklerini, bekletilme süresi artığında ise APTS molekülünün $-NH_2$ uç grupları ile diğer APTS moleküllerinin hidrogen bağı etkileşimi ile tekrar düzenlenmeye girdiklerini ve çoklu tabakalar oluşturduklarını belirlemişlerdir [77]. Yuan ve çalışma arkadaşlarınınca yapılan bir diğer çalışmada ise, APTS molekülün çinko yüzeyler üzerinde oluşturdukları filmlerin 25°C'da, %1 (v/v)'lik çözelti derişiminde tek bir tabaka olarak düzenlendiklerini, çözelti derişiminin artması durumunda ise çoklu tabakalar şeklinde düzenlenmelerin oluştuğunu gözlemişlerdir [9].

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi sonuçları göz önüne alındığında, APTS molekülü için elde edilen C 1s ve N 1s XPS spektrumları yüzeye tek tabaka yerine çoklu tabaka oluşturarak bağlandıklarını göstermiştir.

6.2.2. Yüzey kalınlığı

Elipsometre, bir yüzeyden polarize bir ışığın yansımaya bağlı olarak ışığın polarizasyonundaki değişimi ölçen bir tekniktir [79]. Kırılma indisi, adsorpsiyon katsayısı ve ince bir filimin kalınlığı uygun bir modelin parametrize edilmesi ile belirlenebilir. Hidroksillenmiş yüzey ve kendiliğinden düzenlenen tabakaların analizinde silikon substrat/üst tabaka/hava içeren üç fazlı bir model düşünülmüş ve ölçümler bu model üzerinden gerçekleştirilmiştir. Dizayn edilen yüzeylerin geçirgen olduğu kabul edilmiştir. Çünkü literatürde karbon zincirleri içeren organik tabakaların genellikle bu davranışta olduğu belirtilmektedir [80]. Ayrıca, çok ince organik filmler için (<10 nm), kalınlık ile kırılma indisi çok yakından ilişkilidir. Bu nedenle, dizayn edilmiş yüzeyler üzerindeki tabakaların kalınlığı kırılma indisine bağlı olarak belirlenebilir [79]. Çalışmalarımızda, bu yaklaşımları kullanarak üst tabakaların dielektrik fonksiyonu olarak silikon yüzeyin dielektrik fonksiyonunu kullanılmıştır [81, 82]. Silikon yüzeylerin kırılma indisi olarak literatürde verilen değer olan 1,46 alınmıştır [83]. Model parametreler aşağıdaki eşitliğin minimizasyonu ile belirlenmiştir.

$$\chi^2 = \frac{1}{2N - M - 1} \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{I_{s,j}^{\text{exp}} - I_{s,j}^{\text{calc}}}{\sigma_{I_s,j}} \right)^2 + \left(\frac{I_{c,j}^{\text{exp}} - I_{c,j}^{\text{calc}}}{\sigma_{I_c,j}} \right)^2 \right] \quad (6.1)$$

Bu eşitlikteki; $I_{s,j}^{\text{exp}}$, $I_{c,j}^{\text{exp}}$ ve $I_{s,j}^{\text{calc}}$, $I_{c,j}^{\text{calc}}$ sırasıyla, j enerjisinde hesaplanan deneysel ve teorik değerlerdir. Ayrıca, N veri noktalarının toplam sayısını, M ise fit edilen parametrelerin sayısını belirtmektedir. $\sigma_{I_s,j}$ (~ 0.01) ve $\sigma_{I_c,j}$ (~ 0.01); I_s ve I_c 'nin deneysel değerlerine bağlı olan deneysel hatalardır.

Etkin dielektrik fonksiyonu üç farklı geliş açısına bağlı olarak Şekil 6.4'de verilmiştir. Deneysel ve fit edilen sonuçlar arasındaki uyum oldukça iyidir ($\chi < 1$). Etkin dielektrik fonksiyonu ($\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon_1 \rangle - i \langle \epsilon_2 \rangle$), silikon yüzeyin ve üst tabakaların verdiği dielektrik cevabı gibi düşünülebilir. Gerçek ϵ değeri iki

fazlı model ile örneğin dielektrik fonksiyonuna bağlıdır [79]. $\langle \varepsilon_2 \rangle$ Pik değeri yaklaşık olarak 3,4 eV (E_1) ve 4,3 eV (E_2) civarındadır ve bu değer silikonun bağlar arası geçişine bağlıdır. Bu geçişler yüzey özelliklerine duyarlıdır. Her ne kadar, $\langle \varepsilon_2 \rangle$ değerleri E_1 'de dizayn edilen yüzeyler için çok fazla farklılık göstermese de, $\langle \varepsilon_2 \rangle$ değerleri E_2 'de bütün dizayn edilen yüzeyler için azalmıştır. Bu davranış bir SiO_2 ince filmiyle kaplanmış silikon yüzeyinin davranışı ile çok benzerdir [79].

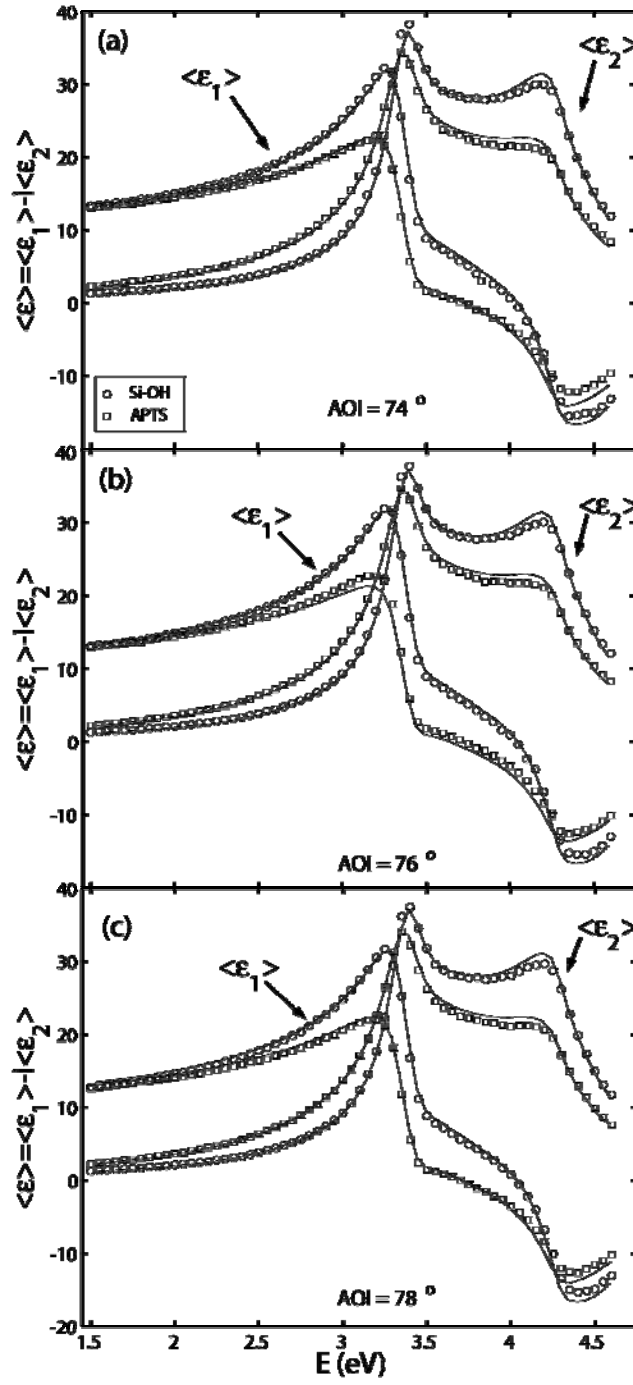
Ψ ve Δ değerleri APTS molekülü ile dizayn edilmiş yüzey için şekil 6.5 (a)'da geliş açısına bağlı olarak verilmiştir. Şekilde de görülebileceği gibi, 70° ile 80° arasındaki geliş açılarında Δ 'da keskin bir değişim olmuştur. Aynı açı aralığında Ψ ise bir minimuma ulaşmıştır. Bu nedenle, deneysel verilerden alınacak en çok bilgi bu geliş açısı aralığında tespit edilebilecektir. Diğer ölçümlerde bu açı aralığı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dizayn edilen yüzeylerin belirlenen etkin kalınlıkları şekil 6.5 (b)'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, hidrosillenmiş ve APTS kullanılarak hazırlanan yüzeylerin kalınlıkları sırasıyla 3,3 ve 6,3 nm olarak tespit edilmiştir. Elde edilen her bir kalınlık yüzeyler üzerinde 3 ayrı bölgeden yapılan ölçümlerinin ortalaması olarak verilmiştir.

Hidrosillenmiş yüzey üzerindeki üst tabaka doğal oksitten ve havadan kaynaklanan kirlenmelerden dolayı olabilir. Ayrıca çıkan yüksek değerler, yüzey modelinde yer almayan pürüzlülükten de kaynaklanabilir. Bu nedenle elde edilen bu kalınlıklar etkin kalınlık olarak düşünülmemelidir. Kesin kalınlık değildir.

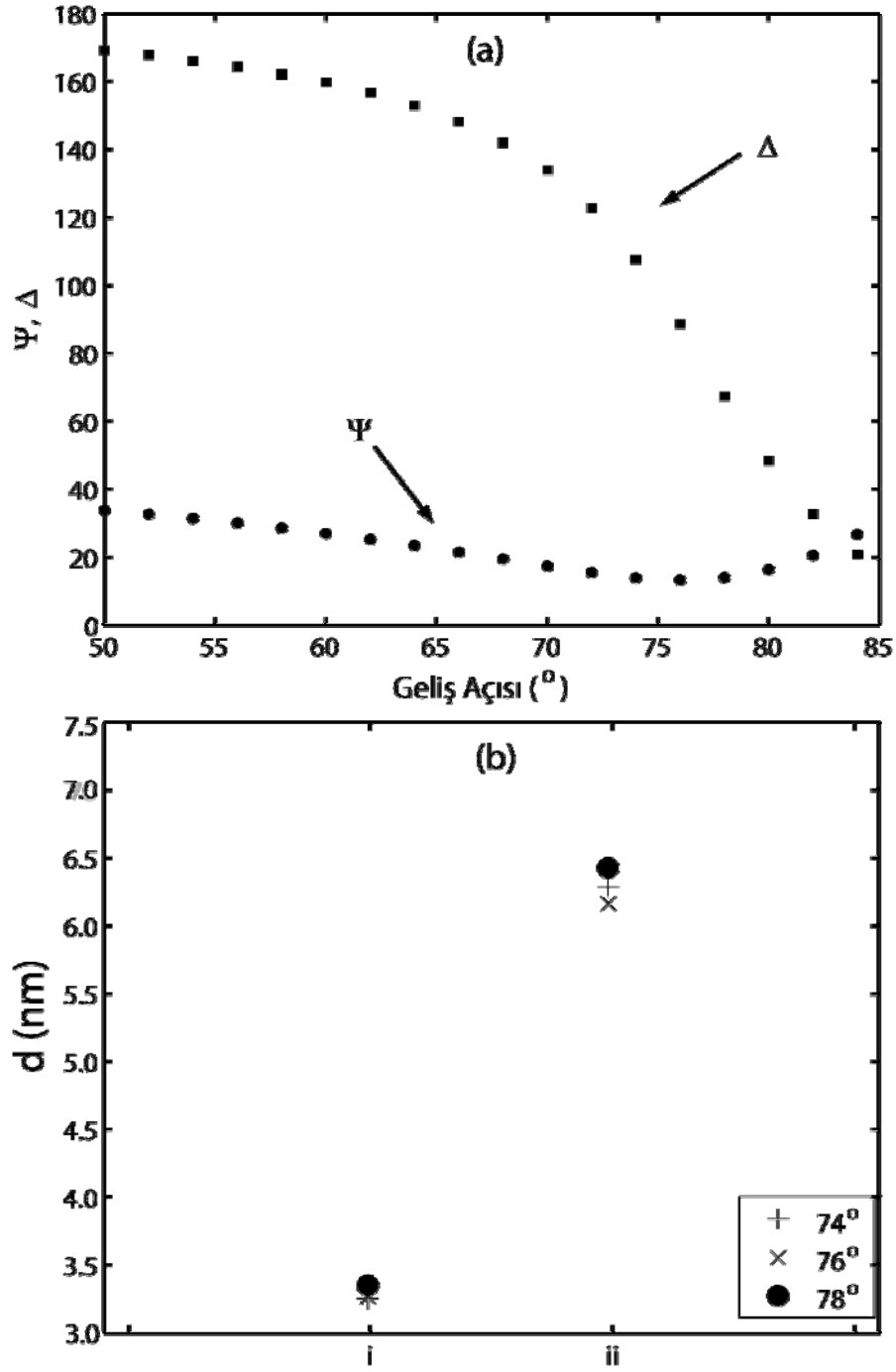
APTS molekülü için hesaplanan teoriksel moleküler uzunluk yaklaşık 1,2 nm'dir. Elipsometrik sonuçlardan elde edilen silikon yüzeyler üzerindeki APTS filminin kalınlığı ise 6,3 nm'dir. Literatürde APTS molekülü kullanılarak hazırlanan yüzeylerin kalınlıkları ile ilgili olarak farklı değerler bulunmaktadır. Denise ve çalışma arkadaşlarınınca gerçekleştirilen bir çalışmada silikon

yüzeyler üzerine amino uç gruplu filmler hazırlanmıştır. Bu çalışmada, hazırlanan hidroksil sonlanmış yüzeyler % 1'lik APTS çözeltisinde 4 dakika 60°C'da bekletilmiştir. Elde edilen APTS filmlerinin kalınlıklarını yaklaşık olarak 0,9 nm olarak bulunmuştur [84]. Tsukruk ve Bliznyuk tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise, 1 dakika bekletilme süresi sonucunda APTS kaplanmış silikon yüzeyinin kalınlığını 0,5 nm olarak belirlenmiştir [85]. Haller tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise %5'lik APTS çözeltisi ile 16 saat bekletilme süresi sonucunda silikon yüzeyler üzerinde oluşan filmlerin kalınlıkları 2,1 nm olarak belirlenmiştir [86].

Bu sonuçlara göre APTS molekülünün yüzeyler üzerinde tekli tabaka oluşturacak şekilde değil çoklu tabaka oluşturacak şekilde düzenlenmiş olduğu söylenebilir. APTS molekülün yüzeyler üzerinde oluşturacağı filmin kalınlığını etkileyen çeşitli etkenler vardır. Bunlardan en önemlisi bekletilme süresidir. Literatürde çeşitli araştırmacılar tarafından ilk beş saat içinde organosilan moleküllerinin tek bir tabaka oluşturacak şekilde silikon yüzeyler üzerinde düzenlenmeye girdikleri, bekletilme süresi arttırıldığında ise çoklu tabakalar şeklinde düzenlenebilecekleri belirtilmiştir [77, 78].



Şekil 6.4. Geliş açısına bağlı olarak APTS bağlanmış Si(001) yüzeylerin etkin dielektrik fonksiyonlarının değişimi.



Şekil 6.5. (a) Ψ ve Δ 'nın geliş açısına bağlı olarak değişimi, (b) Hidroksillenmiş ve APTS bağlanmış Si(001) yüzeylerin geliş açısına bağlı olarak kalınlıkları (i: Hidroksillenmiş, ii: APTS bağlanmış Si(001) yüzey).

6.2.3. Yüzey morfolojisi

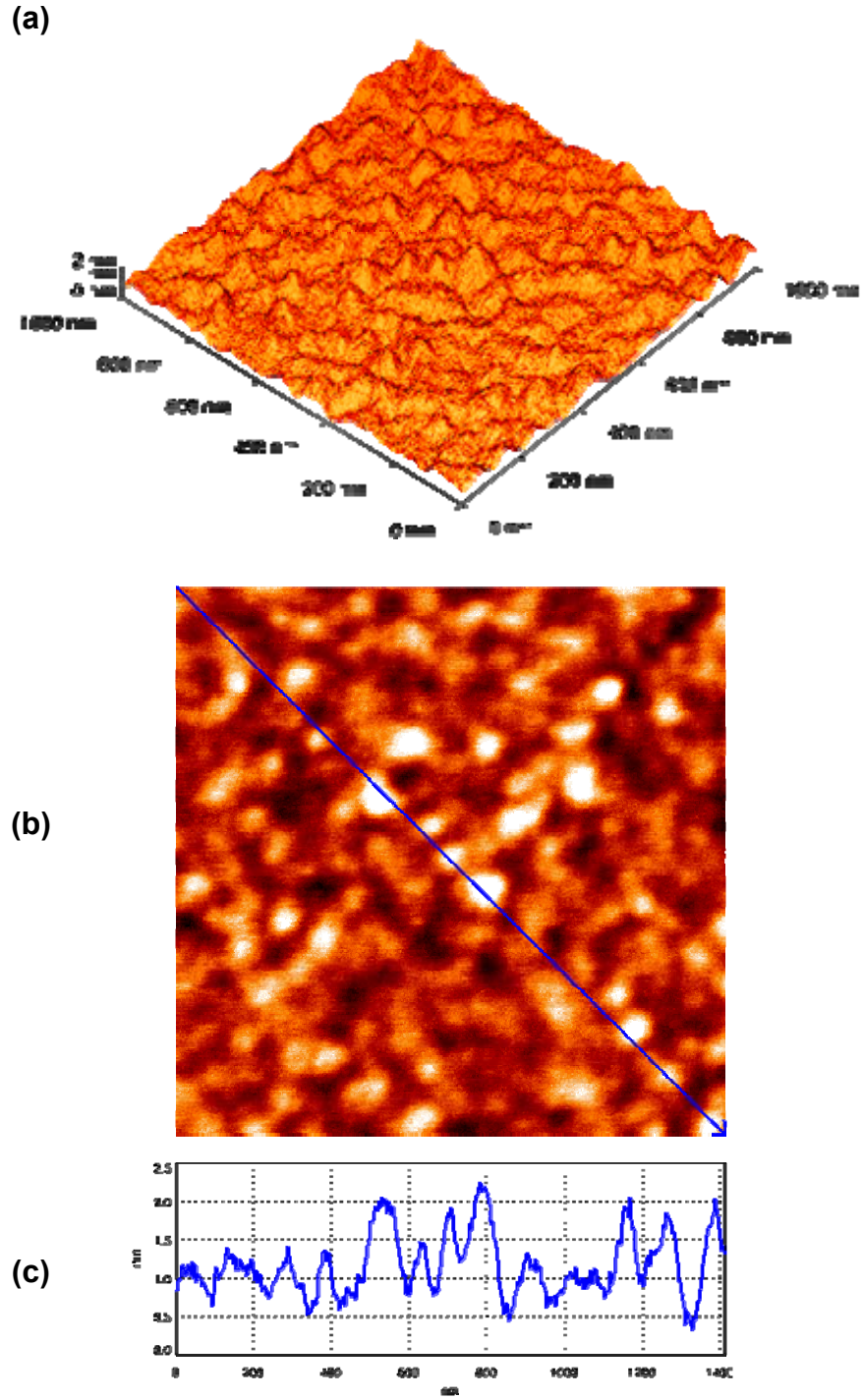
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), kendiliğinden düzenlenen tekli ve çoklu tabakaların nanoskobik yüzey morfolojilerinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir tekniktir. Bu teknikte kuvvete karşı duyarlı bir denge çubuğu tüm numune yüzeyini raster (ızgara) düzeninde tarar. Denge çubuğu ile numune arasında oluşan kuvvet, denge çubuğunda küçük oynamalara neden olur. Tarama sırasında uçta oluşan kuvvet, ucun aşağı ve yukarı hareketi ile sabit tutulur ve bu topografik bilgi sağlar. APTS molekülleri ile hazırlanan yüzeylerin 3-boyutlu yüzey morfolojilerinin belirlenmesinde non-kontakt modda frekans aralığı 995–1001 kHz olan silikon kristal yapısındaki iğne sensorlar (needle-sensor) kullanılmıştır.

Hazırlanan filmlerin AFM kullanılarak elde edilen 3-boyutlu (a) ve 2-boyutlu (b) yüzey morfolojileri ve yükseklik dağılım grafikleri (c) sırasıyla hidrosillenmiş ve APTS molekülleri bağlanmış silikon yüzeyler için Şekil 6.6 ve Şekil 6.7’de gösterilmiştir. Silikon yüzeyler üzerine APTS molekülleri kullanılarak hazırlanan filmlerin 3-boyutlu ve 2-boyutlu yüzey morfolojilerinin hidrosillenmiş silikon yüzeylere göre oldukça değiştiği belirlenmiştir. Hidrosillenmiş yüzeylerin yüzey pürüzlülüğü (Root Mean Square [RMS]) değerleri 0,323 nm olarak ölçülmüştür. APTS bağlanmış silikon yüzeylerin RMS değeri ise 1000x1000 nm² genişliğindeki alanda 2,672 nm olarak tespit edilmiştir. APTS molekülü için elde edilen 2 boyutlu yüzey morfolojisinde (Şekil 6.7 (b)) açık renkli bölgeler yüzeyler üzerinde oluşan tepecikleri ifade etmektedir. Şekil 6.7 (a) ve (b) incelendiğinde APTS molekülü ile yapılan dizaynlar sonucu yüzeyler üzerindeki belli bölgelerde çeşitli büyüklükte adacıklar oluştuğu görülmüştür. APTS molekülünün düzenlenme ortamında eğer su molekülleri varsa APTS moleküllerin metoksi uç grupları hızla reaksiyona girerek APTS oligomerlerini oluştururlar. Oluşan oligomerler yüzeyler üzerine öncelikle fiziksel olarak ve yığın halinde bağlanırlar. Bu işlemi takiben yüzeylerde bulunan hidroksil grupları ile oligomer molekülleri arasında kimyasal bağlanma gerçekleşir. Bu tür bağlanma mekanizmasında

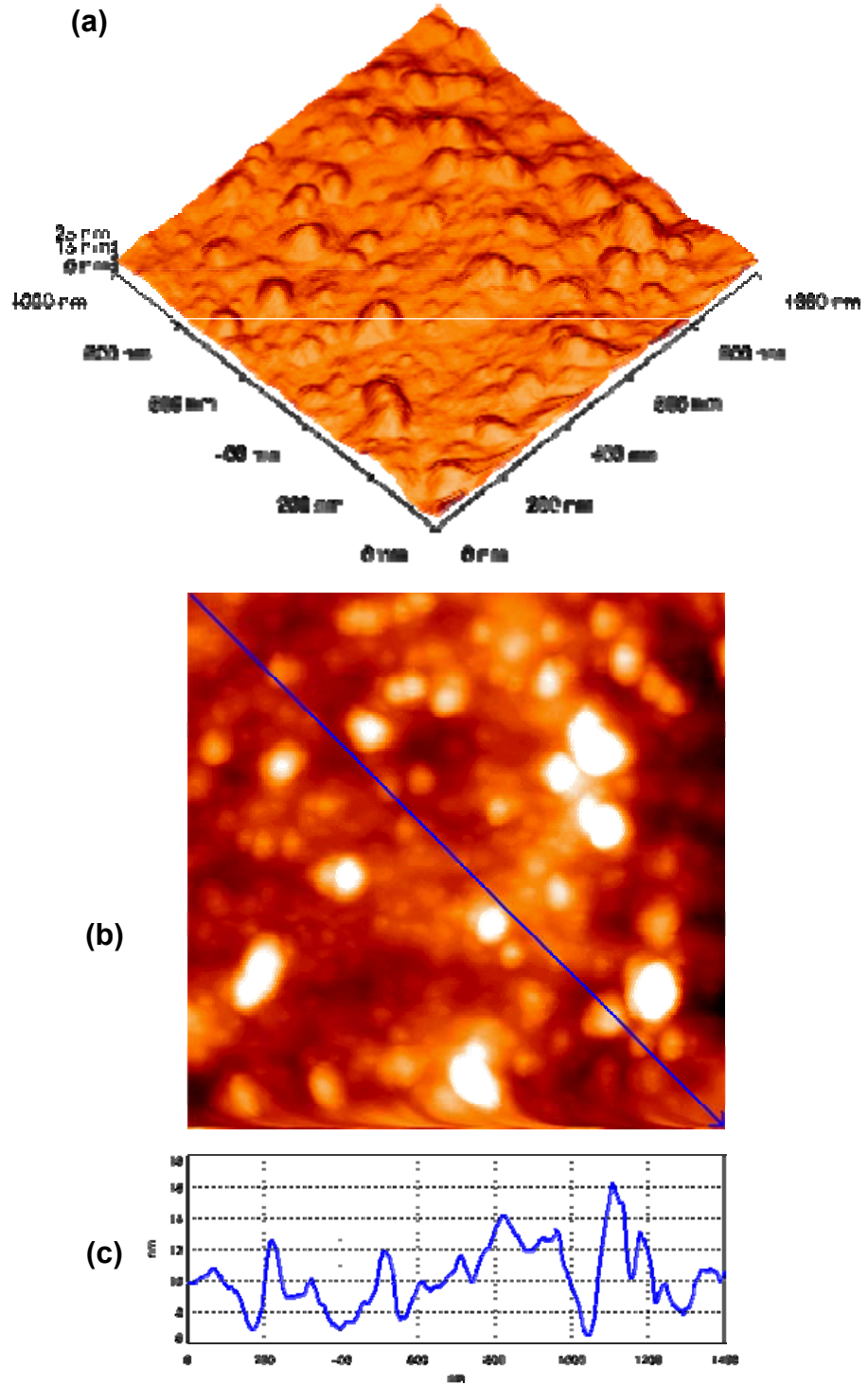
formasyon düzenli olmaz. Genellikle adacıklar halinde moleküllerin yüzeylere bağlandığı gözlenir [11, 16, 30]. Şekil 6.7 (a) ve (b)'de APTS moleküllerinin yüzeyler üzerinde düzenli bir oluşum göstermedikleri ve yüzeyler üzerinde kümelenerek adacıklar oluştuğu belirlenmiştir.

