



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOBİLİM ve NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

NANOBİLİM ve NANOMÜHENDİSLİK TEZLİ Y. L. PROGRAMI

**KARBON TABANLI MALZEME SENTEZİ ve SİLİKON DİOKSİT
YÜZEYLERE UYGULANARAK MİKRO/NANO PİPET ÜRETİMİ**

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

AYŞEGÜL KAHRAMAN

Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. Kaan KEÇECİ

Temmuz-2017

ONAY

İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans öğrencisi olan Ayşegül KAHRAMAN' ın hazırladığı ve jüri önünde savunduğu "Karbon Tabanlı Malzeme Sentezi ve Silikon Dioksit Yüzeyle Uygulanarak Nano- veya mikro- Pipet Üretimi" başlıklı tez başarılı kabul edilmiştir.

JÜRİ ÜYELERİ

İMZA

Tez Danışmanı:

[Yrd. Doç. Dr. Kaan KEÇECİ]

.....

Kurumu: İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Üyeler:

[Prof.Dr.Nevim SAN]

.....

Kurumu: Yıldız Teknik Üniversitesi

[Doç.Dr.Sevda AVCI]

.....

Kurumu: İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 03.07.2017

ETİK İLKELERE UYGUNLUK BEYANI

İstanbul Medeniyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü bünyesinde hazırladığım bu Yüksek Lisans tezinin bizzat tarafımdan ve kendi sözcüklerimle yazılmış orijinal bir çalışma olduğunu ve bu tezde;

- 1- Çeşitli yazarların çalışmalarından faydalandığımda bu çalışmaların ilgili bölümlerini doğru ve net biçimde göstererek yazarlara açık biçimde atıfta bulunduğumu;
- 2- Yazdığım metinlerin tamamı ya da sadece bir kısmı, daha önce herhangi bir yerde yayımlanmışsa bunu da açıkça ifade ederek gösterdiğimi;
- 3- Alıntılanan başkalarına ait tüm verileri (tablo, grafik, şekil vb. de dahil olmak üzere) atıflarla belirttiğimi;
- 4- Başka yazarların kendi kelimeleriyle alıntıladığım metinlerini kaynak göstererek atıfta bulunduğum gibi, yine başka yazarlara ait olup fakat kendi sözcüklerimle ifade ettiğim hususları da istisnasız olarak kaynak göstererek belirttiğimi,

beyan ve bu etik ilkeleri ihlal etmiş olmam halinde bütün sonuçlarına katlanacağımı kabul ederim.

Ayşegül Kahraman

[İmza]

İÇİNDEKİLER

ONAY	i
ETİK İLKELERE UYGUNLUK BEYANI	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET VE ANAHTAR KELİMELER	ix
ABSTRACT AND KEYWORDS	x
I. GİRİŞ	1
A. Cam nano- veya mikro- pipetler.....	1
B. Karbon Nano- veya mikro- Pipetler	6
II. MATERYALLER	11
III. DENEYSEL	12
A. Kimyasal Buhar Biriktirme (Cvd) İle Grafen Elde Edilmesi	12
1. CVD yöntemi için hazırlık aşaması	12
2. CVD Yöntemi ile Grafen Sentezi	12
3. Grafen tabakasının elektroliz ile bakır şeritten ayrılması	14
B. Kaynaşmış Silika Camın Fiziksel Olarak Grafen Kaplanması.....	16
1. Kaynaşmış silika cam temizleme protokolü	16
2. Kaynaşmış silika camın yüzeyinin grafen ile kaplanması	16
C. CVD İle Kaynaşmış Silika Camın Elmas Benzeri Karbon Kaplanması	17
D. Kuartz Cam Pipet Üretimi.....	18
E. Cam Pipetin İç Yüzeyinin Karbon Kaplanması.....	20
1. Vakum yöntemi ile pipetin iç yüzeyinin grafen kaplanması.....	20
F. Cam Pipetin CVD ile Elmas Benzeri Karbon Kaplanması.....	20
IV. KARAKTERİZASYON	22
A. Kaynaşmış Silika Camın Fiziksel Olarak Grafen Kaplanması	22
1. Optik mikroskop	22
2. Raman spektroskopisi	22
3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	25
B. Elmas Benzeri Karbon Kaplı Kaynaşmış Silika Yüzeyin Karakterizasyonu ...	27
1. Optik mikroskop	27
2. Raman spektroskopisi	27
3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	29
4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	29
C. Kuartz pipetin Karakterizasyonu	31
1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	31
D. Vakum Yöntemi İle İç Yüzeyi Grafen Kaplı Pipetin Karakterizasyonu.....	32
1. Optik mikroskop	32
E. Elmas benzeri Karbon kaplı Nano- veya mikro- Pipetin Karakterizasyonu.....	33