Wang ve çalışma arkadaşlarınınca gerçekleştirilen bir çalışmada, APTS moleküllerinin silikon yüzeyler üzerindeki tekli ve çoklu tabakalarının *in-vitro* ortamdaki kararlılığı incelenmiştir [87]. Silikon yüzeyler üzerinde APTS molekülleri ile hazırladıkları filmlerde, moleküllerin tek tabaka olarak düzenlenmelerinde RMS değeri 0,242 nm olarak bulunmuştur. Yine aynı çalışmada APTS molekülün çok tabakalı düzenlenmesinde ise RMS değerini 1,23 nm olarak gözlenmiştir. Satyanarayana ve çalışma arkadaşlarınınca yapılan bir diğer çalışmada ise, silikon yüzeyler üzerine APTS molekülleri ile hazırlanan filmlerin sürtünme özelliklerini incelemişlerdir [14]. Çalışmalarında, APTS molekülü bağlanmış yüzeyler için RMS değerini 1,7 nm olarak tespit etmişlerdir. Cant ve çalışma arkadaşlarınınca gerçekleştirilen, APTS molekülleri kullanılarak hazırlanan çoklu tabakaların düzenlenmelerinin incelendiği bir diğer çalışmada ise, APTS moleküllerinin çok tabakalı düzenlenmesinde RMS değeri 2,0 nm olarak belirlenmiştir [88]. Bu sonuçlara göre APTS molekülünün silikon yüzeyler üzerinde çok tabakalı bir düzenlenme gerçekleştirdiği ve bu nedenle yüksek RMS değerine sahip olduğu söylenebilir.

Hidroksillenmiş silikon yüzeyler için büyük RMS değeri (0,323 nm) bulunmuştur. RMS değeri yüzeyler üzerindeki çukur ve tepeciklere göre hesaplanan ortalama bir değerdir. Yüzeylerin ıslak aşındırma işleminde HF, H₂SO₄ gibi etkinliği yüksek kimyasal maddeler kullanılmıştır. Islak aşındırma işlemi sırasında yüzeylerde kısmen çukurcuklar oluşmuş olabilir. Ayrıca AFM işlemleri sırasında yüzeylerde atmosferden kaynaklanan organik kirlenmelerden dolayı da çeşitli büyüklüklerde tepecikler oluşmuş olabilir. Bu nedenlerden dolayı hidroksillenmiş yüzeylerin RMS değerleri yüksek çıkmış olabilir [14, 87].



Şekil 6.6. Hidroksillenmiş Si(001) yüzeyler için (a) üç boyutlu, (b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.



Şekil 6.7. APTS bağlanmış Si(001) yüzeyler için (a) üç boyutlu, (b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.

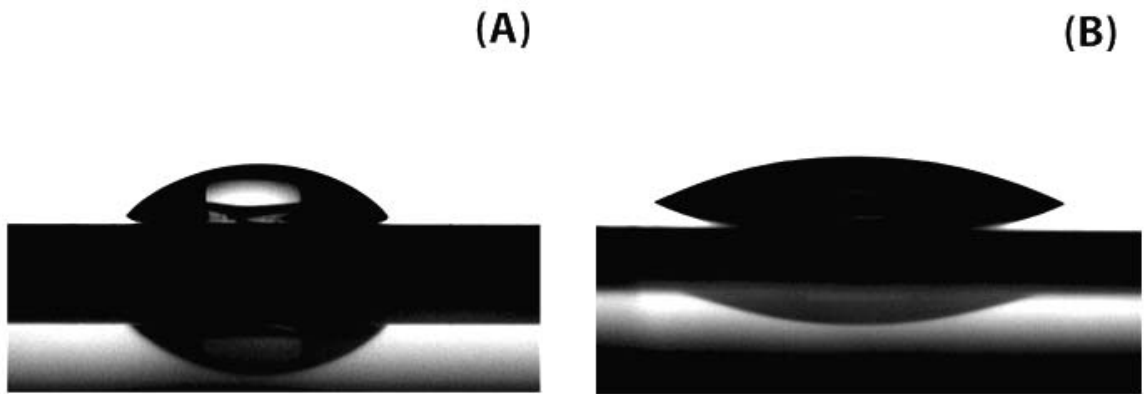
6.2.4. Yüzey İslanabilirliği

Yüzeyler üzerinde oluşturulan kendiliğinden düzenlenen tekli ve çoklu tabakaların hidrofobik-hidrofilik özelliklerinin belirlenmesi birçok endüstriyel uygulamada büyük önem taşımaktadır. Kendiliğinden düzenlenme işlemi kullanılarak yüzeylerin ıslanabilirlik özellikleri kolaylıkla kontrol edilebilir. Bu çalışmada, su değme açısı ölçümleri her bir yüzeyin üç farklı bölgesinden alınan ölçümlerin ortalaması olarak gösterilmiştir. Temizlenmiş, hidroksillenmiş silikon yüzeyler ile APTS molekülleri bağlanmış yüzeylerin su değme açısı sonuçları ve oluşan damlacıklarının görüntüleri Çizelge 6.2 ve Şekil 6.8'de verilmiştir. Temizlenmiş ve hidroksillenmiş silikon yüzeylerin değme açıları sırası ile $71,9^\circ$ ve $0,3^\circ$ olarak belirlenmiştir. APTS bağlanmış yüzeylerin değme açısı ise $56,8^\circ$ olarak gözlenmiştir. Hidroksillenmiş yüzeylerin değme açısı sıfıra oldukça yakındır. Bunun durum substratların asitler ile muamele edilmesinden sonra yüzeylerinde herhangi bir atmosferik kontaminasyonun kalmaması ve yüzeylerde oluşturulan zengin hidroksil grupları sebebi ile olabilir. Temizlenmiş yüzeylerde ise herhangi bir asidik temizleme işlemi uygulanmadığından dolayı atmosferden kaynaklanan organik ve inorganik kirlenmeler yüzeylerin su değme açısı değerlerinde artmaya sebep olmuşlardır. Asidik temizleme işlemi ile hazırlanılan hidroksillenmiş yüzeyler hazırlandıktan sonra atmosferde bekletildiklerinde zamanla (0–100 dak) değme açısı değerlerinin arttığı (0° – 44°) ve yüzeylerin hidrofobik özelliğe kaydığı belirlenmiştir. Literatürde asit ile muamele sonucunda elde edilen hidroksillenmiş yüzeylerin su değme açısı değerleri farklılık göstermektedir. Toworfe ve çalışma arkadaşlarınca gerçekleştirilen bir çalışmada hidroksillenmiş silikon yüzeylerin su ile ölçülen değme açısı 0° olarak belirlenmiştir [88]. Satyanarayana ve Sinha ise su ile ölçülen değme açısını aynı yüzeyler için 27° olarak gözlemlemişlerdir [14]. Genel olarak hidroksillenmiş bir silikon yüzeyin su ile ölçülen değme açısı yüzeyin hidrofilik karakterinden dolayı 15 – 20° 'den az olmalıdır [89].

APTS molekülü bağlanmış yüzeylerin su ile ölçülen değme açısı değerleri yüzeyin kimyasal yapısından ve pürüzlülüğünden oldukça fazla etkilenmektedir. Yüzeyin kimyasal yapısı ve pürüzlülüğü bekletme süresi, sıcaklık ve çözelti derişimi gibi etkenlerden etkilenmekte ve ölçülen su değme açısının yüksek ya da düşük çıkmasına sebep olmaktadır. Literatürde, % 1'lik APTS çözeltisi içinde 5 saat bekletilmiş silikon yüzeylerin su ile ölçülen değme açısı 50° olarak belirlenmiştir [14]. Bir diğer çalışmada, %5'lik APTS çözeltisi kullanılarak hazırlanan filmlerin su değme açısı değeri ise 42° olarak belirlenmiştir. APTS bağlanmış yüzeylerin su değme açısı değerleri genel olarak 42 ile 68° arasında değişmektedir [84].

Çizelge 6.2. Temiz (A), Hidroksillenmiş (B) ve APTS (C) bağlanmış silikon yüzeyler için elde edilen su değme açısı değerleri.

Su Değme Açısı ($^\circ$)	SiO ₂	Si-OH	APTS
Sağ	$73,6 \pm 2,2$	$0,2 \pm 1,1$	$57,5 \pm 2,2$
Sol	$70,2 \pm 1,8$	$0,5 \pm 0,7$	$56,0 \pm 1,3$



Şekil 6.8. Temiz (A) ve APTS (B) bağlanmış silikon yüzeylerin su değme açısı görüntüleri.

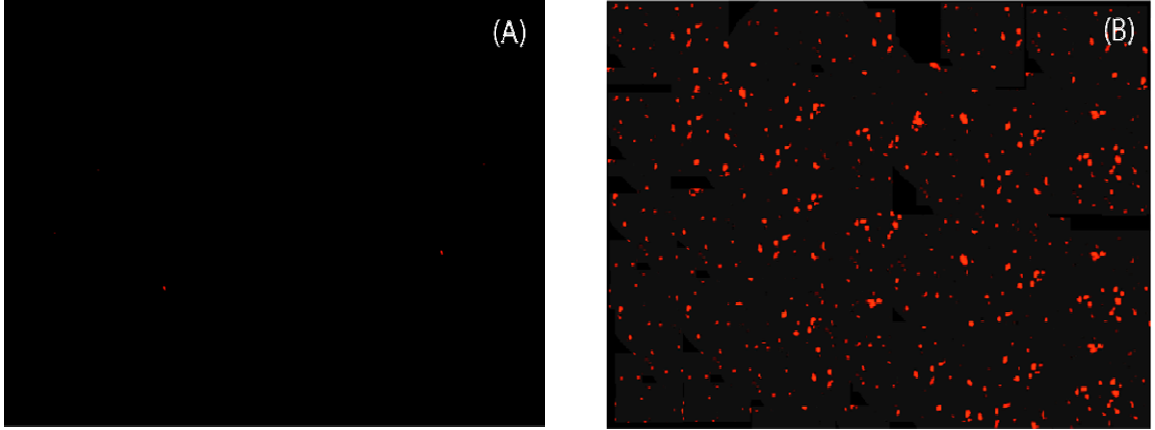
6.2.5. Yüzey deseni

Flüoresans Mikroskopisi yüzeylerin desenlerinin belirlenmesinde kullanılan basit bir tekniktir. Bu amaç ile hidrosillenmiş silikon yüzeyler üzerine öncelikle APTS molekülleri bağlanmıştır. Bu aşamadan sonra sıra ile APTS kaplanmış filmler üzerine biyotin ve streptavidin molekülleri bağlanmıştır. Biyotin ve streptavidin molekülleri oldukça özel moleküllerdir. Biyotin bir vitamindir. Streptavidin ise yumurta akında bulunan bir tür proteindir. Bu iki molekülün birbirleri etkileşimleri oldukça önemli ve spesifiktir. Streptavidin molekülün yapısında biyotin moleküllerinin bağlanması için 4 özel bölge mevcuttur. Bu özel etkileşim kullanılarak yüzeyler üzerinde akıllı biyolojik aktiviteye sahip tasarımlar yapılabilir. Biyotin ve streptavidin molekülleri bağlanmış APTS filmlerinin formasyonları protein-A FITC (Flüoresan İzotiyosiyanat) molekülü kullanılarak Flüoresans Mikroskopu ile incelenmiştir. Hidrosillenmiş ve APTS molekülleri ile hazırlanmış yüzeyler üzerine protein-A FITC molekülünün bağlanmasına göre 100 büyütme ile alınmış Flüoresans görüntüleri Şekil 6.9'da gösterilmiştir.

Hidrosillenmiş yüzey üzerine protein bağlanması incelendiğinde (Şekil 6.9 (A)) hemen hemen hiçbir Flüoresans sinyali belirlenememiştir. Bunun nedeni hidrosillenmiş silikon yüzeyler üzerine protein moleküllerinin bağlanması için gerekli aktif moleküllerin yüzeyde bulunmaması olabilir. Aksine Şekil 6.9 (B)'de streptavidin ve biyotin yardımı ile dizayn edilmiş APTS'li yüzeyler üzerinde kuvvetli Flüoresans sinyalleri gözlenmiştir. Bunun nedeni, yüzeylerde bulunan streptavidinin protein-A ile çok noktalı moleküler etkileşmelerinden dolayı yüzeylere daha kolay ve daha kuvvetli bir şekilde bağlanmış olması şeklinde yorumlanabilir.

Bunlara ilaveten, APTS molekülleri ile hazırlanmış filmlerde herhangi bir düzenli formasyon belirlenememiştir. Kendiliğinden düzenlenme olgusun doğasında moleküllerin en kararlı yapıyı oluşturacak şekilde yüzeyler

üzerinde düzenlenmesi vardır. Bu sebeple her hangi bir düzenli desen belirlenememiştir.



Şekil 6.9. Dizayn edilmiş yüzeyler üzerine proteinlerin bağlanması ile elde edilmiş Flüoresans Mikroskopisi görüntüleri (x100). (A) Hidroksillenmiş, (B) APTS bağlanmış Si(001) yüzeyler.

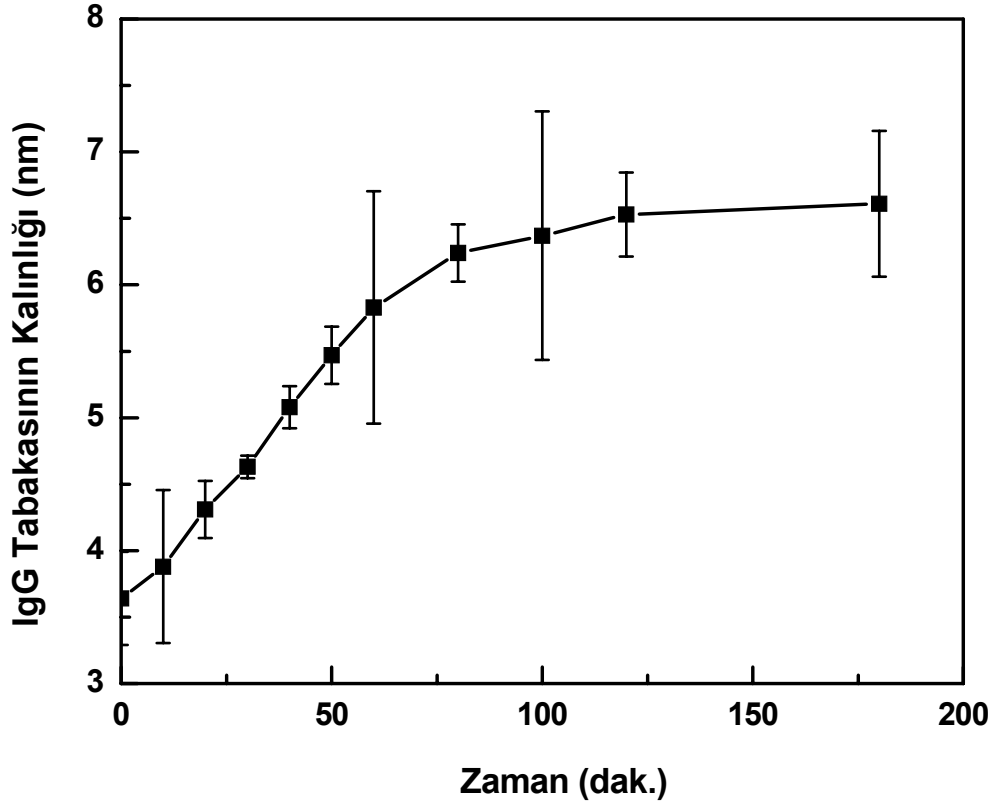
6.2.6. APTS bağlanmış yüzeylerdeki antijen-antibadi etkileşimi

Organizmaya girdiğinde kendisine karşı bir bağışıklık oluşmasına yol açan ve bu cevap sonucu oluşan ürün (Antibadi) ile özgün olarak birleşebilen biyokimyasal maddelere antijen denilmektedir. Antijen ile antikorun birleşmesi kimyasal bir temele dayanır. Ancak antijen molekülünün tümü bu birleşmeye katılmaz. Antijen molekülünün yüzeyinde, antikor sentezinde rol oynayan ve sentezlenen kendisine özgün antikor ile birleşmeyi sağlayan, molekülün çıkıntısı şeklinde, “Epitop” adı verilen basit kimyasal yapılar bulunur ve çoğu antijen antikoru ile bu bölgeden etkileşerek birbirlerine bağlanırlar. Protein A ile Immunoglobulin G (IgG) arasında etkileşimde ise olay farklıdır. Protein A molekülü, IgG'in Fc (kristallenebilen bölge) kısmı ile özgün olarak bağlanma özelliğine sahiptir. Çalışmamızda antijen-antibadi ilişkisini incelemek üzere hazırladığımız APTS bağlanmış silikon yüzeyler üzerine sırası ile biyotin, streptavidin ve protein A molekülleri bağlanmıştır. Elde edilen kalınlık değerleri Çizelge 6.3'de gösterilmektedir. Çizelge 6.3'de görülebileceği gibi hidroksillenmiş silikon yüzeyler üzerine her bir molekül bağlandıkça

yüzeylerde oluşan tabakaların kalınlıkları artmıştır. Bu işlemleri takiben hazırlanılan biyolojik aktiviteye sahip yüzeyler IgG çözeltisi içinde bekletilmiş ve değişik zaman aralıklarında alınan yüzeyler saf su ile yıkanıp azot gazı ile kurutulduktan sonra elipsometre cihazı ile kalınlıklarındaki değişim incelenmiştir. Zamanla IgG tabakasının kalınlığının değişimi Şekil 6.10'da gösterilmektedir. Protein A bağlanmış silikon yüzeyler üzerine IgG adsorpsiyonu incelendiğinde, ilk 80 dakika içinde adsorpsiyonda bunun sonucu olarak da yüzeylerin kalınlıklarında bir artış belirlenmiştir. Bu süreden sonra antibadi adsorpsiyonu ile yüzey kalınlığı çok fazla değişmeyerek sabit bir değere ulaşılmıştır. Bu davranışın nedeni yüzeyler üzerinde bulunan antijen moleküllerinin antibadi moleküllerine doyararak daha fazla miktarda molekül adsorplayamaması şeklinde yorumlanabilir.

Çizelge 6.3. Hazırlanılan yüzeylerin her bir aşamasında değişen kalınlık değerleri.

Hazırlanılan yüzey	Si-APTS	Si-APTS-Biyotin	Si-APTS-Biyotin-Streptavidin	Si-APTS-Biyotin-Streptavidin-Protein A
Kalınlık (nm)	1,7 ± 0,104	1,9 ± 0,085	2,5 ± 0,213	3,6 ± 0,137



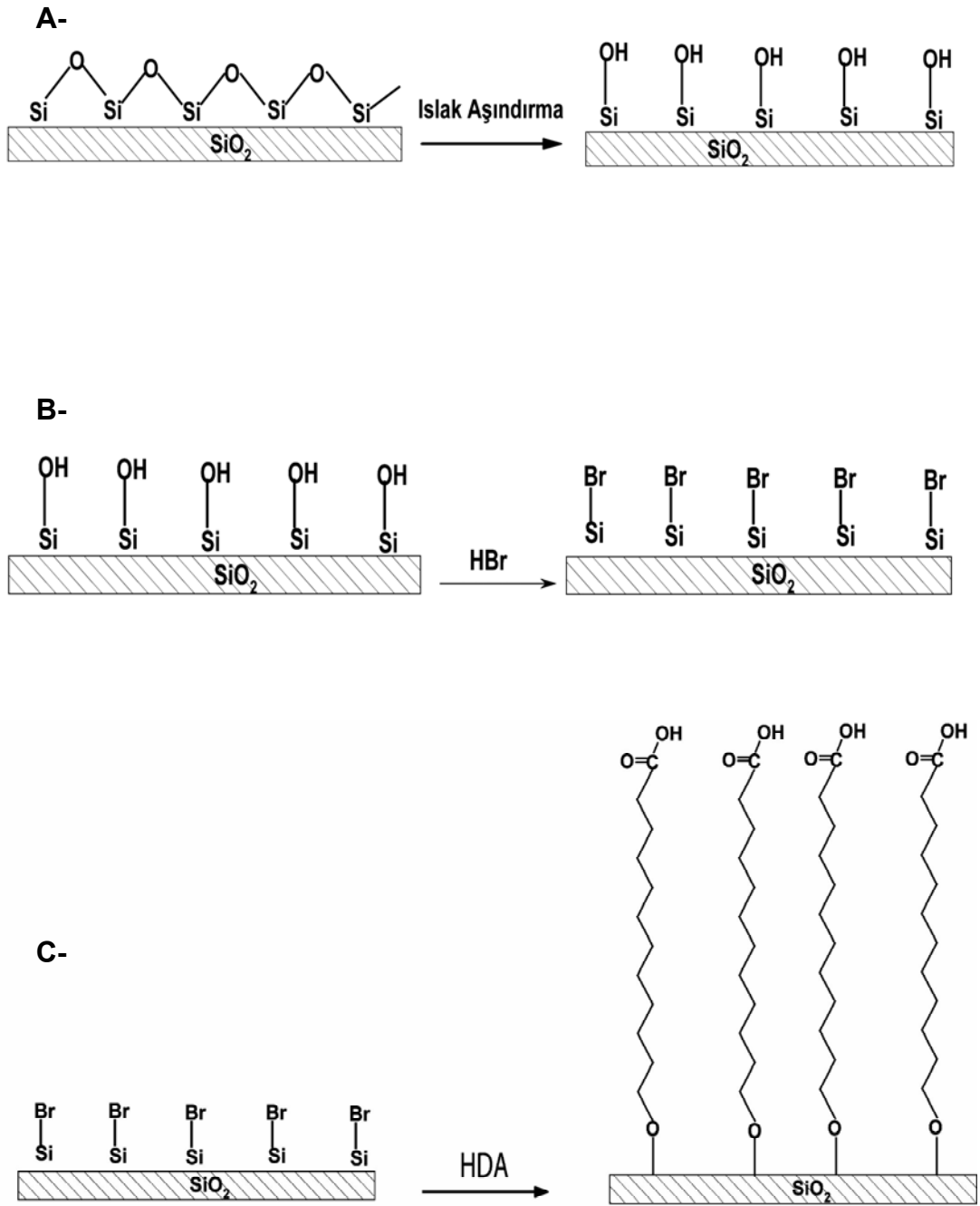
Şekil 6.10. APTS bağlanmış silikon yüzeyler üzerine IgG'nin bağlama kinetiği.

6.3. 12-Hidroksidodekanoik asit ve 2,2'-(etilendioksi)diethylamin ile Yüzey Dizayını

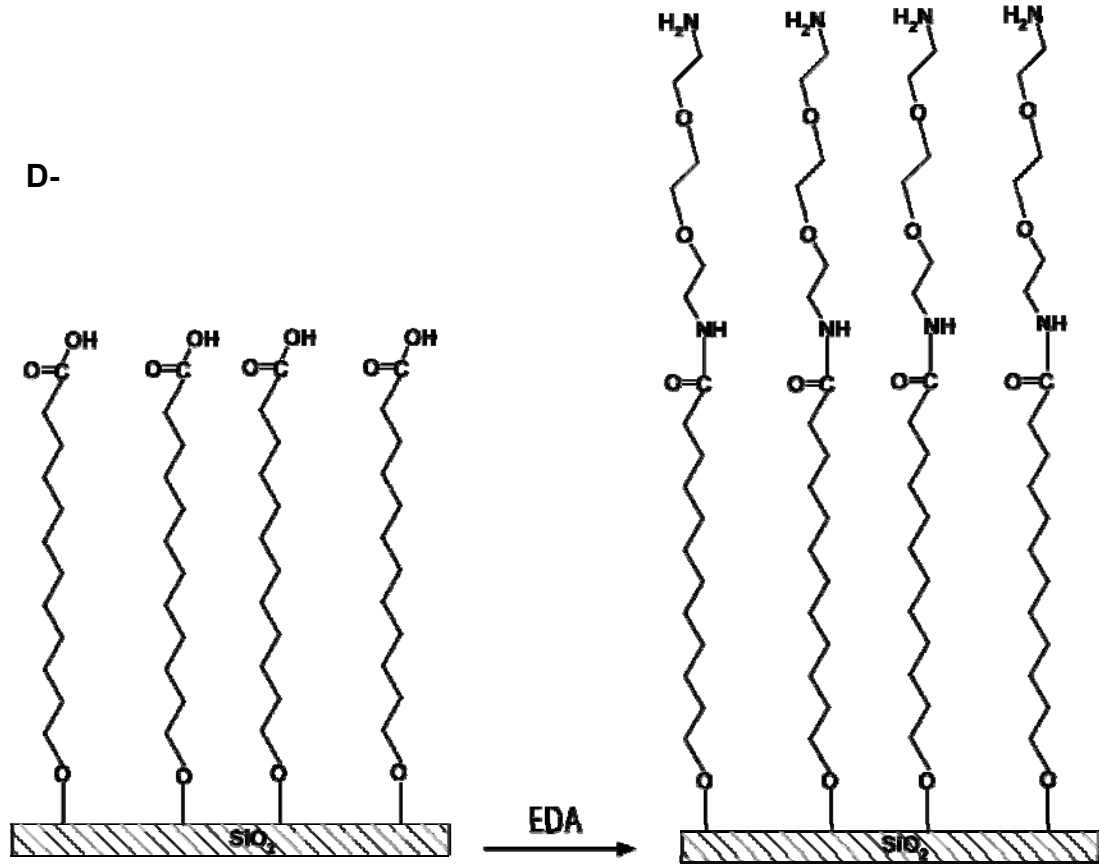
Son yirmi yıldır, kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar organik yüzeylerin hazırlanmasında kullanılan en önemli tekniklerden bir haline gelmiştir. Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar ile yüzeylerin biyouyumluluğu, korozyona karşı dayanımı, ıslanabilirliği gibi yüzey özellikleri kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Karboksilik asit uç gruplu kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar sahip oldukları aktif uç grupları sayesinde çok yaygın bir şekilde bu uygulamalar da kullanılabilirler. Genel olarak silikon yüzeyler üzerinde hazırlanacak karboksilik asit son gruplu kendiliğinden düzenlenen tek tabakaların hazırlanmasında uç grup olarak 1-alken, trimetoksi ya da trikloro gibi aktif uç grupların olması gerekmektedir. Bu sayede hidrojenlenmiş ya da

hidroksillenmiş silikon yüzeyler üzerine tek tabakalar hazırlanabilmektedir. Ancak hazırlanacak tabakaların yüzeyler üzerinde oluşturacağı nano yapılar tam olarak kontrol edilememektedir.

Bu çalışmanın ikinci kısmında, 12-hidroksidodekanoik asit (HDA) ve 2,2'-(etilendioksi)diethylamin (EDA) molekülleri kullanılarak Si(100) yüzeyler üzerinde yeni bir molekül dizaynı gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan HDA molekülü uzun bir karbon zincirine (11 adet CH₂ grubu) yanında karboksilik asit (-COOH) ve hidroksil (-OH) gibi aktif gruplara sahip olmasından dolayı seçilmiştir. HDA yapısındaki uzun alifatik gruplar hem malzemenin mekanik dayanımını arttırmakta hemde sterik etkiyi azaltarak EDA molekülünün yüzeylere bağlanmasını kolaylaştırmaktadır. EDA molekülü ise uçlarında bulunan amino grupları ve kimyasal yapı içinde bulunan oksijen atomları nedeniyle dizaynlarda kullanılmıştır. EDA molekülü, yapısında bulunan oksijen atomlarından dolayı moleküler bir esnekliğe sahiptir. Bu esneklik biyokimyasal malzemelerin hazırlanılan yüzeylere daha rahat bir şekilde bağlanmasına yardımcı olur. Moleküler yapıda bulunan amino grupları ise hem biyokimyasal malzemelerin yüzeylere bağlanmasında hemde yüzeyler üzerine tasarım işlemlerinde önemli bir rol oynar. Gerçekleştirilen yüzey tasarımları aşağıdaki Şekil 6.11'de gösterilmiştir.

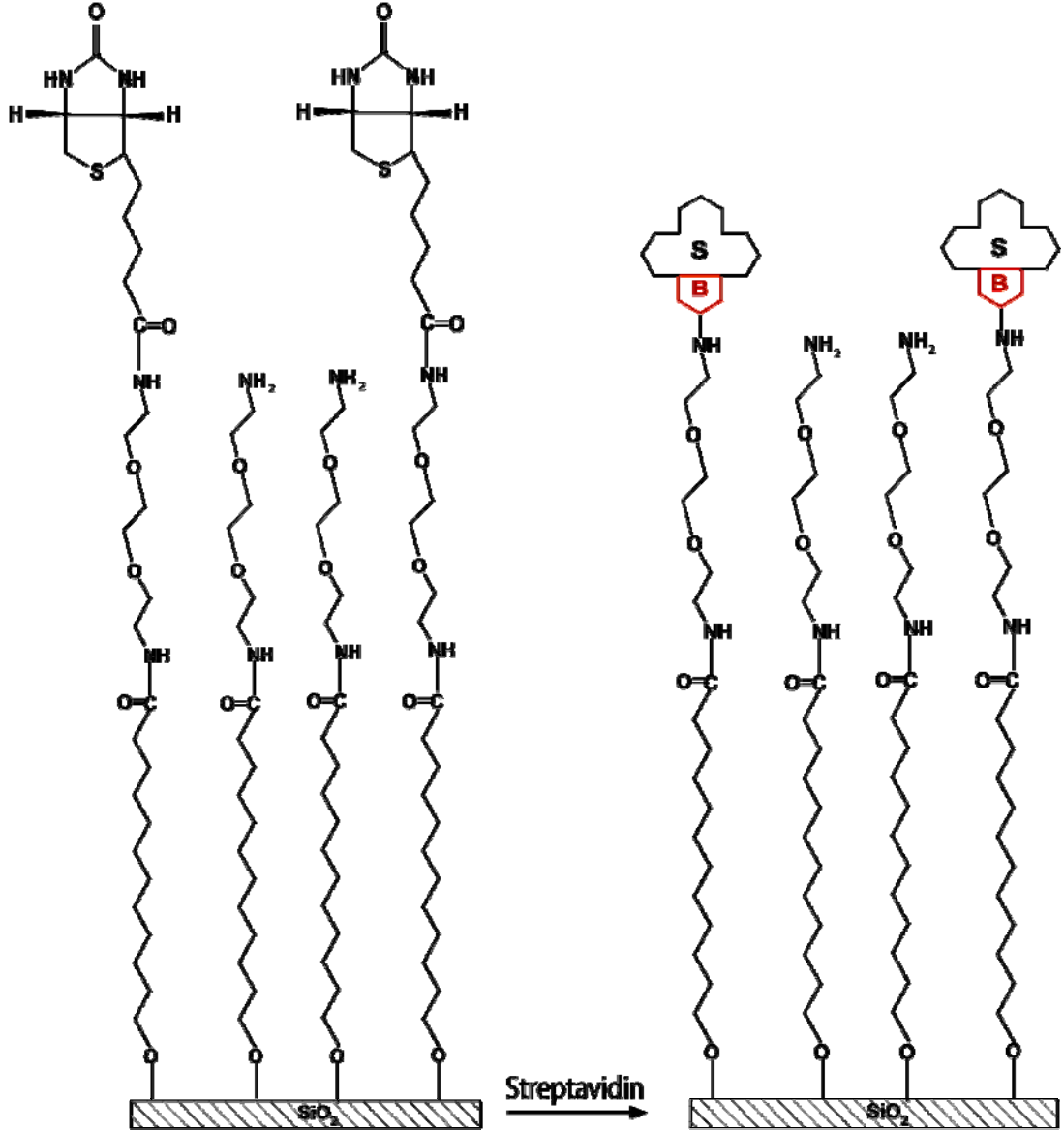


Şekil 6.11. HDA ve EDA molekülleri ile Si(100) yüzeyler üzerinde gerçekleştirilen tasarım.



Şekil 6.11. (Devam) HDA ve EDA molekülleri ile $\text{Si}(100)$ yüzeyler üzerinde gerçekleştirilen tasarım.

F-



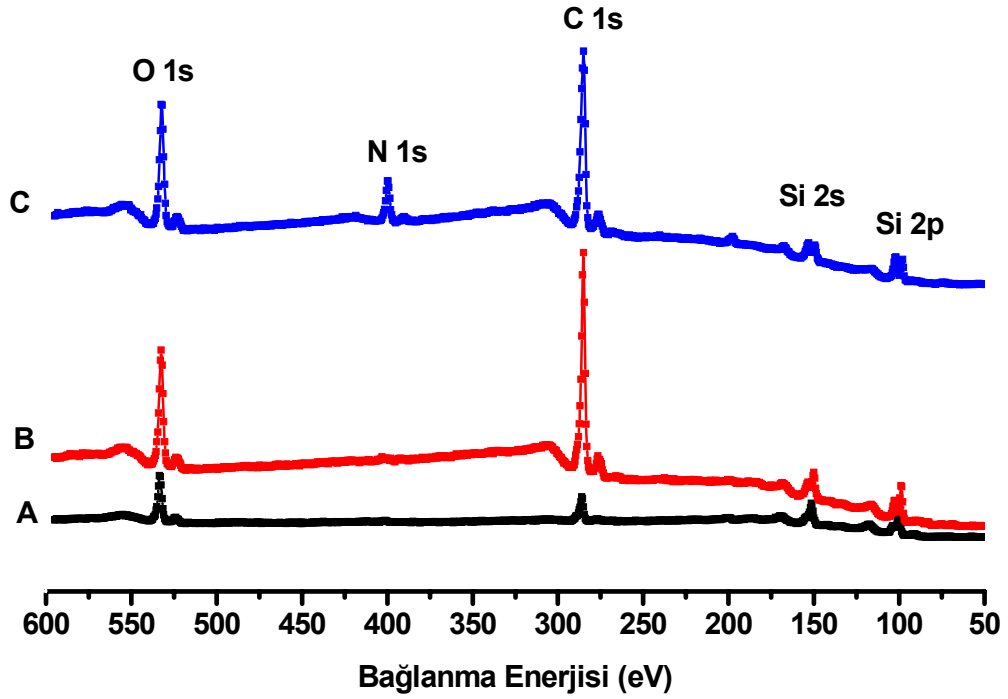
Şekil 6.11. (Devam) HDA ve EDA molekülleri ile Si(100) yüzeyler üzerinde gerçekleştirilen tasarım.

6.4. HDA ve HDA-EDA ile Dizayn Edilmiş Yüzeylerin Karakterizasyonu

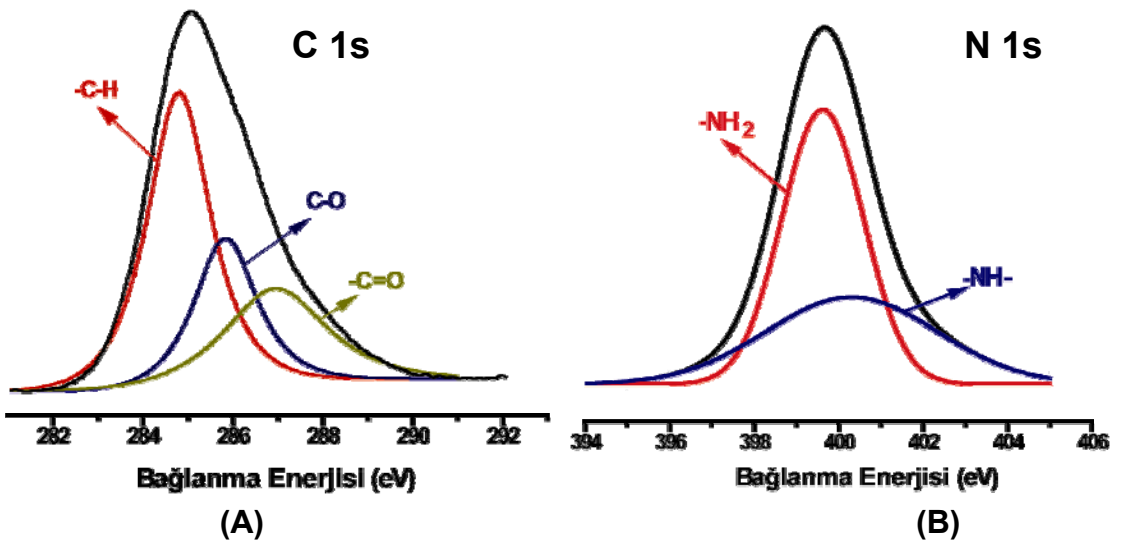
6.4.1. Yüzeyin kimyasal bileşimi

12-Hidroksidodekanoik asit (HDA) ve 2,2'-(etilendioksi)dietilamin (EDA) molekülleri kullanılarak hazırlanan yüzeylerin X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) bölüm 6.2.1'de APTS molekülü için anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan yüzeylerin XPS yöntemi kullanılarak Si, O, C ve N elementlerinin varlığı ve HDA ve HDA-EDA molekülleri için bağlı miktarları belirlenmiştir (Şekil 6.12, 6.13 ve Çizelge 6.4). HDA ve HDA-EDA bağlı yüzeylerin C 1s ve N 1s fotoelektron spektrumlarında bağlanma enerjilerinde önemli bir değişim olmazken, yüzey bileşimine bağlı olarak pik alanlarında ve dolayısı ile bağlı miktarlarında bir değişim gözlenmiştir (Şekil 6.12). Şekil 6.13 (A)'da HDA-EDA bağlı silikon yüzeyler için yüksek çözünürlüklü C 1s ve N 1s spektrumları gösterilmiştir.

HDA-EDA molekülleri bağlanmış yüzeylerde C 1s fotoelektron spektrumunda aralarında yaklaşık 1,1 eV ve 2,1eV'luk bağlanma enerjisi farkı bulunan 0,43 (-CH-); 0,22 (-C-O-) ve 0,35 (C=O) bağlı oranlarında üç ayrı pik gözlenmiştir. Şekil 6.12 (B)'de ise HDA-EDA bağlı yüzeylerin yüksek çözünürlüklü N 1s spektrumlarında aralarında yaklaşık 1,0 eV enerji farkı bulunan 0,61 (-NH₂) ve 0,39 (-NH) bağlı oranlarında iki ayrı azot piki belirlenmiştir.



Şekil 6.12. (A) Hidroksillenmiş, (B) HDA ve (C) HDA-EDA bağlanmış silikon yüzeylerin XPS tarama spektrumları.



Şekil. 6.13. HDA-EDA bağlanmış yüzeyler için yüksek çözünürlüklü (A) C 1s ve (B) N 1s XPS spektrumları.

Çizelge 6.4. HDA-EDA bağlanmış yüzeyler için XPS yöntemiyle belirlenen yüzey bileşimi ve bağlanma enerjileri.

Hazırlanılan yüzey	C 1s			N 1s	
	-C-H-	-C-O-	C=O	-NH₂	-NH-
HDA-EDA	284,5 eV (0,43)	286,6 eV (0,22)	287,6 eV (0,35)	399,6 eV (0,60)	400,7 eV (0,40)

Bildiğimiz kadarı ile literatürde doğrudan HDA ve EDA molekülleri kullanılarak hazırlanılan tek tabakaların XPS kullanılarak yüzey karakterizasyonu ile herhangi bir çalışma yoktur. Bununla beraber Yam ve çalışma arkadaşlarınca gerçekleştirilen bir çalışmada, poli(amidoamine) molekülleri kullanılarak altın yüzeyler üzerine formasyon gerçekleştirilmiştir [90]. Bu çalışmada elde ettikleri filmlerin XPS spektrumlarından ~285 eV (-C-H), ~287 eV (-C-O-) ve ~288 eV (C=O)'da üç ayrı C 1s atomunun varlığını tespit etmişlerdir. Bir diğer çalışmada ise, C 1s spektrumunda bulunan C-C, C-O ve C=O bileşenleri için sırası ile 284,5 eV, 287,0 eV ve 287,8 eV'da üç ayrı pikin varlığı belirlenmiştir [91].

6.4.2. Yüzey kalınlığı

12-Hidroksidodekanoik asit (HDA) ve 2,2'-(etilendioksi)dietilamin (EDA) molekülleri kullanılarak hazırlanılan yüzeylerin kalınlıkları Elipsometre ile bölüm 6.2.2'de APTS molekülü için anlatıldığı şekilde belirlenmiştir. Ψ ve Δ değerleri HDA molekülleri ile dizayn edilmiş yüzeyler için şekil 6.15 (a)'da geliş açısına bağlı olarak verilmiştir. Şekilde de görülebileceği gibi 70° ile 80° arasındaki geliş açılarında Δ 'da keskin bir değişim olmuştur. Aynı açı aralığında Ψ ise bir minimuma ulaşmıştır. Bu nedenle, deneysel verilerden

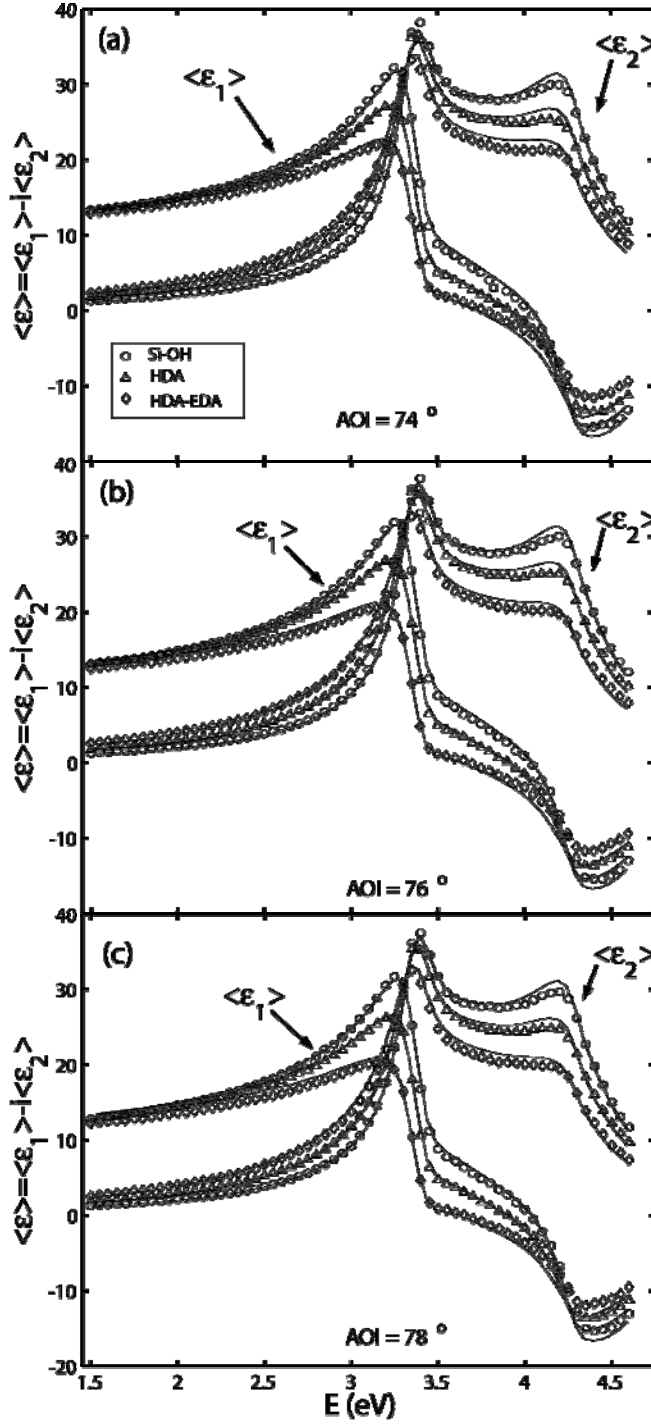
alınacak en çok bilgi bu geliş açısı aralığında tespit edilebilecektir. Oluşan filmlerin kalınlıkları bu açı aralığı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan filmlerin elde edilen etkin kalınlıkları şekil 6.15 (b)'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, hidrosillenmiş, HDA ve HDA-EDA molekülleri kullanılarak hazırlanan filmlerin kalınlıkları sırasıyla 3,3, 4,8 ve 6,7 nm olarak tespit edilmiştir. Elde edilen her bir kalınlık yüzeyler üzerinde 3 ayrı bölgeden yapılan ölçümlerinin ortalaması olarak verilmiştir.

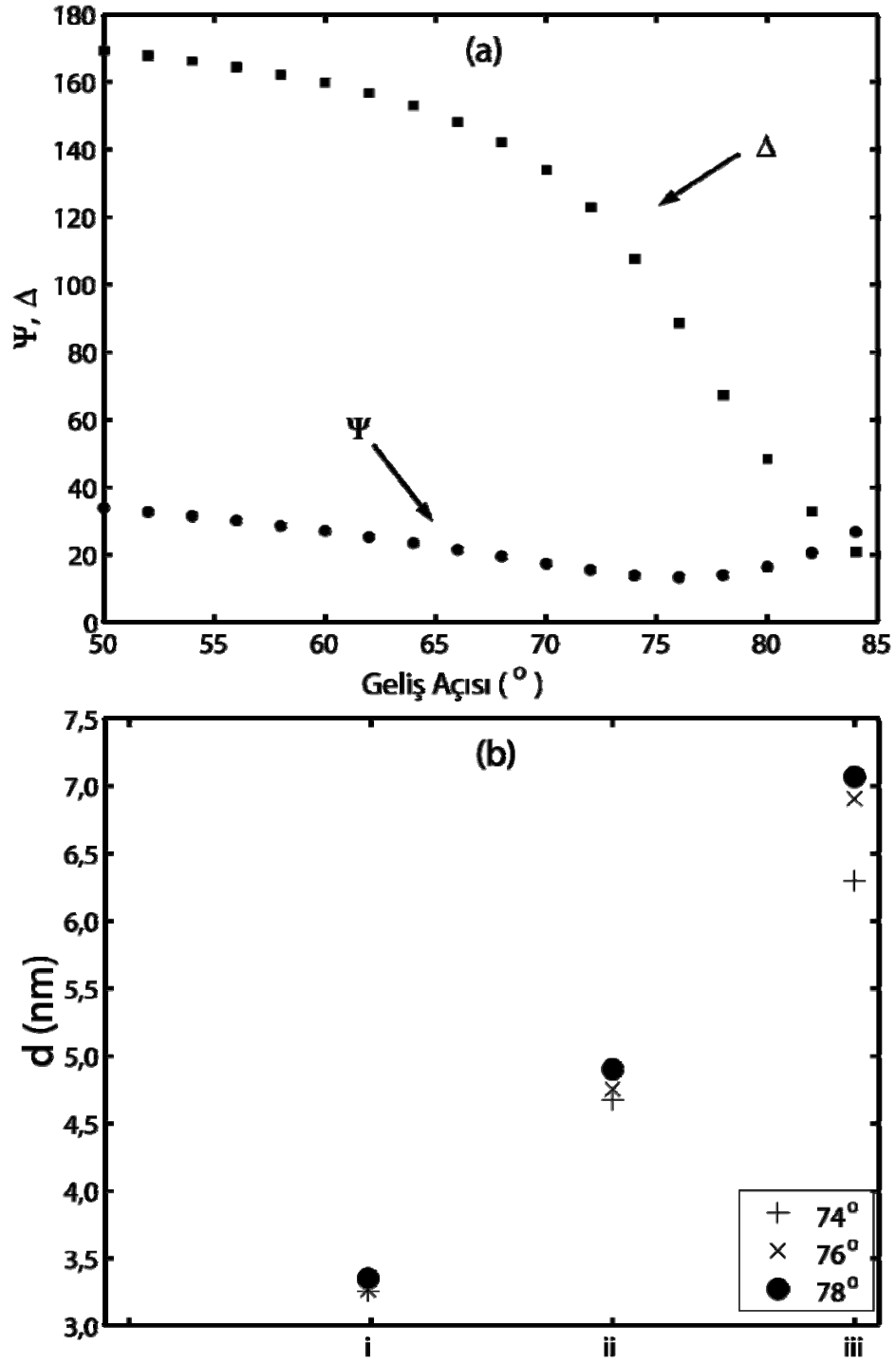
Hidrosillenmiş yüzey üzerindeki üst tabaka doğal oksitten ve havadan kaynaklanan kirlenmelerden dolayı olabilir. Ayrıca çıkan yüksek değerler, yüzey modelinde yer almayan pürüzlülükten de kaynaklanabilir. Bu nedenle elde edilen bu kalınlıklar etkin kalınlık olarak düşünülmelidir. Kesin kalınlıklar değildir.