1. Optik mikroskop.....	33
2. Akım-Potansiyel grafikleri.....	34
V. SONUÇ.....	36
KAYNAKÇA.....	38
Özgeçmiş	41

KISALTMALAR

CVD: Kimyasal Buhar Birikimi

XRD: X-Işını Kristalografisi

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

AFM: Atomik Kuvvet Mikroskobu

DLC: Elmas Benzeri Karbon

PVD: Fiziksel Buhar Birikimi

KNP: Karbon Nano Pipet

TABLO LİSTESİ

Tablo 1: Pipet üretim için cihaz parametreleri.....	19
Tablo 2: 5 ve 50 wattaki Raman pikleri.....	23
Tablo 3: 50 watta 4 farklı bölge için alınmış Raman sinyallerinin (D, G ve 2D için) bulunduğu dalga sayıları.....	25
Tablo 4: DLC kaplama için alınan Raman değerleri.....	28

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Kuartzın kimyasal yapısı (www. sites. udel. edu,2017)	2
Şekil 2. Nanopipetin kimyasal modifikasyonu (Fu,Yaqin, v.d.,2009)	3
Şekil 3. DNA sensörü Akım-potansiyel grafiği (Fu,Yaqin, v.d.,2009).....	4
Şekil 4. Nanosensörün şematik gösterimi (Piper, v.d.,2006).....	4
Şekil 5. ITIES'e dayalı nörotransmitter sensörü şematik gösterimi (Colombo, v.d. 2015)	5
Şekil 6. A) Altın nanoparçacıkların nanosensörden geçişinin şematik gösterimi, B) Nanoparçacıkların bloke anındaki akım zaman grafiğindeki değişimi. (Wang, Yixian, v.d.,2013)	6
Şekil 7. KNP'in uç(tip) kısmının SEM görüntüsü, ölçek 500 nm. (Schrlau, Micheal, v.d.,2008)	6
Şekil 8. KNP'in ıslak aşındırmadan sonraki halinin SEM görüntüsü (Vitol ve diğerleri,2009).....	7
Şekil 9. Katalist içeren KNP üretim metodu aşamalarının şematik gösterimi (Schrlau, v.d.,2008)	7
Şekil 10. a) KNP'in cam pipete karşı ittirilmesi, b) KNP'in hücre zarından içeri girmesi. Ölçek 15 µm. (Schrlau, v.d.,2008)	8
Şekil 11. Kuartz nanopipetten nano örnekleyici üretiminin şematik gösterimi (Yu, Yun v.d,2014)	9
Şekil 12. Karbon allotroplarının kimyasal yapıları.....	10
Şekil 13. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) düzeneği	13
Şekil 14. CVD'de kaplanmış Bakır Şeritler	14
Şekil 15. Elektroliz düzeneği.....	15
Şekil 16. Bakır tabakadan grafen elde edilmesi	16
Şekil 17. Silika camın grafen ile kaplanması.....	17
Şekil 18. Elmas benzeri karbon kaplı kaynaşmış silika cam	18
Şekil 19. Değişik üretim şartlarında elde edilen pipetlerin optik görüntüsü	19
Şekil 20. A) Vakum sistemi ile Pipetin Grafen Kaplanması, B) Büyütülmüş hali.....	20
Şekil 21. Elmas Benzeri Karbon Kaplı Mikro Pipet	21
Şekil 22. Grafen kaplı kaynaşmış silika yüzeyin optik mikroskop altında görüntüsü. 22	
Şekil 23. Kaynaşmış silika camın yüzeyine kaplanmış grafen tabakasının Raman spektrumu A) 5 watt lazer gücü B) 50 watt lazer gücü.	23
Şekil 24. A) 1. Bölge B) 2. bölge C) 3. bölge, D) 4. bölge için alınan grafen kaplı yüzeyin raman spektrumları	24
Şekil 25. Çevresi grafen kaplı kaynaşmış silika camın AFM cihazındaki optik görüntüsü	26