HDA ve HDA-EDA molekülü için hesaplanan teoriksel moleküler uzunluklar sırası ile yaklaşık 2,1 ve 3,2 nm'dir. Elipsometrik sonuçlardan elde edilen silikon yüzeyler üzerindeki HDA ve HDA-EDA'lı filmlerin kalınlıkları ise sırayla 4,8 ve 6.7 nm olarak belirlenmiştir. Hoffman ve Tovar tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, silikon yüzeyler üzerinde Oktadesiltriklorosilan (OTS) molekülleri kullanılarak proteinlere duyarlı yüzeylerin oluşumu incelenmiştir [92]. OTS molekülünün teorik uzunluğu 2,5 nm'dir. Elipsometre ile ölçülen yüzeyler üzerinde oluşturduğu filmlerin kalınlığı ise 2,0 nm olarak belirlenmiştir. Gonçalves ve çalışma arkadaşlarınca gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise 11 karbonlu 11-merkapt-1-undekanol kullanılarak altın yüzeyler üzerinde hazırlanan filmlerin kalınlığı 1,5 nm olarak gözlemlenmiştir [83]. Wang ve çalışma arkadaşlarınca gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise 11 Karbonlu (11-aminoundesil) trimetoksisilan molekülleri ile silikon yüzeyler üzerinde hazırlanan filmlerin kalınlıkları 6,9 nm olarak belirlenmiştir [87]. Yapılan çalışmalarda uzun zincirli moleküller kullanılarak hazırlanan filmlerin kalınlıkları farklılık göstermektedir. Bu farklılığın nedeni

filmlerin oluşumu esnasındaki çözelti derişimi, sıcaklık, bekletme süresi gibi film yapısını etkileyen deneysel etkenlerdir.



Şekil 6.14. Geliş açısına bağlı olarak HDA ve HDA-EDA bağlanmış Si(001) yüzeylerin etkin dielektrik fonksiyonlarının değışimi.



Şekil 6.15. (a) Ψ ve Δ 'nın geliş açısına bağlı olarak değişimi, (b) HDA ve HDA-EDA bağlanmış Si(001) yüzeylerin geliş açısına bağlı olarak kalınlıkları (i: Hidroksillenmiş, ii: HDA ve iii: HDA-EDA bağlanmış Si(001) yüzeyler).

6.4.3. Yüzey morfolojisi

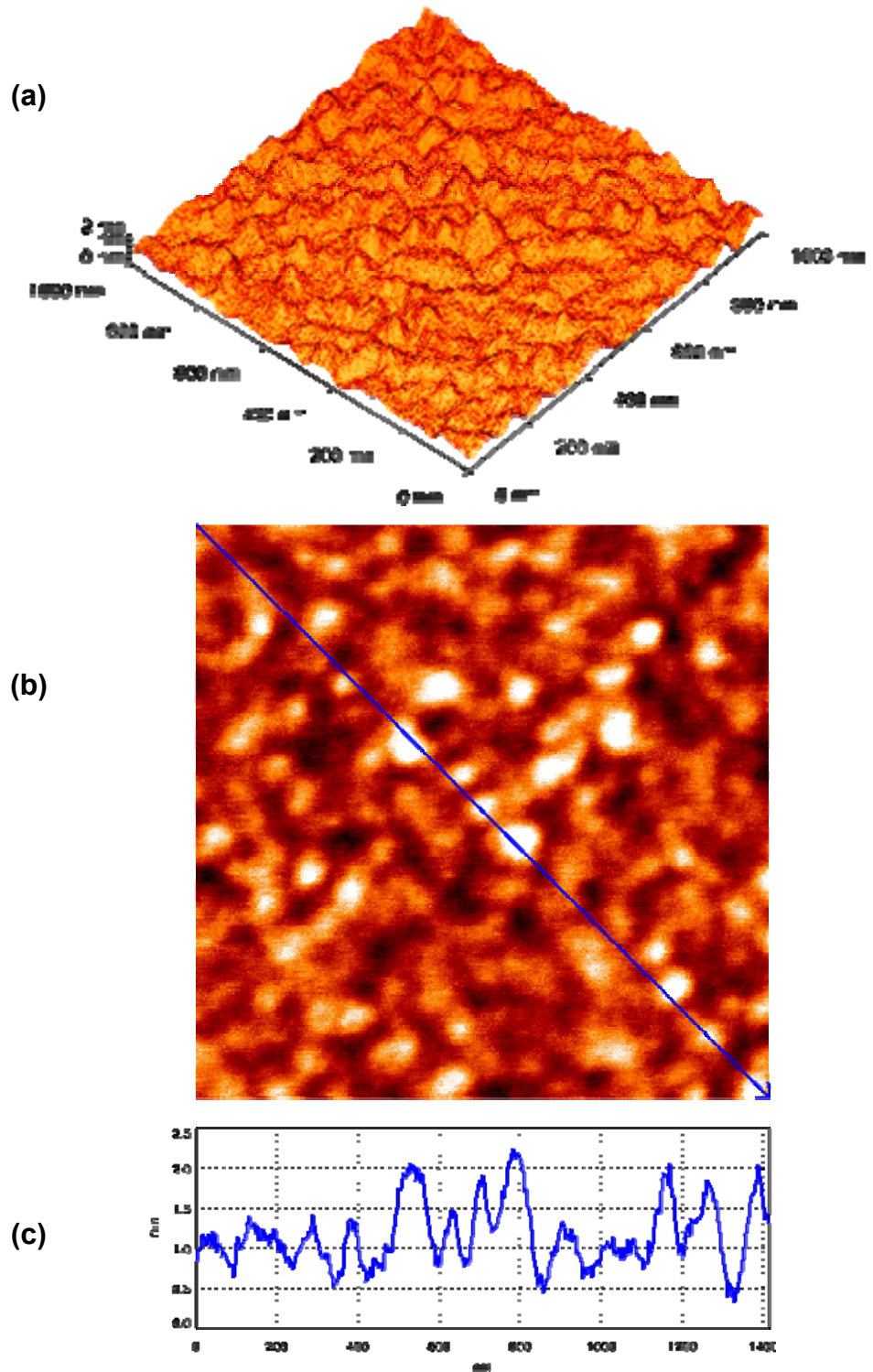
12-Hidroksidodekanoik asit (HDA) ve 2,2'-(etilendioksi)diethylamin (EDA) molekülleri kullanılarak hazırlanan yüzeylerin AFM görüntüleri bölüm 6.2.3'de APTS molekülü için anlatıldığı şekilde belirlenmiştir. Hazırlanan filmlerin AFM kullanılarak elde edilen 3-boyutlu (a) ve 2-boyutlu (b) yüzey morfolojileri ve yükseklik dağılım grafikleri (c) sırası ile hidrosillenmiş, HDA ve HDA-EDA molekülleri bağlanmış silikon yüzeyler için Şekil 6.16, Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'de gösterilmiştir. Ayrıca, hazırlanan filmlerin belirlenen yüzey pürüzlülüğü (Root Mean Square [RMS]) değerleri Çizelge 6.5'de gösterilmiştir. Silikon yüzeyler üzerine HDA ve HDA-EDA molekülleri kullanılarak hazırlanan filmlerin 2 ve 3-boyutlu yüzey morfolojilerinin hidrosillenmiş silikon yüzeylere göre değiştiği gözlenmiştir. HDA ve HDA-EDA bağlanmış silikon yüzeylerin 1000x1000 nm² genişliğindeki alanda belirlenen RMS değerleri sırası ile 0,570 nm ve 0,720 nm olarak bulunmuştur. HDA ve HDA-EDA molekülleri için elde edilen 2-boyutlu yüzey morfolojileri (Şekil 6.17 (b), Şekil 6.18 (b)) incelendiğinde yüzeyler üzerinde heterojen ve üniform olmayan bir düzenlenmenin oluştuğu belirlenmiştir. HDA ve HDA-EDA moleküllerinin düzenlenmesinde etkin kuvvet uzun karbon zincirler arasındaki hidrofobik etkileşimlerdir. Bu hidrofobik etkileşimler nedeni ile yüzeyler üzerinde yığılımlar oluşmuş ve düzenli bir oluşum elde edilememiştir. Bunlara ilaveten yüzeyler üzerinde oluşturulan filmlerin AFM görüntüleri incelendiğinde APTS molekülüne göre bağlanmanın daha az olduğu söylenebilir. Bunun nedeni APTS molekülünün yapısında bulunan metoksi gruplarının yüzeyler üzerine daha hızlı ve daha sıkı bir şekilde bağlanması şeklinde yorumlanabilir.

Wang ve çalışma arkadaşlarınınca gerçekleştirilen bir çalışmada, 11 karbonlu (11-aminoundesil) trimetoksisilan ve 18 karbonlu oktadesiltriklorosilan (OTS) molekülleri ile silikon yüzeyler üzerinde hazırlanan filmlerin RMS değerleri sırası ile 0,230 ve 0,298 nm olarak belirlenmiştir [87]. Satyanarayana ve Sinha tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise OTS molekülü için

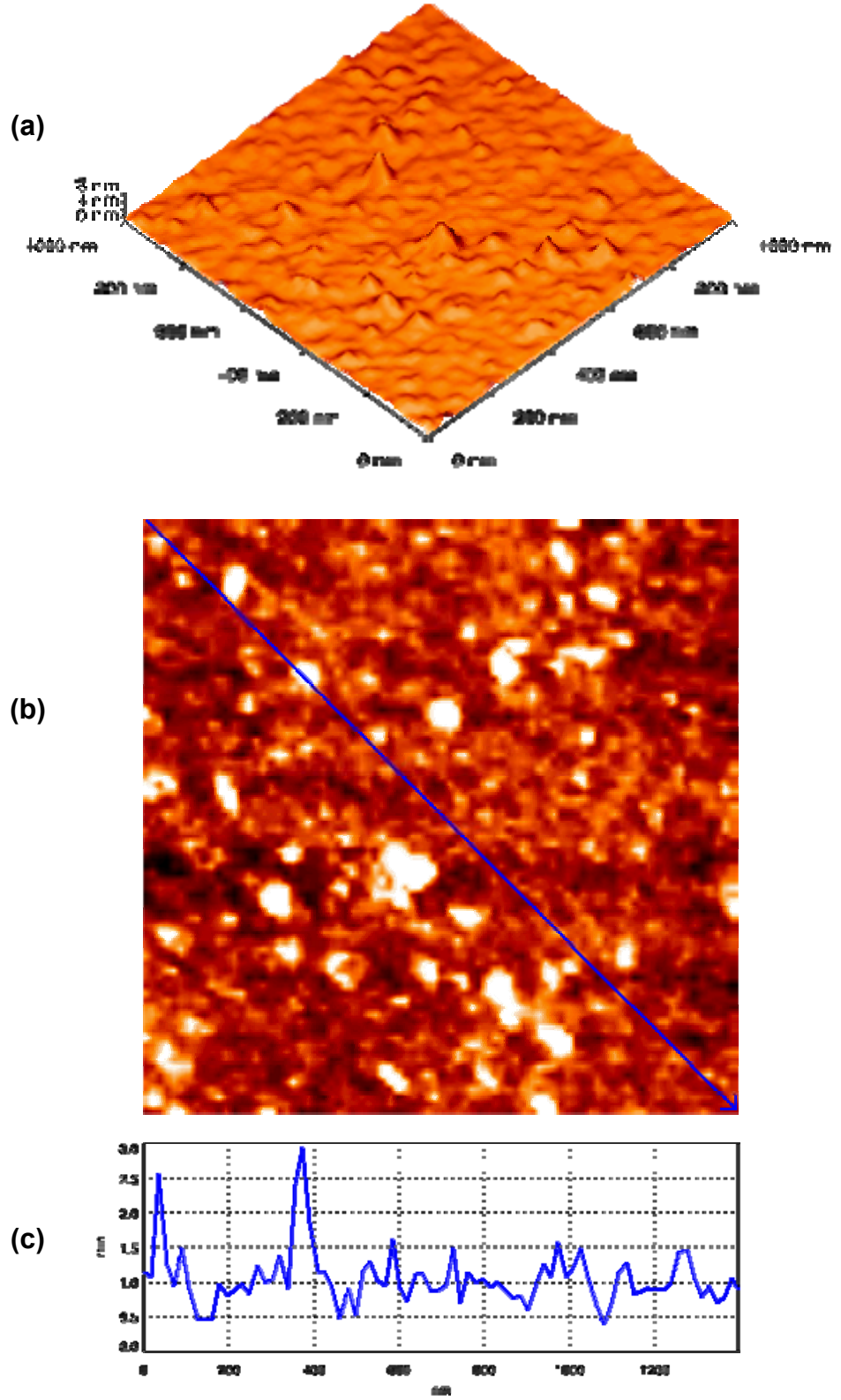
RMS değeri 0,25 nm olarak tespit edilmiştir [14]. Buna sonuçlara göre Si(001) yüzeyler zerine HDA ve HDA-EDA moleküllerinin tek tabakalı bir düzenlenme gerçekleştirdikleri söylenebilir.

Çizelge 6.5. Hidroksillenmiş, HDA ve HDA-EDA (D) bağlanmış silikon yüzeyler için elde edilen RMS değerleri.

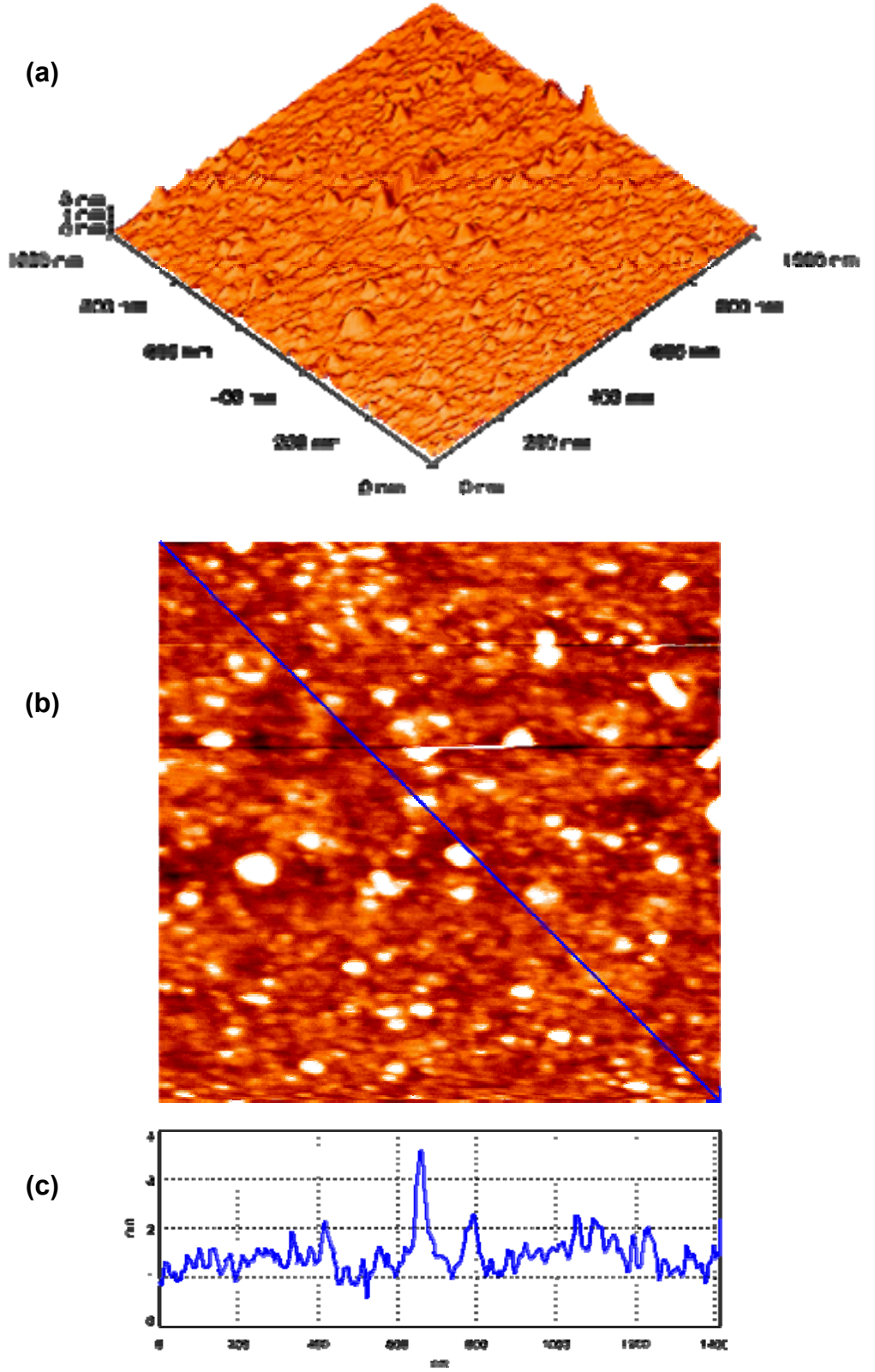
Yüzey	RMS (nm)	Yüzey Alanı (nm)
Hidroksillenmiş silikon yüzey	0,323	1000x1000
HDA Bağlanmış silikon yüzey	0,570	1000x1000
HDA-EDA Bağlanmış silikon yüzey	0,720	1000x1000



Şekil 6.16. Hidroksillenmiş Si(001) yüzeyler için (a) üç boyutlu, (b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.



Şekil 6.17. HDA bağlanmış Si(001) yüzeyler için (a) üç boyutlu, (b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.



Şekil 6.18. HDA-EDA bağlanmış Si(001) yüzeyler için (a) üç boyutlu, (b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri.

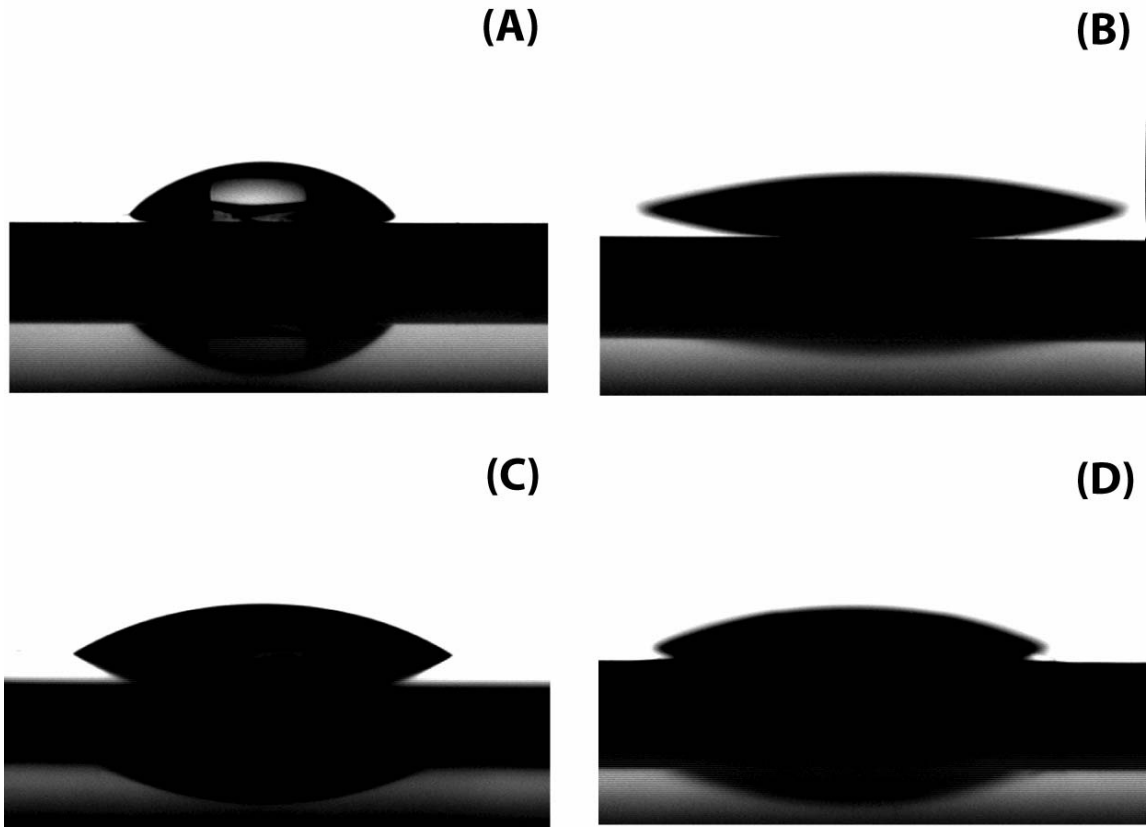
6.4.4. Yüzey ıslanabilirliği

12-Hidroksidodekanoik asit (HDA) ve 2,2'-(etilendioksi)diethylamin (EDA) molekülleri kullanılarak hazırlanan yüzeylerin su değme açısı ölçümleri bölüm 6.2.4'de APTS molekülü için anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile su değme açısı ölçümleri her bir yüzeyin üç farklı bölgesinden alınan ölçümlerin ortalaması olarak gösterilmiştir. Temizlenmiş, hidrosillenmiş silikon yüzeyler ile HDA ve HDA-EDA molekülleri bağlanmış yüzeylerin su değme açısı sonuçları ve oluşan su damlacıklarının görüntüleri Çizelge 6.6 ve Şekil 6.19'de görülmektedir. Temizlenmiş ve hidrosillenmiş silikon yüzeylerin değme açıları sırası ile 71,9° ve 0,3° olarak belirlenmiştir. HDA ve HDA-EDA bağlanmış yüzeylerin su değme açısı değerleri ise sırası ile 38,3° ve 33,8° olarak gözlenmiştir.

HDA ve HDA-EDA molekülleri bağlanmış yüzeylerin su değme açısı değerleri de aynı APTS molekülünde olduğu gibi yüzeylerde oluşturdukları formasyondan oldukça fazla etkilenmektedir. Yüzey formasyonunu etkileyen bekletme süresi, sıcaklık ve çözelti derişimi gibi etkenlerin yanı sıra HDA ve HDA-EDA molekülü için deney ortamında bulun su molekülleri su değme açısının yüksek ya da düşük çıkmasına neden olabilmektedir. Literatürde, Toworfe ve çalışma arkadaşlarınınca gerçekleştirilen bir çalışmada silikon yüzeyler üzerinde oluşturulmuş asit sonlandırılmış tek tabakaların su değme açısı 27° olarak belirlenmiştir [88]. Bunlara ilaveten, amino uç gruplu yüzeylerin su değme açısı değerleri genel olarak 20 ile 70° arasında değiştiği literatürde rapor edilmiştir [84].

Çizelge 6.6. Temiz (A), Hidroksillenmiş (B) ve APTS (C) bağlanmış silikon yüzeyler için elde edilen su değme açısı değerleri.