Şekil 26. A) Kaynaşmış silika camın AFM görüntüsü, B) Çevresi grafen tabakası kaplı kaynaşmış silika cam yüzeyin AFM görüntüsü	26
Şekil 27. Yüzeyi DLC kaplı kaynaşmış silika camın optik mikroskop altındaki görüntüsü	27
Şekil 28. A) Örnek 1, B) Örnek 2 için elmas benzeri karbon kaplı kaynaşmış silika yüzeyin Raman spektrumu	28
Şekil 29. A) DLC kaplı yüzeyin AFM altında optik görüntüsü, B) Elmas benzeri karbon(DLC) kaplı kaynaşmış silika yüzeyin AFM görüntüsü	29
Şekil 30. A) 1 dk, B)11 dk, C)21 dk, D)31 dk süre ile CVD’de kaplanan kaynaşmış silika cam yüzeylerin SEM görüntüleri	30
Şekil 31. Kaynaşmış silika yüzey üzerindeki DLC kaplamanın CVD süresine (dk) karşı kalınlık (nm) değişimi.....	31
Şekil 32. A)Kuartz pipetin yandan SEM görüntüsü, B)Pipetin uç açıklığının SEM görüntüsü, C) Kuartz nanopipetin SEM görüntüsü, D) Pipetin uç kısmının SEM görüntüsü ve çapı (222 nm)	32
Şekil 33. Grafen tabakaları kaplı pipetin optik görüntüsü A) pipetin arka kısmı, B) pipetin uç(tip) kısmı.....	33
Şekil 34. A)1 dk , B) 6 dk CVD uygulanmış kuartz pipetlerin uç kısmının optik görüntüsü	33
Şekil 35. A) Akım-potansiyel ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi, B) Akım-potansiyel ölçümü	34

ÖZET VE ANAHTAR KELİMELELER

Grafen, grafit, amorf yapıda (biçimsiz) karbon, C₆₀(fullerene), nanotüp, nano çubuklar gibi yapılar karbon tabanlı malzemeler altında toplanır. Bu malzemeler, CVD (Kimyasal Buhar Biriktirme) yöntemi ya da kimyasal yöntemler kullanılarak metal veya cam yüzeyler üzerine sentezlenebilir. Sentezlenen karbon tabanlı malzemeler silikon dioksit ve/veya kuartz (quartz) tabanlı farklı form ve geometrideki cam yüzeylere uygulanabilir. Kapiler formdaki cam yüzeylerin karbon tabanlı malzemelerle kaplanması en çok tercih edilen türlerdendir. Kaplama sonrasında elde edilen kapiler formdaki cam yüzeylerden sensör, elektrokimyasal nanoprob, hücre problemleri ve hücre içi enjeksiyon gibi pek çok uygulama alanında faydalanılır. Bu çalışma yukarıda belirtildiği gibi karbon tabanlı pipetlerin nano- veya mikro- boyutta hazırlanıp, karakterize edilmesi amaçlanmaktadır. Bu çalışmada karbon kaplamalar için grafen ve elmas benzeri karbon kullanılmıştır. Kaplamalar silika cam yüzeye denedikten sonra, mikro/nanopipetlere de uygulanarak karbon kaplı pipetler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbon, mikropipet, kimyasal buhar biriktirme (CVD), kuartz.

ABSTRACT AND KEYWORDS

Materials such as graphene, graphite, amorphous carbon, C₆₀(fullerene), nanotubes and nanorods come under carbon based materials. These materials are synthesized by chemical vapor deposition (CVD) method or chemical methods on metals or glass surfaces. These synthesized carbon based materials can be applied on silicon dioxide and/or quartz surfaces in different forms and geometries. Coating of carbon based materials on capillary formed glass surfaces is one of the most preferred techniques. Coated capillary formed glass surfaces are utilized in a lot of applications such as sensors, electrochemical probes, cell probes and intracellular injections. This study aims at the preparation of carbon based pipettes in micro/nano scale and the characterization of them, as mentioned above. In this study, graphene and diamond like carbon are used as carbon coating. After coatings are experienced on fused silica surfaces, they have been applied on micro/nano pipettes and in this way carbon nano pipettes are obtained.

Keywords: Carbon, micropipette, chemical vapor deposition (CVD), quartz

I. GİRİŞ

Pipetler laboratuvarların en temel ve en çok kullanılan araçlarından biri olmuştur. Son yıllarda mililitre ve mikrolitre mertebesinde ölçüm yapabilen otomatik pipet versiyonları da sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Bilimdeki gelişmeler sebebiyle daha küçük boyutlu pipetlerin üretimine ihtiyaç duyulmuştur. (Morris, Celeste, v.d.,2010). Bu ihtiyacı karşılamak için nano- veya mikro-boyutta pipetler üretilmiştir. Nanopipetler genelde kuartz veya borosilikat kapiler tüplerden imal edilen nanoboyutta pipetler olarak tanımlanmıştır. (Hu, Keke, v.d.,2014). Bu pipetlerin üretimi için çoğunlukla lazer tabanlı pipet çekim cihazı kullanılmıştır. (Yu, Yun v.d,2014; Karhanek, Miloslav ve Diğerleri,2005; Kim, B, ve Diğerleri). Bu metot ile kapiler tüp iki ucundan çekilerek lazer ışınları vasıtasıyla ikiye ayrılmış ve böylelikle iki adet birbirinin aynısı nano- veya mikro- pipet elde edilmiştir.

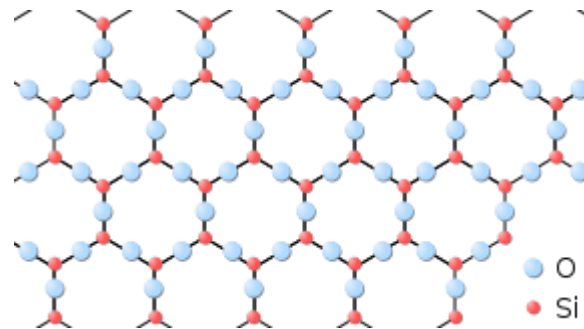
Mikron ve altı pipetlerin kolay üretilmesi, çaplarının ufak olması ve iğne benzeri yapıda olması taramalı mikroskop probu olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır. (Wang, Yixian, v.d.,2013). Bu pipetler, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi çeşitli mikroskoplarda prob olarak görev yaparak, nanobilim çalışmalarında önemli bir yer edinmiştir. (Morris, Celeste, v.d.,2010). Böylelikle nano/mikropipetler özellikle de analitik bilimler için gün geçtikçe daha fazla önem kazanmıştır.