Su Değme Açısı (°)	SiO ₂	Si-OH	HDA	HDA-EDA
Sağ	73,6 ± 2,2	0,2 ± 1,1	40,9 ± 3,4	35,2 ± 3,1
Sol	70,2 ± 1,8	0,5 ± 0,7	35,7 ± 2,6	32,3 ± 2,2

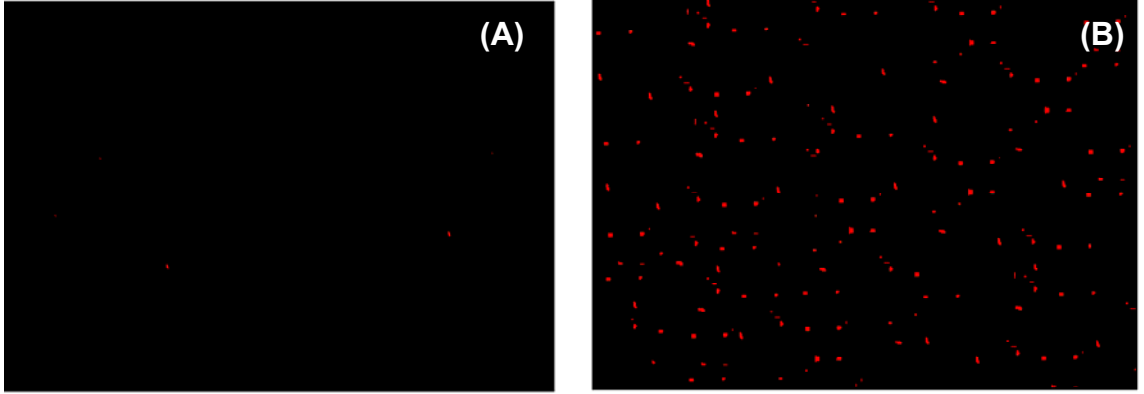


Şekil 6.19. (A) Temiz, (B) hidroksillenmiş, (C) HDA ve (D) HDA-EDA bağlanmış silikon yüzeylerin su değme açısı görüntüleri.

6.4.5. Yüzey deseni

12-Hidroksidodekanoik asit (HDA) ve 2,2'-(etilendioksi)diethylamin (EDA) molekülleri kullanılarak hazırlanan yüzeylere sırası ile biyotin ve streptavidin bağlanarak Flüoresans görüntüleri bölüm 6.2.5'da APTS molekülü için anlatıldığı şekilde alınmıştır. Hidroksillenmiş ve HDA-EDA molekülleri ile hazırlanmış yüzeyler üzerine protein-A FITC molekülünün bağlanmasına göre 100 büyütme ile alınmış Flüoresans görüntüleri Şekil 6.20'da gösterilmiştir.

Hidroksillenmiş yüzey üzerine protein bağlanması incelendiğinde (Şekil 6.20 (A)) hemen hemen hiçbir flüoresans sinyali belirlenememiştir. Bunun nedeni hidroksillenmiş silikon yüzeyler üzerine protein moleküllerinin bağlanması için aktif moleküllerin yüzeyde bulunmaması olabilir. Aksine Şekil 6.20 (B)'de streptavidin ve biyotin yardımı ile dizayn edilmiş HDA-EDA'lı yüzeyler üzerinde ise kuvvetli flüoresans sinyalleri gözlenmiştir. Bunun nedeni yüzeylerde bulunan streptavidin molekülünün protein-A molekülü ile çok noktalı moleküler etkileşmelerinden dolayı yüzeyler üzerine daha kolay ve daha kuvvetli bir şekilde bağlanmış olması şeklinde yorumlanabilir. Bunun ile beraber, APTS ile dizayn edilmiş yüzeyler ile HDA-EDA ile hazırlanılmış yüzeyler karşılaştırıldığında ise, APTS'li silikon yüzeyden çok daha kuvvetli flüoresans sinyali alındığı belirlenmiştir. Bunun nedeni APTS moleküllerinin yüzeyler üzerine daha sıkı ve daha çok bağlandığını göstermektedir.



Şekil 6.20. Dizayn edilmiş yüzeyler üzerine proteinlerin bağlanması ile elde edilmiş Flüoresans Mikroskopisi görüntüleri (x100). (A) Hidroksillenmiş, (B) HDA-EDA bağlanmış silikon yüzeyler.

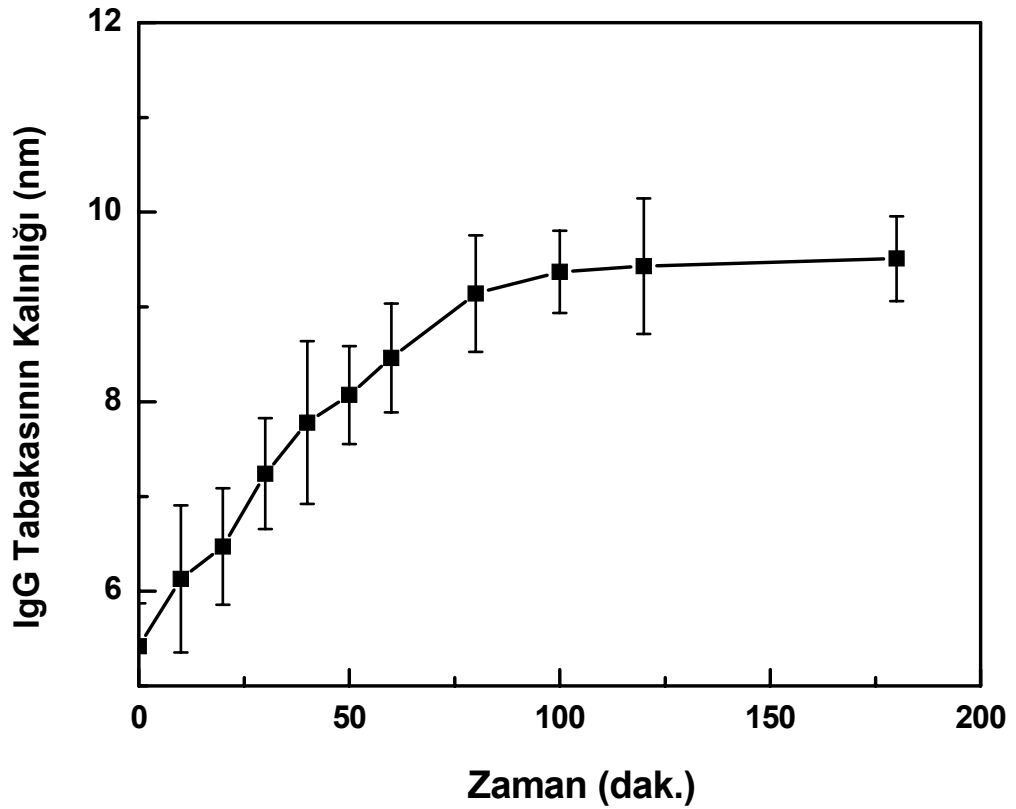
6.4.6. HDA-EDA bağlanmış yüzeylerdeki antijen-antibadi etkileşimi

12-Hidroksidodekanoik asit (HDA) ve 2,2'-(etilendioksi)dietilamin (EDA) molekülleri yardımı ile hazırlanan biyolojik aktiviteye sahip yüzeylerin antijen-antibadi ilişkisini incelemek üzere hazırladığımız HDA-EDA bağlanmış silikon yüzeyler üzerine sırası ile biyotin, streptavidin ve protein A molekülleri bağlanmıştır. Elde edilen kalınlık değerleri Çizelge 6.7'de gösterilmektedir. Çizelgede de görülebileceği gibi hidroksillenmiş silikon yüzeyler üzerine her bir molekül bağlanması sonucunda yüzeylerde oluşan tabakaların kalınlıkları artmıştır. Bu işlemleri takiben hazırlanan biyolojik aktiviteye sahip yüzeyler IgG çözeltisi içinde bekletilmiş ve değişik zaman aralıklarında alınan yüzeyler saf su ile yıkanıp azot gazı ile kurutulduktan sonra elipsometre cihazı ile kalınlıklarındaki değişim incelenmiştir. Zamanla IgG tabakasının kalınlığının değişimi Şekil 6.21'de gösterilmiştir. Protein A bağlanmış silikon yüzeyler üzerine IgG adsorpsiyonu incelendiğinde, ilk 100 dakika içinde adsorpsiyonda bunun sonucu olarak da yüzeylerin kalınlıklarında bir artış belirlenmiştir. Bu süreden sonra antibadi adsorpsiyonu ile yüzey kalınlığı çok fazla değişmeyerek sabit bir değere ulaşılmıştır. Bu davranışın nedeni yüzeyler üzerinde bulunan antijen moleküllerinin antibadi moleküllerine

doarak daha fazla miktarda molekül adsorplayamaması şeklinde yorumlanabilir.

Çizelge 6.7. Hazırlanılan yüzeylerin her bir aşamasında değişen kalınlık değerleri.

Hazırlanılan yüzey	Si-HDA-EDA	Si-HDA-EDA-Biyotin	Si-HDA-EDA-Biyotin-Streptavidin	Si-HDA-EDA-Biyotin-Streptavidin-Protein A
Kalınlık (nm)	3,6 ± 0,073	3,9 ± 0,141	4,9 ± 0,085	5,9 ± 0,246



Şekil 6.21. HDA-EDA bağlanmış silikon yüzeyler üzerine IgG'nin bağlama kinetiği.

7. TEORİKSEL YÜZEY TASARIMI

7.1. Si(001)-(2x2) Yüzeyler Üzerine APTS ile Gerçekleştirilen Teoriksel Tasarım

Moleküllerin silikon yüzeyler üzerine adsorpsiyonu ya da kemisorpsiyonu hem teoriksel hem de deneysel olarak üzerinde çalışılan en önemli konulardan biridir. Bu ilgi hem katı yüzeyler ile moleküller arasındaki etkileşimleri içeren işlemin doğasından hem de moleküler elektronik, nanolitografi ve sensörler gibi son yıllarda büyük öneme sahip teknolojik uygulamalarda kullanılmasından dolayıdır. Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAMs) katı bir yüzey üzerine çözüldüğü moleküllerin doğrudan adsorpsiyonunu içeren bir çeşit moleküler düzenlenmedir. Son yıllarda, birçok kendiliğinden düzenlenme sistemi çeşitli katı yüzeyler kullanılarak incelenmiştir. Bu yoğun ilginin ana sebebi, silika yüzeyler gibi mikroelektronik substratlar üzerinde homojen organik filmlerin büyütülmesi ve nanobiyoteknolojik uygulamalarda kullanılmasıdır [94, 95, 96].

Hidrofilik bir doğaya sahip olan amino sonlanmış SAM'ler diğer malzemelere kuvvetli bir şekilde bağlanabilirler. Bu düzenlenmiş yüzeylerin potansiyel kullanım alanları; nöronların ayrılması, antijenler ile antibiyotik moleküllerinin etkileşimlerinin incelenmesi, DNA oligonükleotitlerinin birbirine bağlanması, biyoyumlu yüzeylerin hazırlanması için heparin ve hyaluran moleküllerinin bağlanması ve enzimlerin biyoaktivitelerinin korunması şeklinde sıralanabilir.

3-Aminopropiltrimetoksisilan (APTS) molekülü sahip olduğu metoksi grupları nedeni ile silikon yüzeyler üzerinde amino sonlanmış SAM'lerin hazırlanmasında en çok kullanılan moleküllerden biridir. Literatürde APTS molekülü kullanılarak hazırlanmış amino sonlanmış yüzeyler ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur [14, 77, 78]. APTS molekülünün silikon yüzeyler üzerinde oluşturduğu bağlanma ile ilgili olarak iki farklı bağlanma mekanizması önerilmiştir. İlk önerilen mekanizmada, reaktif silan grupları çok

hızlı bir şekilde sulu ortamda hidroliz olarak silanol şeklini almaktadır. Bu işlemi takiben oluşan silanol molekülleri yavaşça birbirleri ile birleşerek oligomerleri oluştururlar. Oluşan oligomerler yüzeylerdeki hidroksil grupları ile önce hidrojen bağı oluştururlar. Son aşamada ise yüzeyler ile oligomer molekülleri arasında kovalent bağ oluşur. Bu mekanizmada su molekülleri formasyonun oluşması için temel öneme sahiptir [97]. İkinci önerilen mekanizmada ise, APTS molekülünün yapısında bulunan metoksi grupları doğrudan yüzeylerde bulunan hidroksil grupları ile reaksiyona girerek üç noktalı bir bağlanmaya neden olur. Bu reaksiyon sırasında metanol yan ürün olarak açığa çıkar. Bu formasyonun oluşması için kendiliğinden düzenlenmenin olduğu ortamda su moleküllerinin olmaması istenir [99]. Ancak, bu sistemlerin formasyon mekanizması hala kesin olarak bilinmemektedir.

Bu çalışmada, *ab initio* hesaplamaları kullanılarak Si(001)-2x2 yüzeyler üzerine APTS molekülünün bağlanma mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Bu amaç ile, atomik geometri, elektronik yapı, kimyasal bağlar ve enerjiler araştırılmıştır. Ayrıca silikon yüzeylerin elektronik davranışı üzerine APTS molekülünün etkisinin anlaşılması amacı ile temiz Si(001) yüzeyler ile APTS bağlanmış yüzeylerin band yapıları karşılaştırılmıştır.

7.1.1. Teoriksel metot

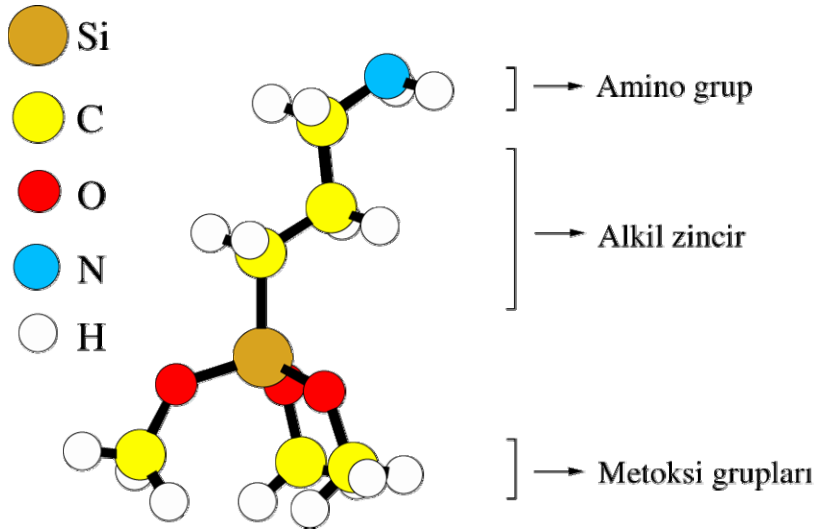
Bu çalışmada tüm hesaplamalar bir yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) temeline dayanan Viyana *ab initio* simulasyon paket programı (VASP) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüzey modellemesi, yapay ve yüzey normali boyunca periyodik olarak kurulmuştur. Birim hücreler atomik katmanlardan oluşan yedi tabaka ve buna ek olarak bağlanacak moleküller düşünülerek büyük bir vakum alanı (23 Å) alınmıştır. İlk 2 tabaka ideal bulk pozisyonlarında dondurulmuş ve bunların her biri 2 adet hidrojenle soğurulmuştur. Geri kalan tüm atomik katmanlardaki atomlar ve gönderilen moleküller durulması ve en düşük enerjiye ulaşabilmesi için serbest

bırakılmıştır. Elektron-elektron etkileşmesi için, yoğunluk fonksiyonları teorisi (DFT) yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanılmıştır. Korelasyonlar için ise Perdew ve Zunger'in geliştirdiği yöntem kullanılmıştır [99]. Teorik olarak elde ettiğimiz örgü sabiti olan 5.47 Å tüm yüzey hesaplarında kullanılmıştır.

7.1.2. APTS molekülü

Silikon yüzeyler üzerine APTS molekülleri bağlanmadan önce molekülün kimyasal özellikleri incelenmiştir. APTS molekülü genel olarak üç ana birimden oluşmaktadır. Bunlar, Şekil 7.1'den de görülebileceği gibi; bir amino grup, bir alkil zincir ve silikon molekülüne oksijen atomları yardımı ile bağlanmış üç adet metoksi grubudur. APTS molekülünün yapısında bulunan metoksi grupları örnek yüzeylere bağlanmada ve oluşacak formasyonda önemli bir rol oynamaktadır. Buna ilaveten yapıdaki amino grupları da diğer aktif moleküllerin (örneğin; protein, DNA ve doku gibi) yüzeylere kolaylıkla bağlanmasına yardımcı olmaktadır. Genelde organik moleküller birçok konformasyon arasındaki ufak enerji değişiklikleri ile karakterize edilirler. APTS molekülünde bu enerji farklılıkları temel olarak serbest hareket edebilen alkil zincirden ve metoksi gruplarından kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada, APTS molekülü 20 Å'luk tekrarlayan kübik kutucuklar içinde düşünülmüş ve hesaplamalar minimum enerjili yapı elde edilene kadar devam etmiştir. Molekülün relaksasyonu sonucunda, APTS yapısındaki N—H, C—H, C—C ve C—O bağ uzunlukları sırası ile 1,01 Å, 1,10 Å, 1,53 Å ve 1,41 Å olarak belirlenmiştir. Teorik olarak bulunması gereken bağ uzunlukları ise yine sırayla 1,0 Å, 1,07 Å, 1,54 Å ve 1,43 Å'dur [100]. Literatürde Kanai ve çalışma arkadaşları N—H bağ uzunluğunu 1,02 Å olarak bulmuştur [101]. Motto ve çalışma arkadaşları ise C—H ve C—O bağ uzunlukları sırası ile 1,11 Å ve 1,39 Å olarak belirlemişlerdir [102]. Bulunan sonuçlar literatür ile oldukça iyi bir şekilde uyum göstermektedir [103]. Bunlara ilaveten, APTS molekülü için HOMO-LUMO boşluğu 4,41 eV olarak bulunmuştur.



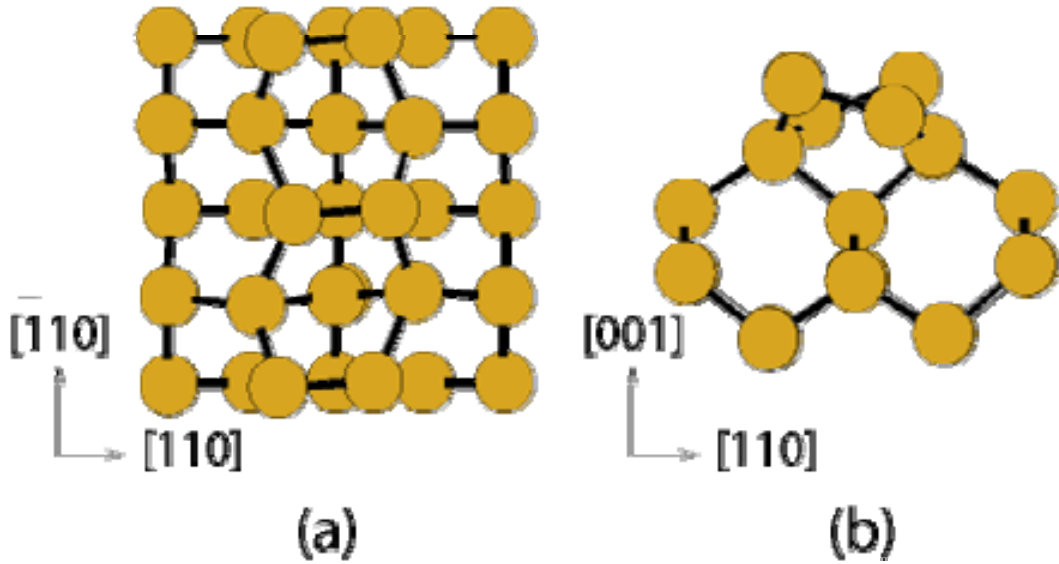
Şekil 7.1. APTS molekülünün yapısı.

7.1.3. Temiz Si(001)-2x2 yüzey

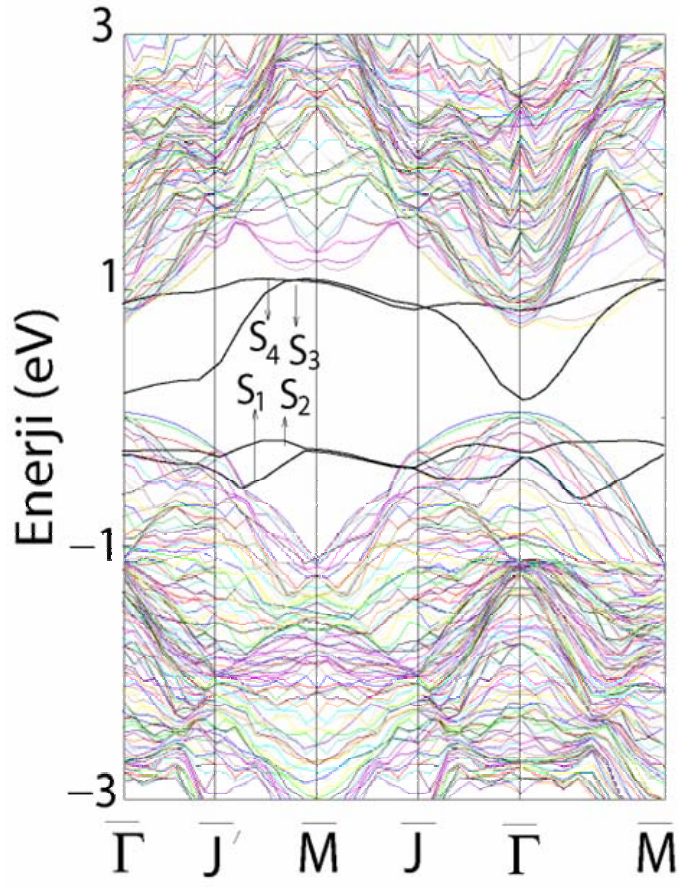
Bilindiği gibi Si(001) yüzeyler düşük sıcaklıkta değişen asimetric dimerleri içeren c(4x2) şeklinde yeniden yapılanır. Yüksek sıcaklıkta ise bu yeniden yapılanma (2x1) şeklinde olur. Gay ve Srivastava yaptıkları bir çalışmada değişen dimer (2x2) yeniden yapılanmasının (2x1) yeniden yapılanmasına göre dimer başına yaklaşık 0,24 eV daha enerjistik olduğunu belirlemişlerdir [104]. Ayrıca deneysel olarak bilinir ki, asimetric (2x2) yeniden yapılanmasındaki dimer bağ uzunlukları asimetric (4x2) yeniden yapılanmasına (2x1) yeniden yapılanmasına göre daha yakındır.

Yüzeyler üzerine APTS molekülleri bağlanmadan önce, değişen dimer yapısına sahip temiz Si(001)-(2x2) yüzeyler incelenmiştir (Şekil 7.2). Temiz yüzeyler üzerindeki Si—Si bağ uzunluğu 2,35 Å ve eğim açısı 19° olarak belirlenmiştir. Değişen dimer yapısındaki antifaz da yaklaşık aynı eğim açısı göstermektedir. Bu sonuçlar diğer LDA hesaplamaları ile uyum göstermektedir [104, 105]. Diğer yandan, Fritsch ve Pavone bu bağ uzunluğunu 2,33 Å gibi daha ufak bir değer olarak bulmuşlardır [105].

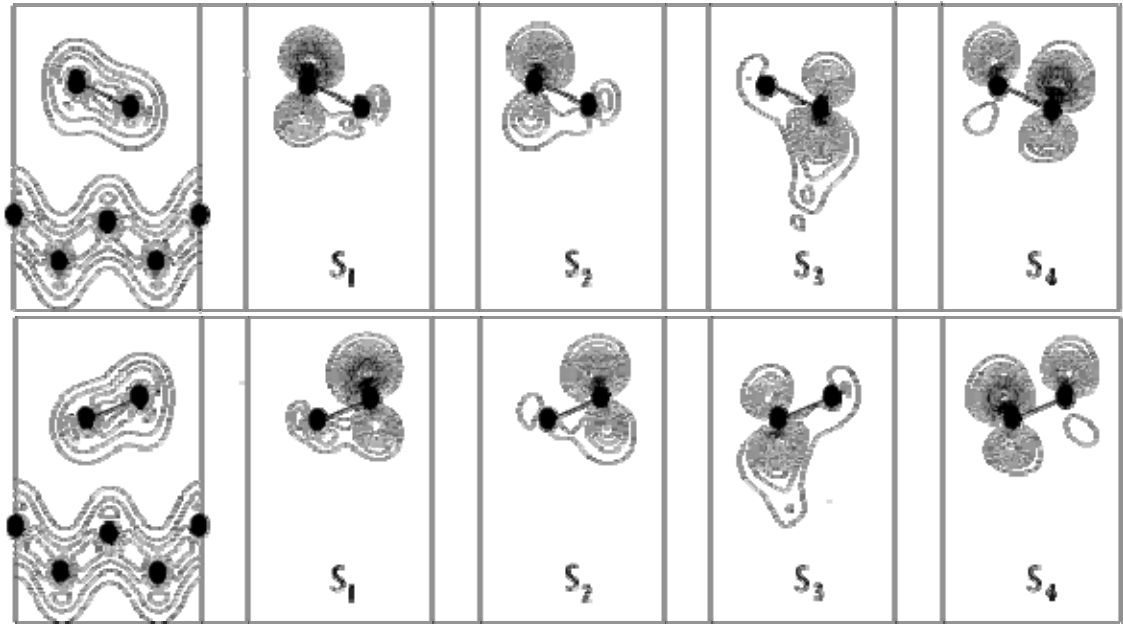
Bu çalışmalara ilaveten temiz Si(001)-(2x2) yüzeyler için Şekil 7.3'de gösterilen temel band aralığında toplam 4 adet yüzey durumu bulunmuştur. Bu ayırım ve bu durumların pozisyonları Fritsch ve Pavone tarafından yapılan ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırdıkları band hesaplamalarına çok benzemektedir [105]. Şekil 7.4'de toplam yük yoğunlukları ile her bir yüzey durumu için ilgili yük yoğunlukları gösterilmiştir. (2x2) Birim hücrelerinde bulunan dimerlere ait olan S_1 ve S_2 durumları hem birbirleri ile hem de S_3 ve S_4 durumlarına çok benzemektedir. Ayrıca, Si(001) yüzeyi için temel band aralığı yaklaşık 0,15 eV'a azalmıştır.