A.Cam nano- veya mikro- pipetler

Pipetin ucundaki açıklığın boyutu nanometre/mikrometre mertebesinde olan pipetler nano- veya mikro- pipet olarak adlandırılmıştır. (Morris, Celeste, v.d.,2010). Mikropipetlerin alev tabanlı mikropipet çekiş sistemi veya filaman tabanlı mikropipet çekiş sistemi gibi cihazlar vasıtasıyla üretimi yapılmıştır. Fakat

bu iki çeşit cihaz geçmişte, borosilikat veya alüminyumsilikat gibi düşük erime noktasına sahip olan kapiler tüpler için kullanılmıştır ve üretilen pipetlerin çapı nanometre mertebesine ulaşamamıştır. (www. sutter. com,2016 ; www. sutter. com,2013). Son yıllarda üretilen lazer tabanlı mikropipet çekiş sistemi cihazları ile çok yüksek erime noktasına sahip kuartz gibi kapiler tüplerin pipete dönüştürülmesine olanak sağlamıştır. Aynı zamanda üretilen pipetlerin nanometre boyutlarında (0,3 nm) çaplarda üretimini mümkün kılmıştır. (www. sutter. com,2012) Günümüzde nano/mikropipetlerin üretim metotlarından en yaygın olarak uygulananı lazer tabanlı mikropipet çekiş sistemi olmuştur. (Fu, Yaşın, v.d.,2009; Piper ve diğerleri. ,2006; Karhanek ve diğerleri,2005). Bu metot; kapiler tübün ısı ve mekanik olarak iki uçtan çekiş etkisiyle iki simetrik pipete dönüştürülmesine dayandırılmıştır.

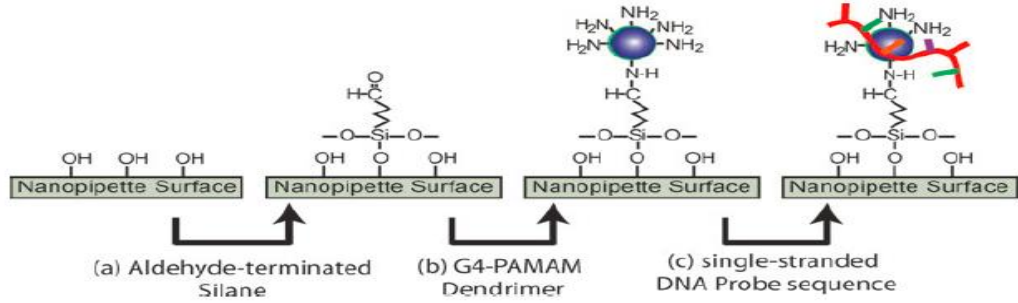
Cam nanopipetlerde, borosilikat ve kuartz kullanılan materyel açısından en başta yer almıştır. (Umehara, v.d.,2009; Morris, v.d., 2010). Kuartz cam yaklaşık olarak %99,9 oranında SiO_2 içermesi bakımından "saf" olarak kabul edilmiş ve çok düzenli bir kimyasal yapıya sahip olduğu kanıtlanmıştır. (www. chemistryexplained. com,2017). Borosilikat ise %87 oranında SiO_2 içerdiği için daha düzensiz (amorf) bir yapıya sahip olup, düşük erime noktasına sahip olması sebebiyle ve her zaman lazer tabanlı pipet çekici gerektirmedığından tercih edilmiştir. (Yu,Yun v.d,2014; www. chemistryexplained. com,2017)



Şekil 1. Kuartzın kimyasal yapısı (www. sites. udel. edu,2017)

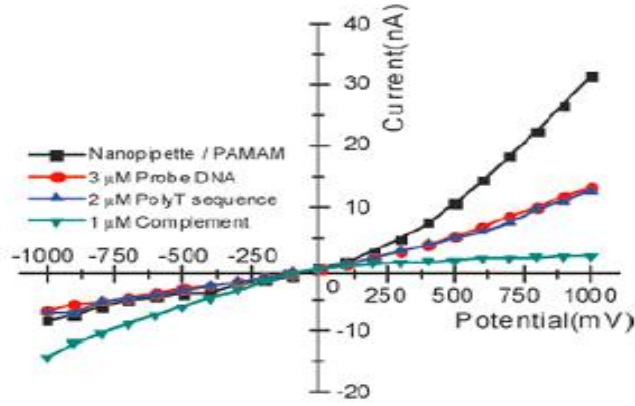
Analitik bilimlerde kullanılan cam nanopipetlerin uygulama alanları oldukça geniş bir yer bulmuştur. (Morris, v.d., 2010). Optik sensörlerde, elektrofizyolojik ölçümlerde ve prob olarak pek çok farklı alanda nanopipetlerden yararlanılmıştır. (Fu, v.d.,2009; Piper, v.d.,2006; Umehara, v.d.,2009; Karhanek ve Diğerleri,2005)