Şekil 7.2. Temiz Si(001)-(2x2) yüzey. (a) üstten görünüşü, (b) yandan görünüşü.



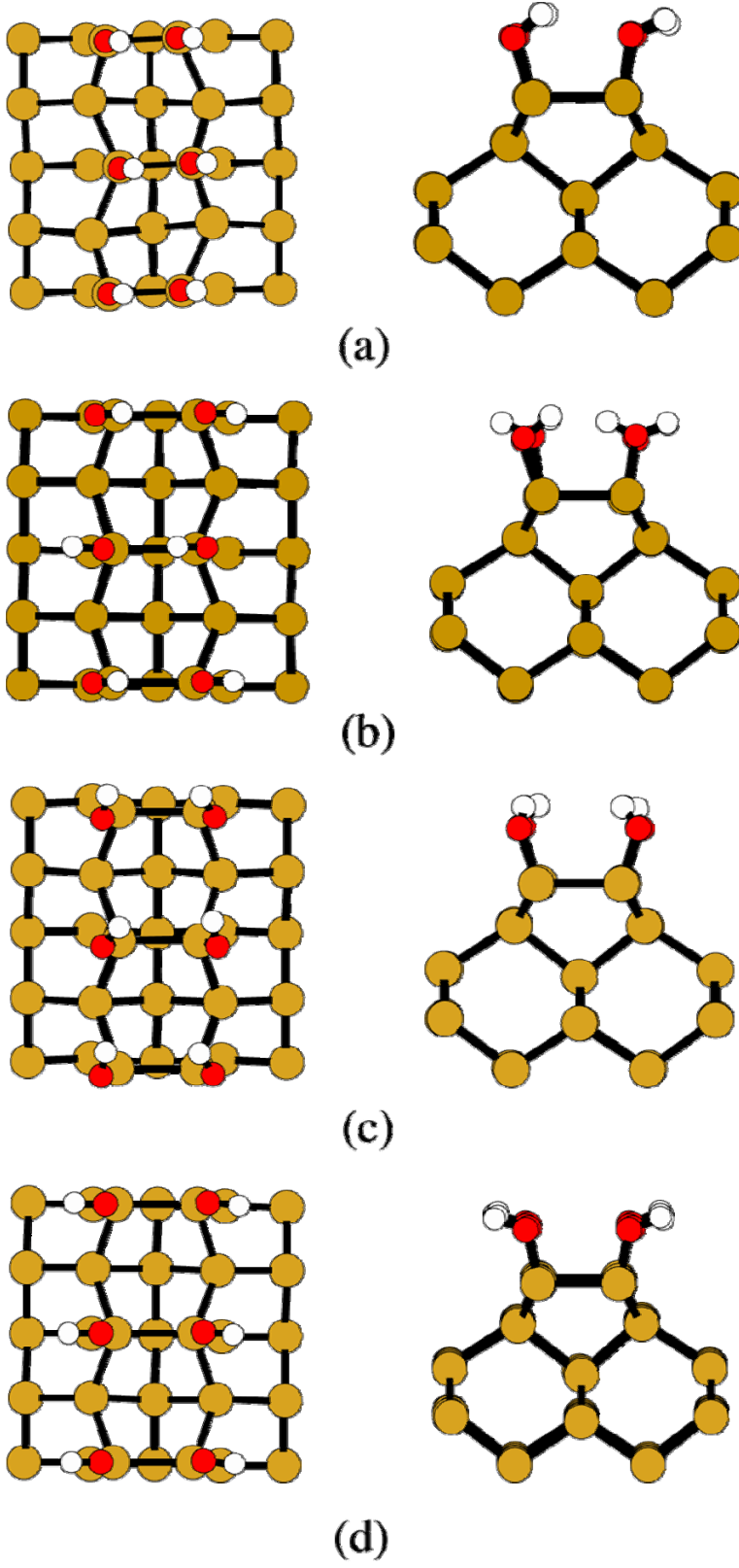
Şekil 7.3. Temiz Si(001) yüzey için band yapısı.



Şekil 7.4. Temiz Si(001)-(2x2) yüzey için elektronik toplam yük yoğunlukları ve kısmi elektronik yük yoğunluğu grafikleri.

7.1.4. Hidroksillenmiş Si(001)-(2x2) yüzey

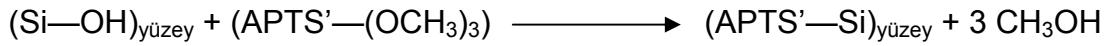
Yüzeylerde bulunan hidroksil (-OH) grupları alkoksisilan tek tabakalarının formasyonunu için gerekli moleküllerdir. Bu çalışmada, (2x2) birim hücrelerinde 4 adet dimer bileşeni mevcuttur. Bu silikon atomlarına 4 adet hidroksil grubu -OH yapısındaki H atomlarının orientasyonları göz önüne alınarak 4 farklı formasyonda bağlanmıştır (Şekil 7.5). Modellerin relaksasyonlarına bağlı olarak, başlangıç asimetrik Si-dimerlerden simetrik dimer formasyonuna ulaşılmıştır. Önerilen modeller için bulunan relatif enerji değerleri model (a), (b), (c) ve (d) için sırası ile 0,0, 0,01, 0,2 ve 0,6 eV olarak bulunmuştur. Model (a)'nın, komşu hidrojen atomlarının anti-simetrik düzenlenmesinin olduğu model (b)'den daha düşük enerjiye sahip olduğu belirlenmiştir. Model (a)'da bulunan H atomlarının düzenlenmesi literatürde Sque [95] ve Kanai [101] tarafında önerilen hidroksil düzenlenmesine çok benzemektedir. Relakse edilmiş geometride Si—Si dimerleri simetrik olmuşlardır. Ayrıca Si dimer bağ uzunluğu 2,36 Å'a artmıştır. Bu sonuç Kanai tarafından bulunan 2,37 Å değeri ile hemen hemen aynıdır [101]. Hesapladığımız Si—O bağ uzunluğu 1,68 Å'dur ve literatür ile uyum göstermektedir [106]. Bir diğer önemli parametrede O—H arasındaki bağ uzunluğudur ve hesaplamalar sonucunda 0,97 Å olarak bulunmuştur. Sque ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan hesaplamalarda bu bağ uzunluğu elmas yüzey üzerinde 1,01 Å olarak bulunmuştur [95]. Band hesaplamalarımızda temel band aralığında hidroksil gruplarından kaynaklanan herhangi bir yüzey durumu belirlenememiştir. Bu sonuca göre hidroksil gruplarının silikon yüzeyleri tamamen pasive ettiği söylenebilir.



Şekil 7.5. Hidroksillenmiş Si(001) yüzeyler için önerilen modellerin üstten ve yandan görünüşü.

7.1.5. APTS bağlanmış Si(001) yüzey

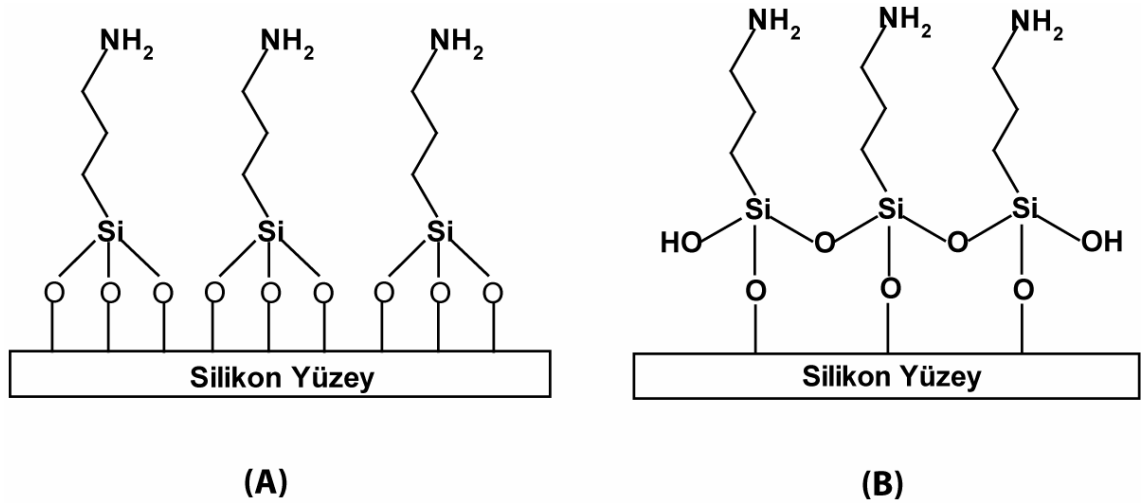
Literatürde silikon yüzeyler üzerine APTS molekülünün bağlanması ile ilgili teorik olarak önerilmiş bir yapı yoktur. APTS moleküllerinin hidroksillenmiş silikon yüzeyler üzerine kemisorpsiyon reaksiyonu aşağıdaki şematik şekilde yazılabilir;



Bu reaksiyonun anlamı, silikon yüzeyler üzerinde bulunan hidroksil grupları ile APTS molekülünün yapısında bulunan metoksi grupları arasında bir kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği şeklindedir. Bu reaksiyonda, APTS'deki metoksi grupları yüzeydeki —OH grupları ile reaksiyona girerek metanol molekülü açığa çıkar ve sonuç olarak molekül yüzey üzerine kimyasal olarak bağlanır. Deneysel olarak, organosilan molekülleri kullanılarak yüzeylerin kaplanmasında reaksiyon zamanı, sıcaklık, substratın hidratasyon derecesi, çözücünün cinsi, substratın silanizasyondan önceki temizlik prosedürü ve pH gibi birçok etken formasyonu etkiler. Bu sebeple, kendiliğinden düzenlenen tek tabaka sistemlerinin formasyon mekanizmasının anlaşılmasında teorik hesaplamalar önemli bir rol oynamaktadır.

Literatürde, silikon yüzeyler üzerine organosilan moleküllerinin kemisorpsiyonu ile ilgili olarak iki farklı formasyon mekanizması önerilmiştir. İlk önerilen mekanizmada, özellikle alkiltri-klorosilan molekülleri için, çözelti ortamında organosilan (ORS) molekülleri su molekülleri ile hızlı bir biçimde reaksiyona girerek ORS oligomerlerini oluştururlar. Bu oligomerlerde alkil zincirler sıkı bir biçimde paketlenmiş durumdadır ve enerjilerini minimize edebilmek için kendi aralarında van der Waals etkileşimi yaparlar. Ancak, bu yapıda zincirler arası itmeden dolayı polimerizasyonun tamamlanması mümkün değildir. Bu yüzden, kondenzasyon sonucu oluşan Si—OH bağları serbest haldedir. Oligomer molekülleri katı yüzeye difüze olduğunda öncelikle yüzey ile fiziksel bir etkileşim olur. Bu aşamada yürütücü kuvvet oligomerler

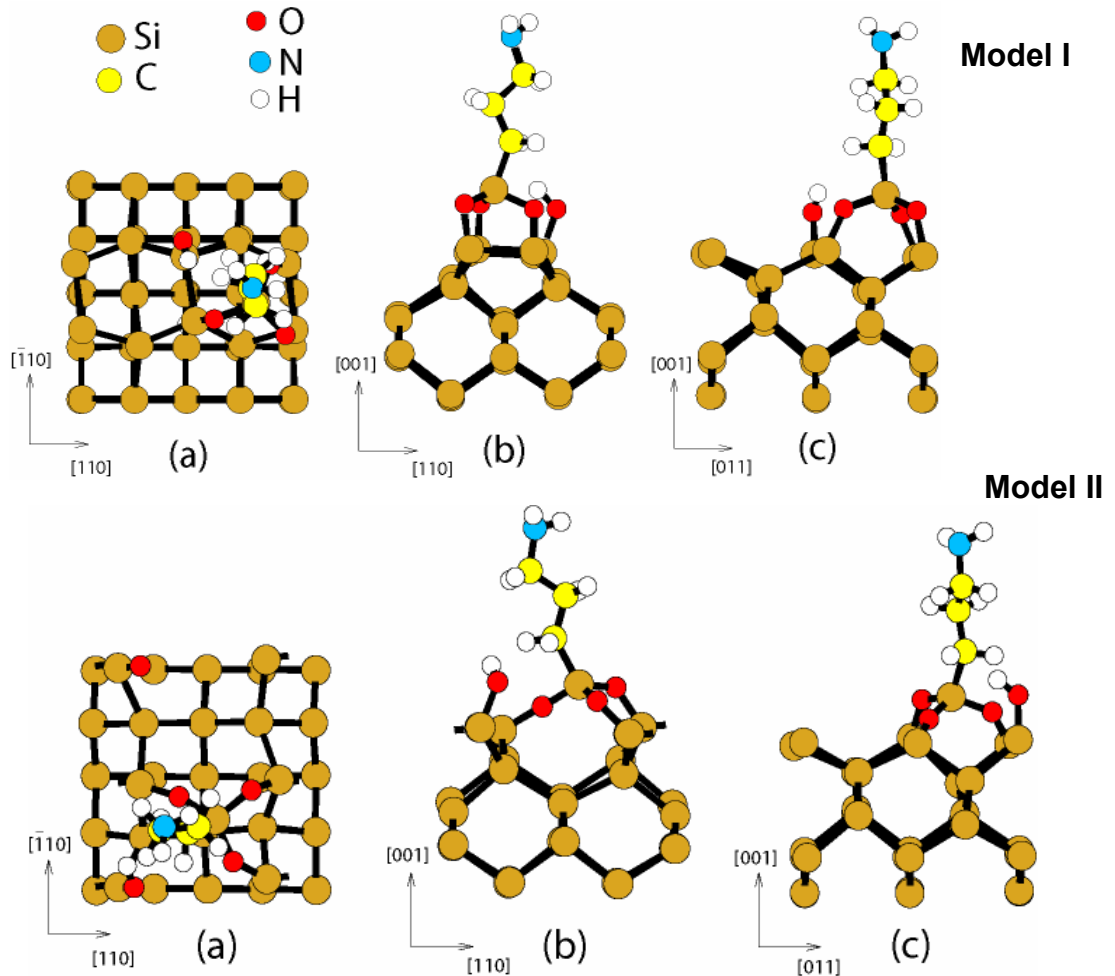
arasındaki yanıl etkileşimlerdir. Son ve en yavaş basamak yüzeyden su moleküllerinin ayrılması sonucu siloksan bağlarının (Si—O—Si) oluşumudur (Şekil 7.6 (B)). İkinci önerilen mekanizmada ise, özellikle alkoksisilan molekülleri için, durum alkiltriklorosilan moleküllerinden biraz farklıdır. Bunun nedeni alkoksisilan moleküllerinin triklorosilan moleküllerinden daha az reaktif olmasından kaynaklanmaktadır. Yani çözelti ortamında kondenzasyon reaksiyonu ve bunun sonucu oluşan oligomer molekülleri pek gözlenmez. Oligomerlerin yerine, monomerler doğrudan yüzeyde bulunan hidroksil grupları ile reaksiyona girerler. Bunun sonucu olarak da, alkoksisilan molekülleri üç noktalı bir bağlanma ile yüzeye kimyasal olarak bağlanırlar (Şekil 7.6 (A)). Ancak, eğer alkiltriklorosilan moleküllerinin formasyon ortamında su molekülleri yok ise bu moleküllerde üç noktalı bağlanma ile silikon yüzeylere bağlanabilirler.



Şekil 7.6. APTS molekülünün hidroksillenmiş silikon yüzeye bağlanma modelleri.

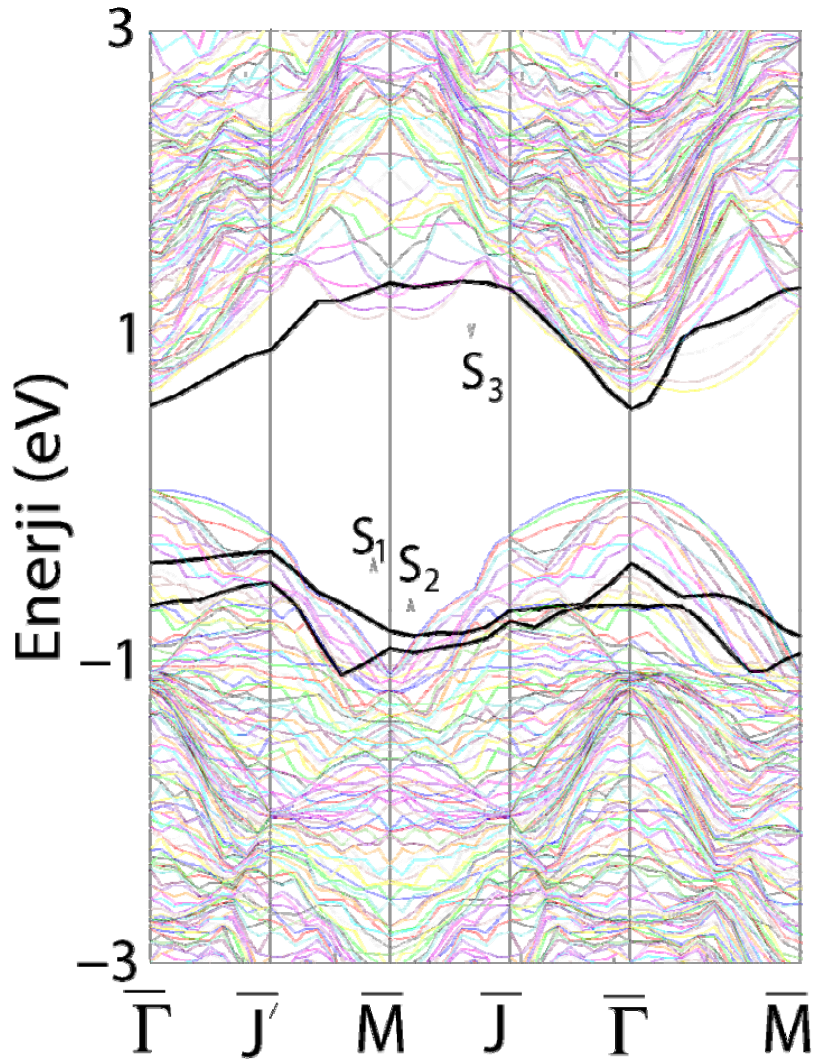
Bu çalışmada APTS moleküllerinin hidroksillenmiş silikon yüzeylere bağlanması ile ilgili olarak üç noktalı bağlanma modeli göz önüne alınmıştır. Bu amaç ile iki olası model önerilmiştir (Şekil 7.7). İlk olarak APTS molekülü silikon dimerlerin oluşturduğu tabanın tam üstünde düşünülmüştür (Model I). İkinci olarak ise molekülün ara kısımda olduğu varsayılmıştır (Model II). Bu iki modelin relaksasyonu sonucunda Model I'in Model II'ye göre her APTS

molekülü için yaklaşık 1,04 eV daha enerjilik olduğu belirlenmiştir. Model I için hesaplamalarımızda yüzeylerdeki Si—Si bağ uzunluğu 2,40 Å olarak belirlenmiştir. Yani yüzeyler üzerine APTS molekülü bağlandığında Si molekülleri arasındaki bağ uzunluğu yaklaşık %2 oranında artmıştır. APTS molekülünün üç noktadan bağlanması ile beraber oluşan Si—O bağ uzunlukları ise 1,54 Å ile 1,66 Å arasında değişmektedir. Diğer yandan APTS molekülünün yapısında bulunan Si atomu ile O molekülü arasındaki bağ uzunluğu ise 1,68 Å olarak bulunmuştur. Bulunan bağ uzunluğu literatürde bulunan değerler ile uyum içindedir [106]. Bunlara ilaveten APTS molekülü yapısındaki 3 karbonlu alkil zincirin boyunda herhangi bir değişim bulunamamış ve yüzey üzerinde dikey pozisyonu korumuştur.

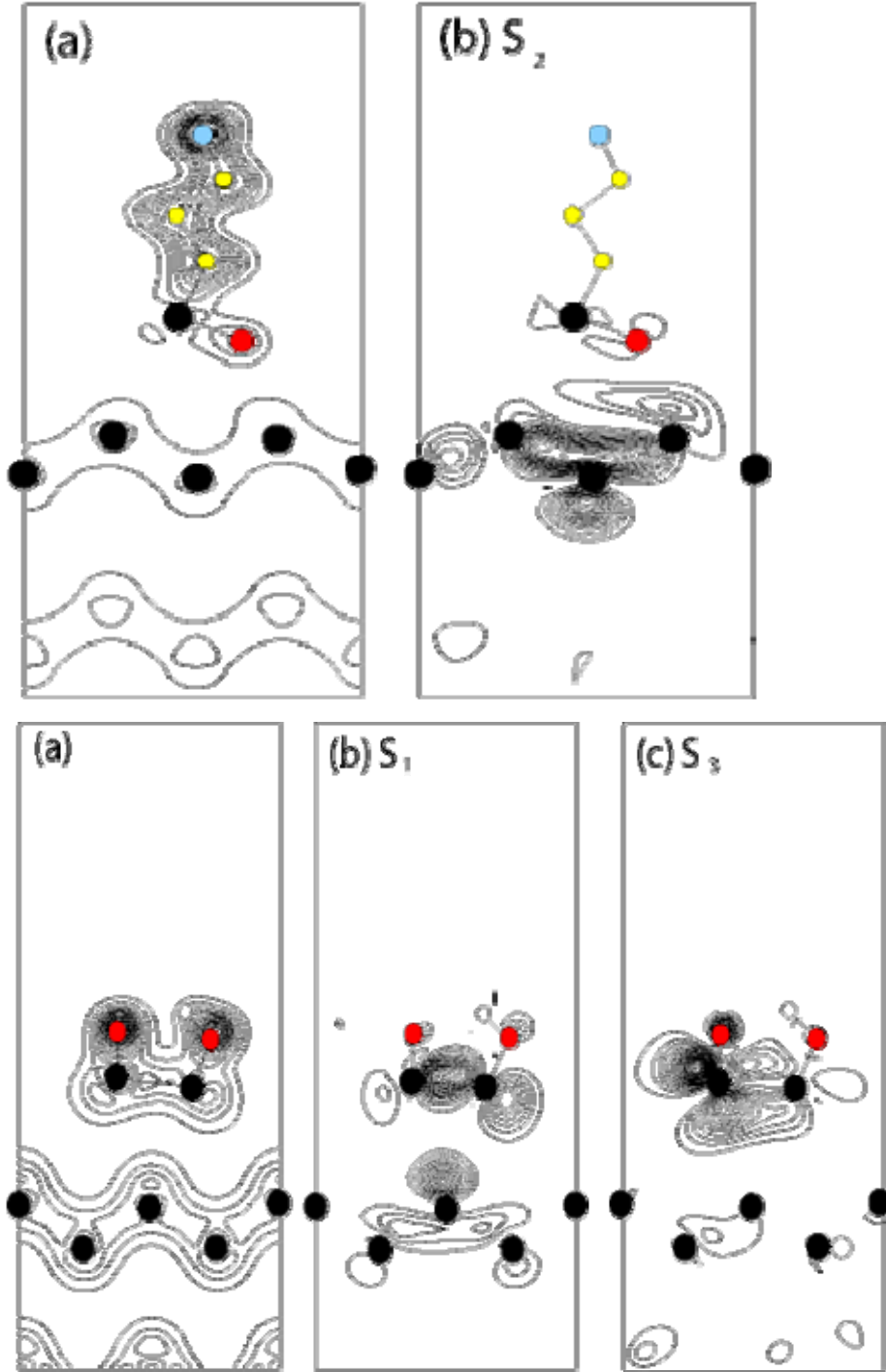


Şekil 7.7. APTS molekülün Si(001)-(2x2) yüzeyler üzerine bağlanma modelleri.