L. Baker ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada cam nanopipetler DNA sensörü olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada nanopipetin yüzeyine aldehit gruplu silan molekülü kovalent olarak bağlanmış, ardından aldehit gruba G4-PAMAM dendrimer molekülü kimyasal olarak tutturulmuştur. (Fu, v.d.,2009)



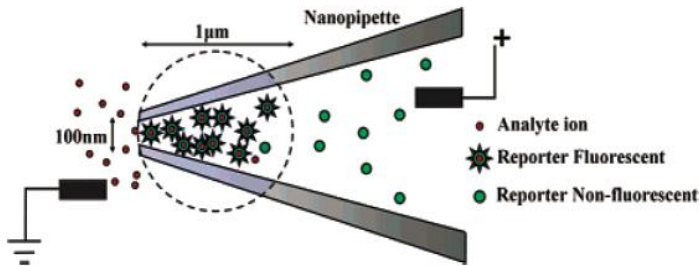
Şekil 1. Nanopipetin kimyasal modifikasyonu (Fu,Yaqin, v.d.,2009)

Dendrimer molekülünün yüzeyi katyonik hale getirmesiyle anyonik bir grup olan tek zincirli DNA molekülü elektrostatik olarak yüzeye adsorbe olmuştur. Yüzeye potansiyel uygulanması ile yüzeyde oluşan bu adsorpsiyon akımda değişikliğe sebep olmuştur ve bu değişiklik akım-potansiyel tarama grafiklerine de yansımıştır. Bunun yanısıra yüzeye tutunan tek zincirli DNA'nın eşleniği olan zincir ortama eklendiğinde hibridizasyon olması sebebiyle i-V grafiğinde keskin bir değişime sebep olurken bu değişim farklı bir DNA zinciri eklendiğinde ise gözlenmemiştir. (Fu, v.d.,2009)



Şekil 2. DNA sensörü Akım-potansiyel grafiği (Fu,Yaqin, v.d.,2009)

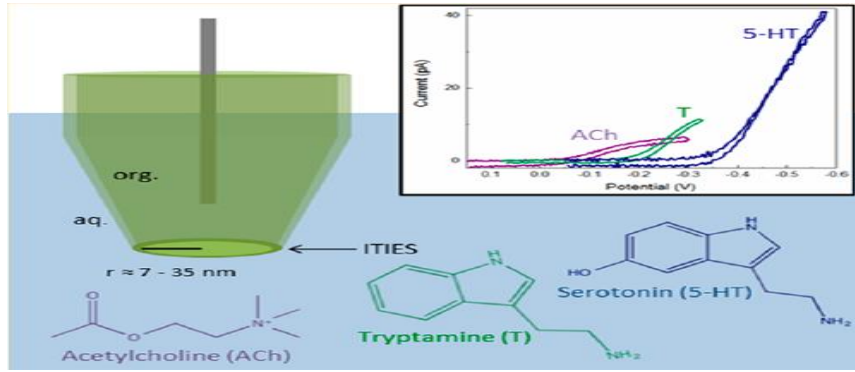
Piper ve çalışma arkadaşlarının yazdığı makalede cam nanopipetler içinde bulundurduğu kuyular vasıtasıyla floresan boyanın yenilenmesine olanak sağlamış ve sürekli bir sensör modeli geliştirilmiştir. Yüklü floresan boya molekülleri, nanopipetin ucuna hapsedilmiş ve nanopipetten geçen analitler ile etkileşerek floresan yoğunluğu artmıştır. Floresan yoğunluğunun konfokal mikroskop ile ölçülmesi ile nanopipetten geçen analitin tespit edilmesi ve konsantrasyonunun tayin edilmesine olanak sağlamıştır. Bu metotta hem NaCl içindeki sodyum iyonları tespit edilmiş ayrıca da pH sensörü olarak kullanılmıştır. Bunların dışında da nanosensörün çok geniş bir analit yelpazesine uygulama yapılması mümkün olmuştur. (Piper, v.d.,2006).



Şekil 3. Nanosensörün şematik gösterimi (Piper, v.d.,2006)

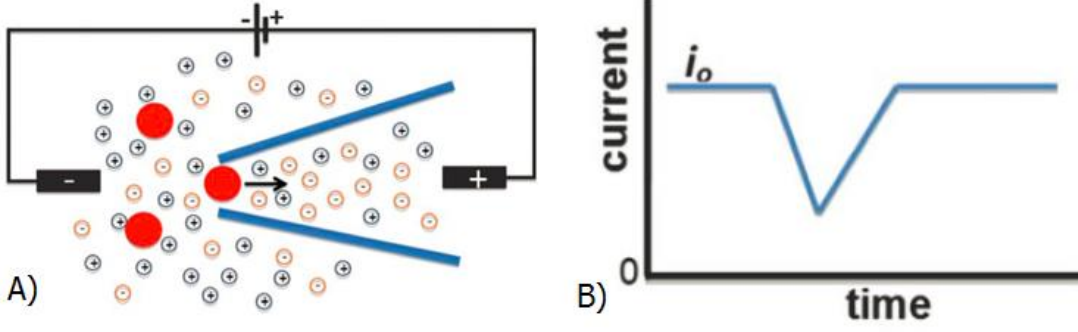
Shen grubunun yaptığı çalışmada ise nanopipet tabanlı sıvı-sıvı arayüz probu üretilip nörotransmitterlerin tespiti için kullanılmıştır. ITIES olarak adlandırılan birbirlerine

karışmayan iki sıvının arayüzünden iyonların transferine dayalı bu metotta, yüklü nörotransmitterler potansiyel uygulanması ile bir sıvı fazından diğer sıvı fazına geçiş yapmıştır. Bu geçiş esnasında döngüsel(cyclic) voltametri ile ölçümler alınmıştır. Bu yöntem ile aynı anda hem redox aktif (ör. Serotonin) hem de non-redox aktif (ör. Asetilkolin) nörotransmitterlerin elektrokimyasal olarak tespitini mümkün kılmıştır (Colombo, Michelle, v.d. 2015)



Şekil 5. ITIES'e dayalı nörotransmitter sensörü şematik gösterimi (Colombo, v.d. 2015)

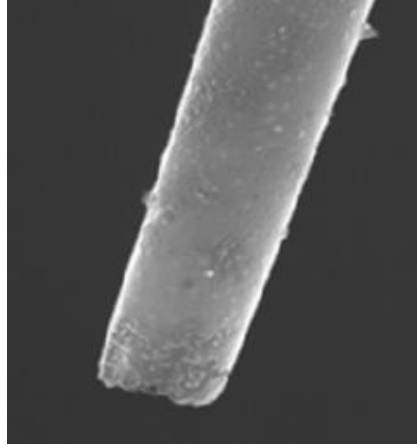
Keçeci ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre nanopipet tabanlı sensörlerle alerji tayini yapılmıştır. (Wang, Yixian, v.d.,2013). Bu çalışma; bir parçacığın nano- veya mikro- boyutlu bir boşluktan girerken boşluğun milisaniye veya daha kısa süreliğine bloke olmasına ve buna bağlı olarak iyonik akımın değişimine sebep olmasına yani "resistive-pulse sensing" adı verilen yöntemle dayandırılmıştır. Yer fıstığı alerjenlerinin vücuda girdiğinde IgE olarak adlandırılan antikor miktarının artış göstermesi, bu alerjinin tespiti için vücuttaki IgE antikorlarının algılanmasını zorunlu kılmıştır. Hedef molekül altın nanoparçacıklarının öncelikle alerjen peptid molekülleriyle, ardından IgE antikorları ile kaplanması ile oluşturulmuştur. Bu moleküller sabit bir potansiyel uygulandığında nanopipetin tip kısmından giriş yaparken akımda değişime sebep olmuş ve akım-zaman grafiğinin incelenmesi ile de bu antikor hedef moleküllerin tespiti yapılmıştır. (Wang, Yixian, v.d.,2013)