APTS molekülü bağlanması ile silikon yüzeyin yarı iletken yapısı bir miktar değişmekle beraber temel band aralığında iki adet yüzey durumu belirlenmiştir (Şekil 7.8). Şekil 7.9'da yüzey durumlarının toplam yük yoğunlukları ve bireysel yük yoğunlukları gösterilmiştir.



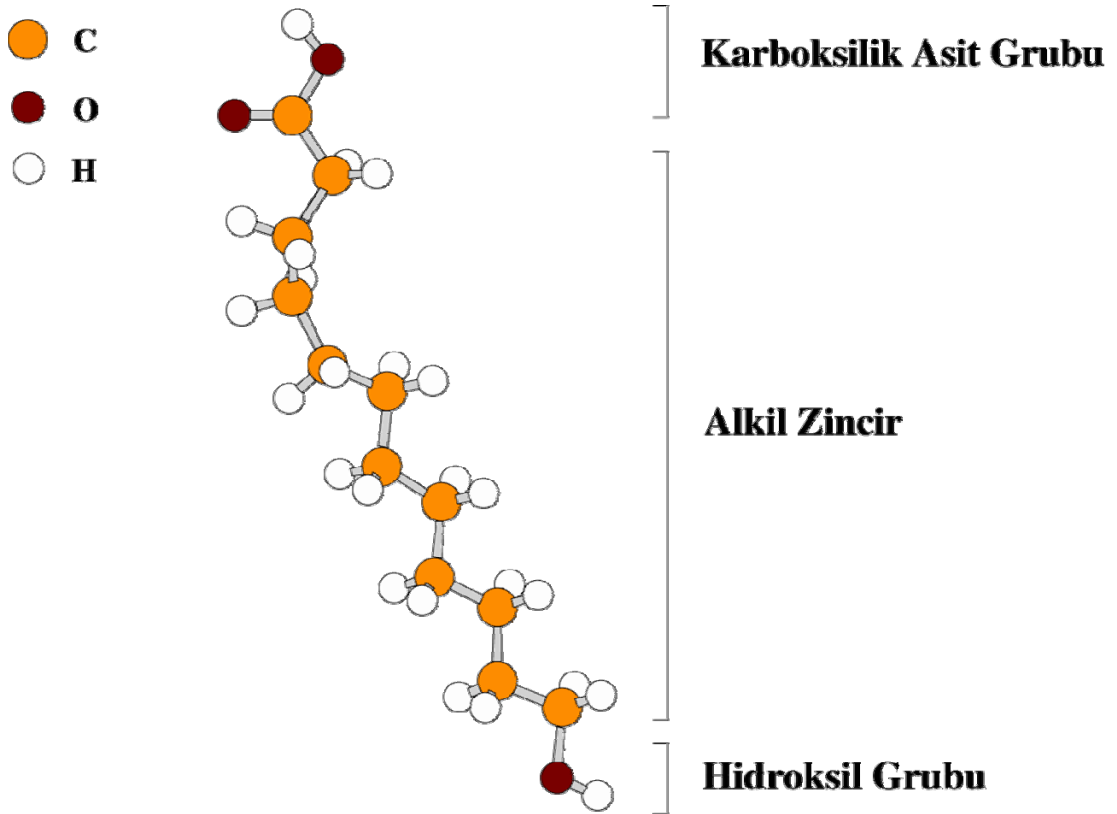
Şekil 7.8. APTS bağlı Si(001) yüzeyi için band yapısı.



Şekil 7.9. Üst kısım APTS bağlı Si(001) için toplam yük yoğunlukları. Alt kısım yüzey durumları için elektronik yük yoğunlukları.

7.2. Si(001)-(2x2) Yüzeyler Üzerine HDA ile Gerçekleştirilen Teoriksel Tasarım

Silikon yüzeyler üzerine HDA molekülleri bağlanmadan önce, izole edilmiş molekülün kimyasal ve fiziksel özellikleri analiz edilmiştir. Temel olarak, HDA molekülü 3 temel kısımdan oluşmaktadır. Bunlar, (i) bir hidroksil grup, (ii) uzun bir karbon zincir ve (iii) bir karboksilik asit ucudur. Molekül yapısında yer alan hidroksil ve karboksilik asit uçları molekülün yüzeylere bağlanmasında ve ileriki aşamalarda yüzeylerin fonksiyonalliklerinin artırılmasında önemli birer rol oynamaktadırlar. Bu çalışmada da molekülün öncelikle 20 Å genişliğinde kübik bir kutu içinde düşünülmüştür. Molekül yapısı minimum enerjiye bir başka deyişle en kararlı hale gelinceye kadar relaksasyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.10). HDA molekülün denge durumunda, molekül yapısında yer alan hidroksil grubundaki O—H bağ uzunluğu 0,97 Å olarak belirlenmiştir. Karboksilik asit ucundaki O—H, C=O ve C—OH bağ uzunlukları ise sırası ile 0,98 Å, 1,23 Å ve 1,36 Å bulunmuştur. Karbon zincirindeki C—C bağ uzunluğu 1,52 Å ile 1,56 Å arasında değişmektedir. Aynı şekilde alkil zincirdeki C—H bağ uzunlukları ise 1,09 Å – 1,10 Å arasında değiştiği belirlenmiştir. Çalışmamızda bulunan bu bağ uzunlukları literatürde bulunan değerler ile oldukça iyi bir uyum gösterdiği belirlenmiştir [100, 101]. İzole edilmiş HDA molekülü için HOMO-LUMO boşluğu 4.49 eV olarak ayrıca bulunmuştur.



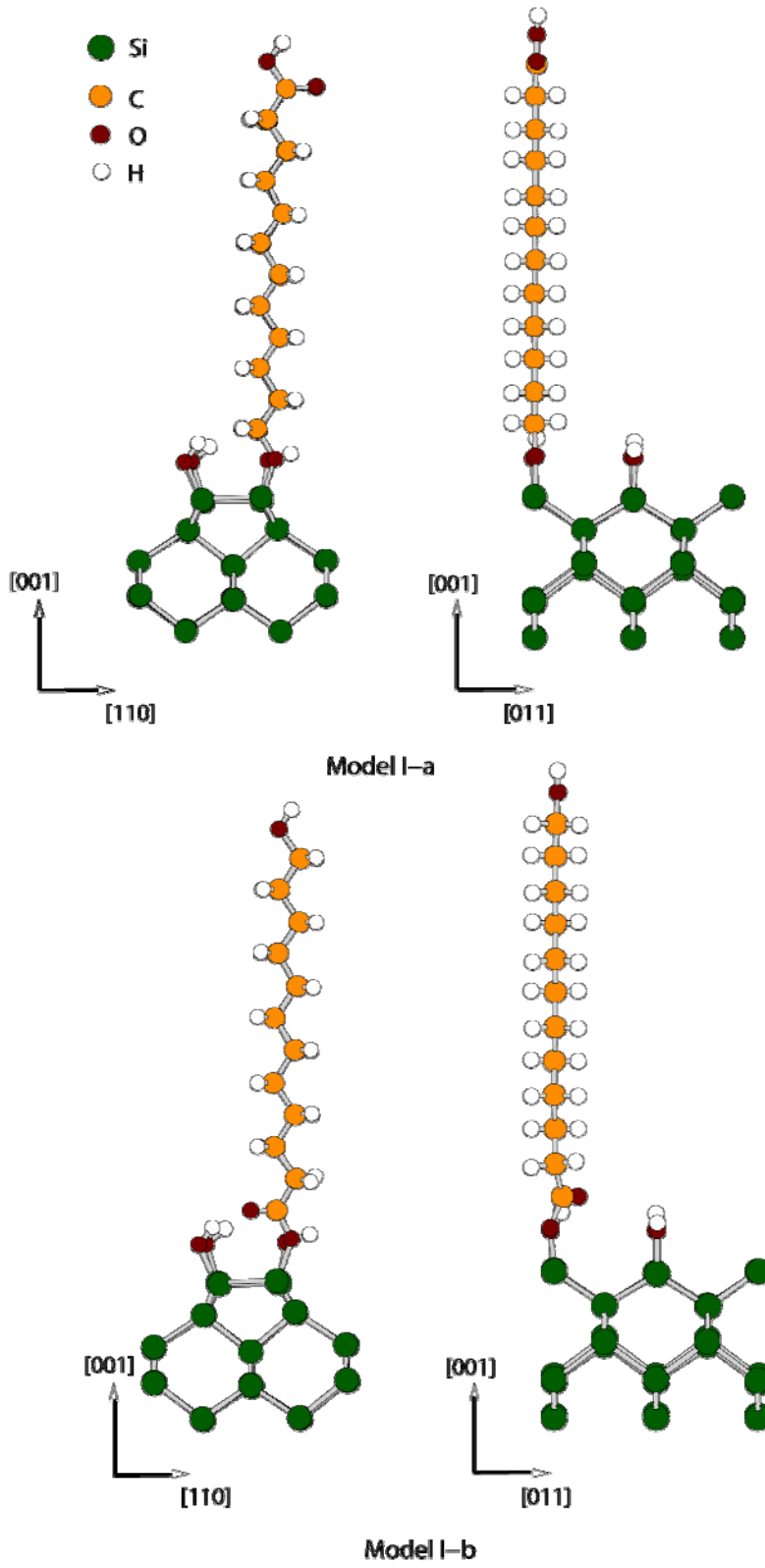
Şekil 7.10. HDA molekülünün yapısı.

7.2.1. HDA molekülünün Si(001) yüzeyler üzerine kemisorpsiyonu

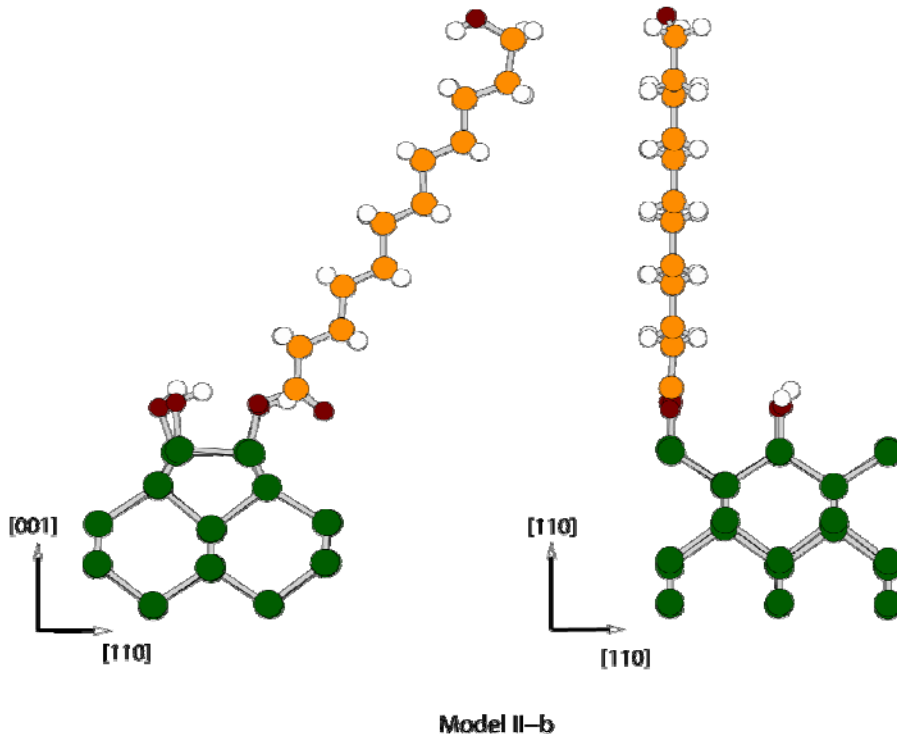
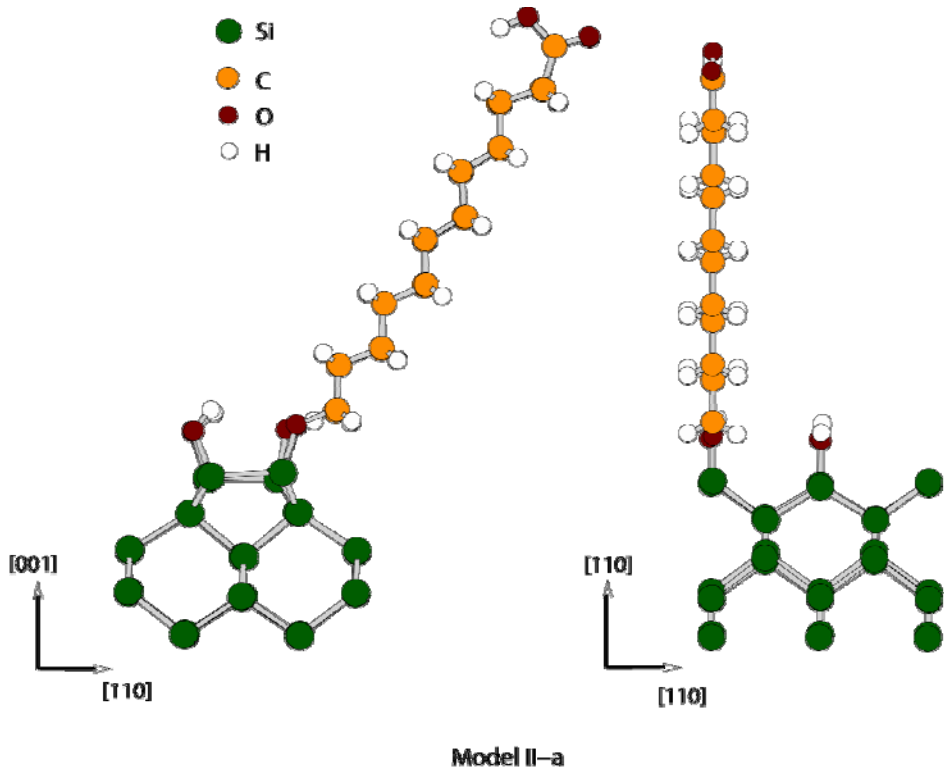
HDA molekülü APTS molekülünde olduğu gibi hidroksillenmiş Si(001)-(2x2) yüzeyler üzerine bağlanmıştır. Temiz ve hidroksillenmiş Si(001) yüzeyler ile ilgili çalışmalar bölüm 7.1.3.'de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir. HDA molekülleri Şekil 7.10'de görülebileceği gibi hidroksil ve karboksilik asit ucu olmak üzere iki farklı uç içermektedir. Her iki uçta yüzeylerde bulunan hidroksil gurubu ile reaksiyona girerek yüzeyler üzerine rahatlıkla bağlanabilir. Bu sebeple çalışmamızda, HDA molekülün iki aktif ucu için iki farklı bağlanma mekanizması önerilmiş ve enerjistik olarak hangi bağlanma ucunun ve hangi bağlanma şeklinin en kararlı olabileceği araştırılmıştır. İlk olarak molekülün hidroksil aktif ucu göz önüne alınarak (i) lineer ve (ii) açısıl olmak üzere silikon yüzeyler üzerine bağlanma gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.11). Benzer şekilde karboksilik asit ucu içinde aynı modeller yüzeyler

üzerine bağlanma mekanizması için önerilmiştir (Şekil 7.12). Öncelikle HDA molekülü lineer olarak hem hidroksil ucundan hem de karboksilik asit ucunda yüzeylere bağlanmıştır. Bu modellerin relaksasyonu sonucunda hidroksil ucundan lineer olarak bağlanma modeli diğer modele göre yaklaşık 0,15 eV daha enerjitik olduğu bulunmuştur. Açısal bağlanma modelinde ise HDA molekülü başlangıçta yüzeyler üzerine 28°'lik eğim açısı ile iki aktif uç göz önüne alınarak bağlanmıştır. Relaksasyon sonucunda hidroksil ucundan bağlanma modelinde eğim açısı 25°'ye karboksilik asit ucundan bağlanmada ise 22°'ye azaldığı belirlenmiştir. Enerjitik olarak bu iki model karşılaştırıldığında ise, hidroksil ucundan bağlanma modelinin karboksilik asit ucundan bağlanma modeline göre 0,34 eV daha enerjitik olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak her iki durumunda göz önüne alındığında relaksasyonlarına bağlı olarak hidroksil ucundan linner bağlanma modelinin diğer önerilen modellere göre daha kararlı olduğu bulunmuştur. Hesaplamalarımız sonucunda uzun karbon zincirinin uzunluğunda herhangi bir değişim belirlenmemiştir. Her iki model için bulunan C—H, C—C, C=O, C—OH, O—H ve Si—Si bağ uzunlukları tabloda gösterilmiştir (Çizelge 7.1).



Şekil 7.11. HDA'nın Silikon yüzeyler üzerine Lineer bağlanma modelleri. (I-a) Hidroksil ucu, (I-b) karboksilik asit ucu.

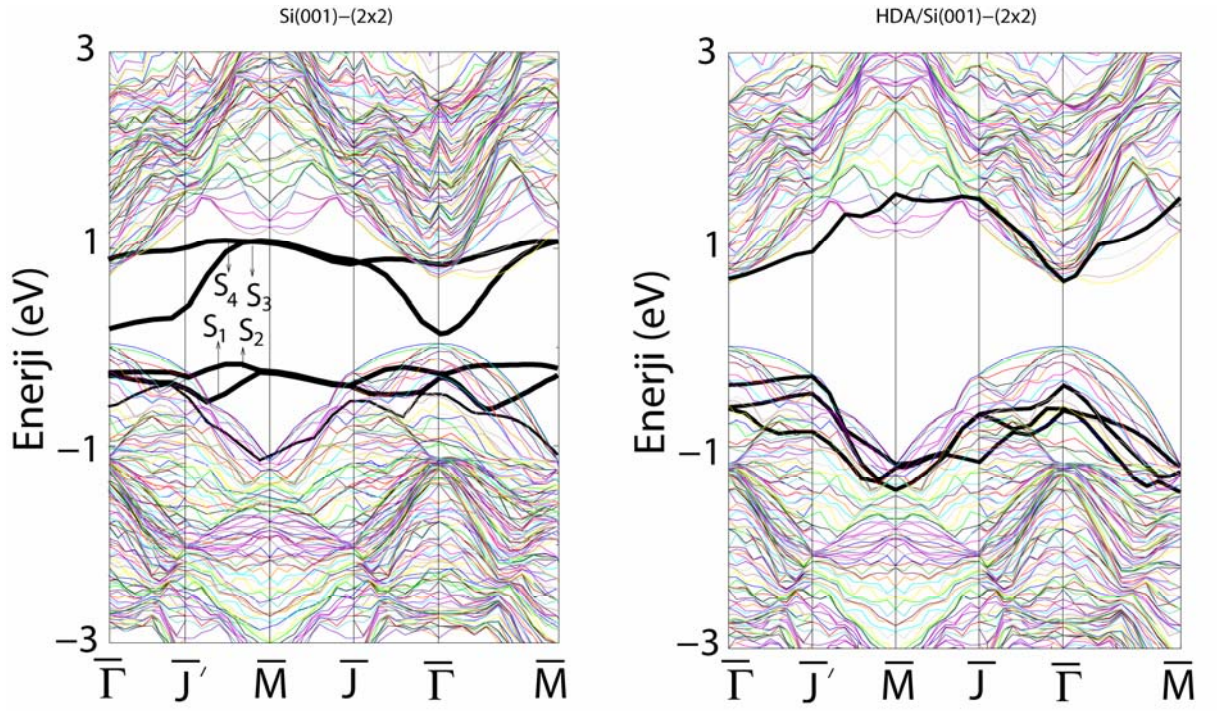


Şekil 7.12. HDA'nın Silikon yüzeyler üzerine açılma modelleri. (I-a) Hidroksil ucu, (I-b) karboksilik asit ucu.

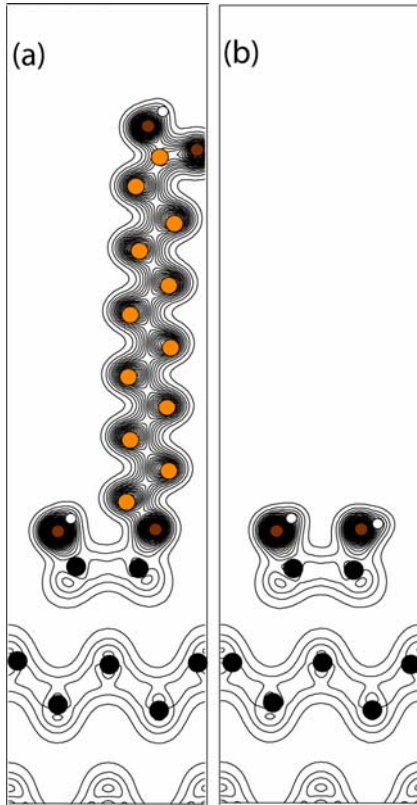
Çizelge 7.1. Si(001) yüzeyinde bulunan HDA molekülü için hesaplanan bağ uzunlukları (Å). r_{1-2} teorik olarak bulunması gereken bağ uzunluklarıdır [100].

	r_{C-H}	r_{C-C}	$r_{C=O}$	r_{C-OH}	r_{O-H}	r_{Si-Si}
Model I-a	1,09	1,53	1,22	1,37	0,97	2,43
Model II-a	1,09	1,55	1,23	1,38	0,97	2,42
r_{1-2}	1,07	1,54	1,29	1,51	1,04	2,34
Literatür	1,11 [101]	1,50 [103]	1,23 [101]	1,39 [101]	0,98 [101]	2,36 [103]

Bu çalışmalara ilaveten HDA bağlanmış Si(001)-(2x2) yüzeyinin elektronik band yapısı incelenmiştir (Şekil 7.13). Temiz Si(001) yüzeyinde toplam 4 adet yüzey durumu vardır. HDA molekülü bağlanması durumunda bu yüzey durumlarının hemen hemen kaybolduğu belirlenmiştir. HDA molekülü sonuç olarak Si yüzeyi pasive etmiştir (Şekil 7.13). Şekil 7.14'de Si(001) yüzeyi üzerine HDA molekülünün bağlanması sonucu oluşan toplam yük yoğunlukları verilmiştir.



Şekil 7.13. Temiz ve HDA bağlanmış Si(001) için band yapıları.



Şekil 7.14. HDA bağlanmış Si(001) yüzeyinin toplam yük yoğunlukları.

8. SONUÇLAR

❖ APTS, HDA ve EDA molekülleri kullanılarak Si(001) yüzeyleri üzerinde amino uç gruplu kendiliğinden düzenlenen tabakalar dizayn edilmiştir. Dizayn edilen yüzeylerin biyokimyasal malzemelere karşı spesifite göstermesi için hazırlanan yüzeylere biyotin ve streptavidin molekülleri sırası ile bağlanmıştır.

❖ Yüzeylerin kimyasal bileşimi X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak belirlenmiştir. XPS analizlerinden elde edilen C 1s ve N 1s pikleri, APTS, HDA ve EDA moleküllerinin yüzeyler üzerindeki varlığına bir kanıt oluşturmaktadır.

❖ APTS, HDA ve HDA-EDA molekülleri ile dizayn edilen yüzeylerin kalınlıkları sırası ile 6,3, 4,8 ve 6,7 nm olarak elipsometre cihazı kullanılarak bulunmuştur. Hidroksillenmiş silikon yüzeylerin ise kalınlığı 3,3 nm olarak bulunmuştur. Elipsometrik ölçümler APTS molekülünün çoklu tabaka oluşturacak şekilde düzenlediğini, HDA ve HDA-EDA moleküllerinin ise tek tabaka şeklinde düzenlendiğini göstermiştir.

❖ Dizayn edilen yüzeylerin 3-boyutlu, 2-boyutlu yüzey morfolojileri ve yüzeyler üzerindeki yükseklik dağılımları atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile belirlenmiştir. Hidroksillenmiş, APTS, HDA ve HDA-EDA bağlanmış Si(001) yüzeylerinin AFM görüntülerinden RMS değerleri sırası ile 0,323, 2,672, 0,570 ve 0,720 nm olarak tespit edilmiştir. AFM ölçümleri APTS molekülünün yüzeyler üzerine HDA molekülüne göre çok daha yoğun bağlandığını ve aynı zamanda çoklu tabaka oluşturacak şekilde düzenlenmeye girdiklerini göstermiştir.

❖ Yüzeylerin hidrofilik ve hidrofobik karakterleri su değme açısı ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Temiz, hidroksillenmiş, APTS, HDA ve HDA-EDA bağlanmış Si(001) yüzeylerinin su değme açıları sırası ile 71,9°, 0,3°, 56,8°, 38,3° ve 33,8° olarak belirlenmiştir. Su değme açısı ölçümleri yüzeyler

üzerinde oluşturulan filmlerin yüzeylerin hidrofobik yapısını değiştirdiği göstermiştir.

❖ APTS ve HDA-EDA molekülleri kullanılarak hazırlanan yüzeylerin biyokimyasal aktivite göstermeleri için sırası ile biyotin, streptavidin ve Protein A-FITC molekülleri bağlanmıştır. Elde edilen örneklerin yüzey desenleri Flüoresans mikroskobu ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar APTS ile hazırlanan yüzeylerin protein A moleküllerini HDA-EDA ile dizayn edilen yüzeylere göre daha yoğun bağladığını göstermiştir.

❖ Yüzeylerin spesifik tanıma çalışmaları IgG ve protein A molekülleri kullanılarak elipsometre ile kalınlık ölçümü ile araştırılmıştır. Elipsometrik ölçümlere göre APTS ile hazırlanan yüzeylerin IgG molekülünü HDA-EDA ile hazırlanan yüzeylere göre çok daha hızlı ve fazla miktarda tuttuğu belirlenmiştir.

❖ Yüzeyler üzerine APTS ve HDA ile hazırlanan kendiliğinden düzenlenen tek tabakaların nasıl bir bağlanma mekanizması izlediği teoriksel olarak VASP programı kullanılarak simule edilmiştir. Teoriksel hesaplamalar sonucu APTS molekülü için su içermeyen ortamda 3 noktalı bağlanma mekanizmasının önerilen diğer modellere göre daha enerjistik olduğu bulunmuştur. HDA molekülü için ise hesaplamalar sonucu hidroksil aktif uçundan ve lineer olarak bağlanma mekanizmasının asit ucunda bağlanmaya göre daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

❖ Teoriksel hesaplamalar sonucu APTS ve HDA ile hazırlanan yüzeylerin temiz Si(001)-(2x2) yüzeyinin elektronik band yapısını değiştirdiği belirlenmiştir.

❖ Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde APTS ve HDA-EDA ile hazırlanılacak akıllı biyolojik aktiviteye sahip yüzeylerin hastalıkların erken teşhisinde kullanılacak protein çip ya da DNA çip çalışmalarında verimli bir biçimde kullanılabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

1. Poole, C. P., Owens, F. J., "Introduction to Nanotechnology", **John Wiley & Sons, Inc.**, United State, 1-8 (2003).
2. Love, C. J., Estroff, A. L., Kribel, K. J., Nuzzo, G. R., Whitesides, M. G., "Self-assembled monolayers of thiolates on metal as a form of nanotechnology", **Chemical Review**, 105: 1103-1169, (2005).
3. Niemeyer, C. M., Mirkin, C. A., "Nanobiotechnology", **Wiley-VCH**, Germany, 5-15 (2004).
4. İnternet: Vizyon 2023 strateji belgesi, TÜBİTAK.
http://vizyon2023.tubitak.gov.tr/Strateji_Belgesi-V211.pdf (2005)*.
5. Sigal, G. B., Bambad, C., Baberis, A., Strominger, J., Whitesides, G. M., "A self assembled monolayer for the binding and study of histidine-tagged proteins by surface plasmon resonance", **Analytical Chemistry**, 68: 490-497, (1996).
6. Baim, C. D., Evall, J., Whitesides, G. M., "Formation of monolayer by coadsorption of thiols on gold: variation in the head group, tail group and solvent", **Journal of American Chemical Society**, 111: 7155-7164, (1989).
7. Baim, C. D., Whitesides, G. M., "Formation of monolayer by coadsorption of thiols on gold: variation in the length of the alkyl chain", **Journal of American Chemical Society**, 111: 7165-7173, (1989).
8. Müller, W., Ringsdorf, H., Rump, E., Wildburg, G., Zhang, X., Angermaier, L., Knoll, W., Liley, M., Spinke, J., "Attempts to mimic docking processes of the immune system: Recognition-induced formation of protein multilayers", **Science**, 262: 1706-1708, (1993).
9. Yuan, W., Oouji, W. J. V., "Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates", **Journal of Colloid and Interface Science**, 185: 197-200, (1997).
10. Brushan, B., Liu, H., "Nanotribological properties and mechanisms of alkythiol and biphenyl thiol self-assembled monolayers studied by AFM", **Physical Review B**, 63: 1-11, (2005).
11. Sugimura, H., Hozumi, A., Kameyama, T., Takai, O., "Organosilane self-assembled monolayers formed at the vapour/solid interface", **Surface and Interface Analysis**, 34: 550-54, (2002).

12. Hooper, A. E., Werho, D., Hopson, T., Palmer, O., "Evaluation of amine- and amide-terminated self-assembled monolayers as molecular glues for Au and SiO₂ substrates", **Surface and Interface Analysis**, 31: 809-814, (2001).
13. Allen, G. C., Sorbello, F., Altavilla, C., Castornia, A., Ciliberto, E., "Macro-, micro- and nano-investigation on 3-aminopropyltrimethoxysilane self-assembled monolayers", **Thin Solid Films**, 483: 306-311, (2005).
14. Satyanarayana, N., Sinha, S. K., "Tribology of PFPE overcoated self-assembled monolayers deposited on Si surface", **Journal of Physics D: Applied Physics**, 38: 3512-3522, (2005).
15. Wilber, J. L., Whitesides, G. M., "Nanotechnology", G. Timp, ed., **Springer-Verlag**, Germany, (1999).
16. Smith, K. R., Lewis, A. P., Weiss, S. P., "Patterning self-assembled monolayers", **Progress in Surface Science**, 75: 1-68, (2004).
17. Maboudian, R., "Surface processes in MEMS technology", **Surface Science Reports**, 30: 207-270, (1998).
18. Ho, C. M., Tai, Y. C., "Micro-electro-mechanical-systems (MEMS) and fluid flows", **Annual Review of Fluid Mechanics**, 30: 579-612, (1998).
19. Southern, E., Mir, K., Shchepinov, M., "Molecular interactions on microarray", **Nature Genetics**, 21: 5-9, (1999).
20. Major, R. C., Zhu, X. Y., "Two-step approach to the formation of organic monolayers on the silicon oxide surface", **Langmuir**, 17: 5576-80, (2001).
21. Klaus, J. W., Sneh, O., George, S. M., "Growth of SiO₂ at room temperature with the use of catalyzed sequential half-reactions.", **Science**, 278: 1934-1936, (1997).
22. Zhu, X. Y., Mulder, J. A., Bergerson, W. F., "Chemical vapor deposition of organic monolayers on Si(100) via Si-N linkages.", **Langmuir**, 15: 8147-8154, (1999).
23. Bain, C. D., "A new class of self-assembled monolayers: Organic thiols on gallium arsenide.", **Advanced Materials**, 4: 591-594, (1992).

24. Li, T. T. T., Waever,, M. J., "Intramolecular electron transfer at metal surfaces. 4. Dependence of tunneling probability upon donor-acceptor separation distance.", *Journal of American Chemical Society*, 106: 6107-6108, (1984).
25. Bain, C. D., Whitesides, G. M., "Molecular-level control over surface order in self-assembled monolayer films of thiols on gold.", *Science*, 240: 62-63, (1988).
26. Bain, C. D., Whitesides, G. M., "Correlations between wettability and structure in monolayers of alkanethiols adsorbed on gold.", *Journal of American Chemical Society*, 110: 3665-3666, (1988).
27. Bain, C. D., Biebuyck, H. A., Whitesides, G. M., "Comparison of self-assembled monolayers on gold: coadsorption of thiols and disulfides.", *Langmuir*, 5: 723-727, (1989).
28. Nuzzo, R. G., Allara, D. L., "Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces.", *Journal of American Chemical Society*, 105: 4481-4483, (1983).
29. Troughton ,E. B., Bain, C. D., Whitesides, G. M., Nuzzo, R. G., Allara, D. L., Porter, M. D., "Monolayer films prepared by the spontaneous self-assembly of symmetrical and unsymmetrical dialkyl sulfides from solution onto gold substrates: Structure, properties, and reactivity of constituent functional groups.", *Langmuir*, 4: 365-385, (1988).
30. Wasserman S. R., Tao Y. T., Whitesides G. M., "Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates.", *Langmuir*, 5, 1074-87, (1989).
31. Wasserman, S. R., Whitesides, G. M., Tidiwell, I. M., Ocko, B. M., Pershan, P. S., Axe, J. D., "The structure of self-assembled monolayers of alkylsiloxane on silicon: a comparison of results from ellipsometry and low-angle X-ray reflectivity.", *Journal of American Chemical Society*, 111: 5852-5861, (1989).
32. Sagiv, J., "Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces.", *Journal of American Chemical Society*, 102: 92-98, (1980).
33. Netzer, L., Sagiv, J., "A new approach to construction of artificial monolayer assemblies.", *Journal of American Chemical Society*, 105: 674-676, (1983).

34. Linford, M. R., Chidsey, C. D. E., "Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces.", *Journal of American Chemical Society*, 115: 12631-12632, (1993).
35. Linford, M. R., Fenter, P., Eisenberg, P. M., Chidsey, C. E. D., "Alkyl monolayers on silicon prepared from 1. Alkenes and hydrogen-terminated silicon.", *Journal of American Chemical Society*, 117: 3145-3155, (1995).
36. Tiberio, R. C., Craighead, M. L., Lau, T., Sheen, C. W., Allara, D. L., "Self assembled monolayer electron beam resist on GaAs.", *Applied Physics Letters*, 62: 476-478, (1993).
37. Fenter, P., Eisenberg, P., Li, J., Camillone, N., Bernasek, S., Scoles, G., Ramanarayanan, T. A., Liang, K. S., "Structure of octadecyl thiols self-assembled on the silver(111) surface", *Langmuir*, 7: 2013-2016, (1991).
38. Walczak, M. M., Chung, C., Stole, S. M., Widrig, C. A., Porter, M. D., "Structure and interfacial of spontaneously adsorbed n-alkanethiolate monolayers on evaporated silver.", *Journal of American Chemical Society*, 113: 2370-2378, (1991).
39. Laibinis, P. E., Whitesides, G. M., Allara, D. L., Tao, Y. T., Parikh, A. N., Nuzzo, R. G., "Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols.", *Journal of American Chemical Society*, 113: 7152-7167, (1991).
40. Laibinis, P. E., Fox, M. A., Folkers, J. P., Whitesides, G. M., "Comparison of self-assembled monolayers on silver and gold: mixed monolayers derived from $\text{HS}(\text{CH}_2)_{21}\text{X}$ and $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{Y}$ [X, Y= CH_3 , CH_2OH] have similar properties.", *Langmuir*, 7: 3167-3173, (1991).
41. Chang, S. C., Chao, I., Tao, Y. T., "Structure of self-assembled monolayers of aromatic derivatized thiols on evaporated gold and silver surfaces: Implication on packing mechanism.", *Journal of American Chemical Society*, 116: 6792-6805, (1994).
42. Laibinis, P. E., Whitesides, G. M., "Omega terminated alkanethiolate monolayers on surfaces of copper, silver, and gold have similar wettabilities.", *Journal of American Chemical Society*, 114: 1990-1995, (1992).
43. Golden W. G., Snyder C. D., Smith B., "Infrared reflection-absorption spectra of ordered and disordered arachidate monolayers on aluminum.", *Journal of Physical Chemistry*, 86, 4675-4678, 1982.

44. Allara, D. L., Nuzzo, R. G., "Spontaneously organized molecular assemblies.1. Formation, dynamics, and physical properties of n-alkanoic acid adsorbed from solution on an oxidized aluminum surface", *Langmuir*, 1: 45-52, (1985).
45. Schlotter, N. E., Porter, M. D., Bright, T. B., Allara, D. L., "Formation and structure of a spontaneously adsorbed monolayer of arachidic on silver.", *Chemical Physics Letters*, 132: 93-98, (1986).
46. Laibinis, P. E., Hickman, J. J., Wrighton, M. S., Whitesides, G. M., "Orthogonal self-assembled monolayers: Alkanethiols on gold and alkane carboxylic acids on alumina.", *Science*, 245: 845-847, (1989).
47. Chen, S. H., Frank, C. W., "Infrared and fluorescence spectroscopic studies of self-assembled n-alkanoic acid monolayers.", *Langmuir*, 5: 978-987, (1989).
48. Chau, L. K., Porter, M. D., "Composition and structure of spontaneously adsorbed monolayers of n-perfluorocarboxylic acids on silver.", *Chemical Physics Letters*, 167: 198-204, (1990).
49. Allara, D. L., Atre, S. V., Elliger, C. A., Snyder, R. G., "The formation of a crystalline monolayer of folded molecules by solution self-assembly of alpha, omega, alkanedioic acids on silver.", *Journal of American Chemical Society*, 113: 1852-1854, (1991).
50. Folkers, J. P., Garman, C. B., Laibinis, P. E., Buchholz, S., Whitesides, G. M., Nuzzo, R. G., "Self-assembled monolayers of long-chain hydroxamic acids on the native oxide of metals.", *Langmuir*, 11, 813-824, (1995).
51. Lee, T. R., "Heterogeneous catalysis on platinum and self-assembled monolayers on metal and metal oxide surfaces.", *Pure and Applied Chemistry*, 63: 821-828, (1991).
52. Black, A. J., Wooster, T. T., Geiger, W. E., Paddon-Row, M. N., "Synthesis of a rigid dimethoxynaphthalene-spacer-dithiol which spontaneously attaches to gold and platinum electrodes: properties of monolayer films in nonaqueous solvents.", *Journal of American Chemical Society*, 115: 7924-7925, (1993).
53. Hines, M. A., Todd, J. A., Guyot, S. P., "Conformation of alkanethiols on Au, Ag(111) and Pt(111) electrodes: A vibrational spectroscopy study.", *Langmuir*, 11: 493-497, (1995).

54. Putvinski, T. M., Schilling, M. L., Katz, E. H., Chidsey, C. E. D., Majsce A. M., Emerson A. B., "Self-assembly of organic multilayers with polar order using zirconium phosphate bonding between layers.", *Langmuir*, 6: 1567-1571, (1990).
55. Katz, H. E., Scheller, G., Putvinski, T. M., Schilling, M. L., Wilson, W. L., Chidsey, C. E. D., "Polar orientation of dyes in robust multilayers by zirconium phosphate-phosphonate interlayers.", *Science*, 254: 1485-1487, (1991).
56. Schilling, M. L., Katz, H. E., Stein, S. M., Shane, S. F., Wilson, W. L., Ungashe, S. B., Taylor, G. N., Putvinski, T. M., Chidsey, C. E. D., Buratto, S., "Structural studies of zirconium alkylphosphonate monolayers and multiplayer assemblies.", *Langmuir*, 9: 2156-2160, (1993).
57. Kleinfeld, E. R., Ferguson, G. S., "Stepwise formation of multilayered nanostructural films from macromolecular precursors.", *Science*, 265: 370-373, (1994).
58. Feng, S., Bein, T., "Growth of oriented molecular sieve crystals on organophosphonate films.", *Nature*, 368: 834-836, (1994).
59. Maoz, R., Sagiv, J., "Penetration controlled reactions in organized monolayer assemblies. III. Organic permanganate interaction with self-assembling monolayers of long chain surfactans.", *Thin Solid Films*, 132: 135-151, (1985).
60. Tillman, N., Ulman, A., Penner, T. L., "Formation of multilayers by self-assembly.", *Langmuir*, 5: 101-111, (1989).
61. Bain, C. D., Troughton, E. B., Tao, Y. T., Evall, J., Whitesides, G. M., Nuzzo, R. G., "Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold.", *Journal of American Chemical Society*, 111: 321-335, (1989).
62. Bryant, M. A., Pemberton, J. E., "Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols: behaviour of films at gold and comparison to films at silver.", *Journal of American Chemical Society*, 113: 8284-8293, (1991).
63. Bryant, M. A., Pemberton, J. E., "Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols at silver [electrodes].", *Journal of American Chemical Society*, 113: 3629-3637, (1991).

64. Strong, L., Whitesides, G. M., "Structure of self-assembled monolayers films of organosulfur compounds adsorbed on gold single crystals: electron diffraction studies.", *Langmuir*, 4: 546-558, (1988).
65. Chidsey, C. E. D., Loiacono, D. N., "Chemical functionality in self-assembled monolayers: structural and electrochemical properties.", *Langmuir*, 6: 682-691, (1990).
66. Camillone, N., III, Eisenberg, P. Leung, T. Y. B., Schwartz, G., Poirier, G. E., Tarlov, M. J., " New monolayer phases of n-alkanethiols self assembled on Au(111): preparation, surface characterization and imaging.", *Journal of Chemical Physics*, 101: 11031-11036, (1994).
67. Çaykara, T., "Trietoksi vinil silan-metil metakrilat kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (1996).
68. Internet, http://users.aber.ac.uk/ruw/teach/340/stm_intro.html*
69. Internet, Hacettepe Üniversitesi, Kişisel web sayfası, http://yunus.hacettepe.edu.tr/~emrecan/stm/stm_ve_tar.html, (2005)*.
70. Çelik, G., "İnce filmlerin optik özelliklerinin elipsometrik yöntemle tayini", Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, (2000).
71. Yücel, B. M., "Film örnekleri üzerinde zamanla kendiliğinden oluşan yüzey katmalarının elipsometrik yöntemle incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas, (1992).
72. Çakmak, M., "Theoretical studies of structural and electronic properties of overlayers on semiconductor surfaces", Doktora Tezi, *Exeter University*, Exeter, (1999).
73. Jensen, F., "Introduction to computational chemistry", *John Wiley & Sons Inc.*, United State, (1999).
74. Pulay, P., "Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules", *Molecular Physics*, 17: 197-204, (1969).
75. Martin, M. L. J., Alsenoy, V. C., "Structure and vibrational spectra of the azabenzenes. A Density functional study including exact exchange contributions.", *Journal of Physical Chemistry*, 100: 6973, (1996).

76. Pulay, P., "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio methods in quantum chemistry-11.", Ed. By Lawley, K. P., **John & Wiley Sons Inc.**, United State, (1987).
77. Zhang, F., Srinivasan, M. P., "Self-assembled molecular films of aminosilanes and their immobilization capacities", *Langmuir*, 20: 2309-2314, (2004).
78. Hozumi, A., Yokogawa, Y., Kameyama, T., "Amino-terminated self-assembled monolayers on a SiO₂ surface formed by chemical vapor deposition", *Journal of Vacuum Science and Technology A.*, 19: 1812-1816, (2001).
79. Aspnes, D. E., in: E. D. Palik (Ed.), "*Handbook of Optical Constants of Solids*", **Academic Press**, Orlando, United States, 89-90 (1985).
80. Lee, S. J., Yu, A. C. C., Lo, C. C. H., Fan, M., "Optical properties of monodisperse FePt nanoparticle films", *Physica Status Solida A*, 201: 3031-3036, (2004).
81. Easwarakhanthan, T., "Nulling ellipsometry in the study of chemical treated Si surfaces", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30: 1151-1156, (1997).
82. Facci, P., Alliata, D., Andolfi, L., Schnyder, B., Kotz, R., "Formation and characterization of protein monolayers on oxygen-exposing surfaces by multiple-step self-chemisorption", *Surface Science*, 504: 282-292, (2002).
83. Goncalves, C., Martins, M. C. L., Barbosa, M. A., Ratner, B. D., "Protein adsorption on 18-alkyl chains immobilized on hydroxyl-terminated self assembled monolayers", *Biomaterials*, 26: 3891-3899, (2005).
84. Denise, F., Petri, S., Wenz, G., Schunk, P., Schimmel, T., "An improved method for the assembly of amino-terminated monolayers on SiO₂ and the vapor deposition of gold layers", *Langmuir*, 15: 4520-4523, (1999).
85. Tsukruk, V. V., Bliznyuk, V. N., "Adhesive and friction forces between chemically modified silicon and silicon nitride surfaces", *Langmuir*, 14: 446-455, (1998).
86. Haller, I., "Covalently attached organic monolayers on semiconductor surfaces", *Journal of American Chemical Society*, 100: 8050-8055, (1978).

87. Wang, A., Tang, H., Cao, T., Salley, S. O., Simon, K. Y., "In vitro stability of organosilane self-assembled monolayers and multilayers", ***Journal of Colloid and Interface Science***, 291: 438-447, (2005).
88. Toworfe, G. K., Composto R. J., "Nucleation and growth of calcium phosphate on amine-, carboxyl- and hydroxyl-silane self-assembled monolayers", ***Biomaterials***, 27: 631-642, (2006).
89. Kulkarni, S. A., Mirji, S. A., Mandale, A. B., Gupta, R. P., Vijayamohan, K. P., "Growth kinetics and thermodynamic stability of octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer on Si(001) substrate", ***Materials Letters***, 59: 3890-3895, (2005).
90. Yam, C. M., Deluge, M., Tang, D., Kumar, A., Cai, C., "Preparation, characterization, resistance to protein adsorption, and specific avidin-biotin binding of poly(amidoamine) dendrimers functionalized with oligo(ethylene glycol) on gold", ***Journal of Colloid and Interface Science***, 296: 118-130, (2006).
91. Beamson, G, Briggs, D., "High Resolution XPS of Organic Polymers", ***Wiley-Inc***, New York, NY, (1992).
92. Hoffman, C., Tovar, G. E. M., "Mixed self-assembled monolayers (SAMs) consisting of methoxy-tri(ethylene glycol)-terminated and alkyl-terminated dimethylchlorosilanes control the non-specific adsorption of proteins at oxidic surfaces", ***Journal of Colloid and Interface Science***, 295: 427-430, (2006).
93. Perring, M., Dutta, S., Arafat, S., Mitchell, M., Kenis, P. J. A., Bowden, N. B., "Simple methods for the direct assembly, functionalization, and patterning of acid-terminated monolayers on Si(111)", ***Langmuir***, 21: 10537-10541, (2005).
94. Zhou, J. G., Hagelberg, F., "Coverage dependence of the 1-propanol adsorption on the Si(001) surface and fragmentation dynamics", ***Physical Review B***, 73: 155307, (2006).
95. Sque, S. J., Jones, R., Briddon P. R., "Structure, electronics, and interaction of hydrogen and oxygen on diamond surfaces", ***Physical Review B***, 73: 085313, (2006).
96. Kim, H. J., Cho, J. H., "Two reaction pathways of acetic acid on the Si(001) surface: Density-functional calculations", ***Physica Review B***, 72: 195305, (2005).
97. Ulmann, A., "Formation and structure of self-assembled monolayers", ***Chemical Reviews***, 96, 1533-1554, (1996).

98. Hooper, A. E., Werno, D., Hopson, T., Palmer, O., "Evaluation of amine- and amide-terminated self-assembled monolayers as 'Molecular glues' for Au and SiO₂ substrates", **Surface and Interface Analysis**, 31: 809-814, (2001).
99. Perdew, J. P., Zunger, A., "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", **Physical Review B**, 23: 5048-5052, (1981).
100. Burn, G., "Solid State Physics", **Academic Press**, United States, 163 (1990).
101. Kanai, Y., Cicero, G., Selloni, Car, R., Gali, G., "A theoretical study of biotin chemisorption on Si—SiC(001) surfaces", **Journal of Physical Chemistry B**, 109: 13656-13662, (2005).
102. Motto, R., Srivastava, G. P., Ferraz, A. C., "Methanol adsorption on silicon (001)", **Surface Science**, 575: 287-299, (2005).
103. Choudhary, D., Clancy, P., Bowler, D. R., "Adsorption of pentacene on a silicon surface", **Surface Science**, 578: 20-26, (2005).
104. Gay, S. C. A., Srivastava, G. P., "Pseudopotential studies of co-adsorption of group-V elements and Ge on Si(001) surfaces", **Surface Science**, 443: 253-264, (1999).
105. Fristch, J., Pavone, P., "Ab initio calculation of the structure, electronic states, and the phonon dispersion of the Si(100) surface", **Surface Science**, 344: 159-173, (1995).
106. Ignatev, I. S., Partal, F., Gonzales, J. J. L., "Intramolecular hydrogen bonding in silanediols", **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, 678: 249-256, (2004).

* Bu internet kaynaklarından almış olduğum bilgiyi basılı kaynaklardan bulamadığımdan dolayı kullanıyorum.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DEMİREL, Gökhan
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 23.10.1978, Ankara
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (312) 212 60 30
Faks : 0 (312) 212 22 79
e-mail : nanobiotechnology@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2002
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2000
Lise	Bahçelievler Deneme Lisesi	1995

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2002-	Gazi Üniversitesi	Araş. Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Basketbol, Formula-1, İleri teknolojiler