Şekil 6. A) Altın nanoparçacıkların nanosensörden geçişinin şematik gösterimi, B) Nanoparçacıkların bloke anındaki akım zaman grafiğindeki değişimi. (Wang, Yixian, v.d.,2013)

B.Karbon Nano- veya mikro- Pipetler

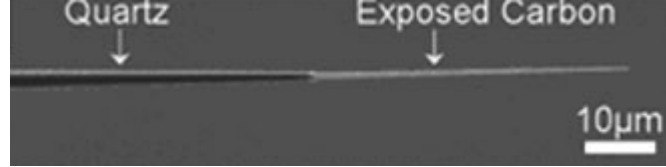
Karbon nano- veya mikro- pipetler; genellikle cam bir pipetin üzerine karbon kaplanmasıyla kalıp olarak kullanılmasıyla oluşan pipet şeklinde yapılardır.



Şekil 7. KNP'in uç(tip) kısmının SEM görüntüsü, ölçek 500 nm. (Schrlau, Micheal, v.d.,2008)

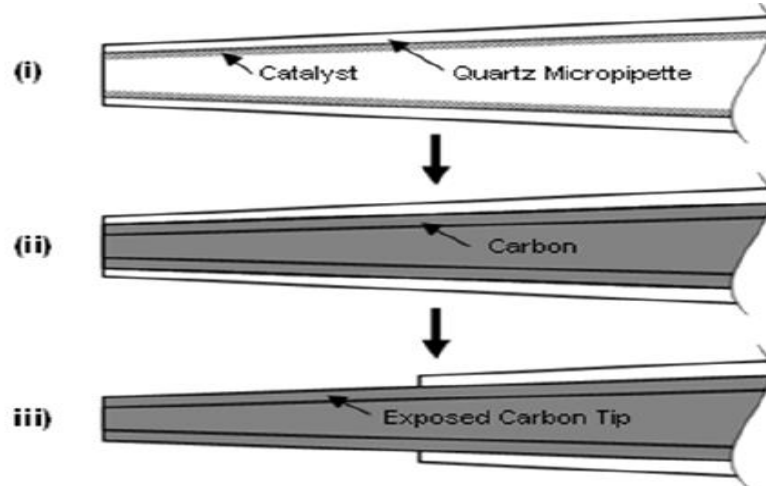
Karbon nano- veya mikro- pipetlerin ortaya çıkış amacı, cam pipetlerin farklı materyeller ile kaplanmasıyla mekaniksel, elektriksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi olmuştur. Karbon ise iletkenlik, biyouyumluluk ve mekanik özellikleri açısından en uygun materyal olarak öne çıkmıştır. (Singhal, Riju, v.d.,2010). Karbon mikro/nanopipet üretimi için bazı ufak farklar olsa da temel olarak aynı metoda başvurulmuştur. Üretim metodunda; cam nano- veya mikro- pipet elde edildikten

sonra CVD düzeneğinde karbon tabakası kaplanmış ve ardından ıslak aşındırma denilen HF gibi kuvvetli kimyasallara maruz bırakılarak, dışında bulunan cam tabakadan kurtarılmıştır. (Yu, Yun v.d,2014)



Şekil 8. KNP'in ıslak aşındırmadan sonraki halinin SEM görüntüsü (Vitol ve diğerleri,2009)

Bazı çalışmalarda ise CVD düzeneğinde karbon kaplanmasından hemen önce pipet katalist çözeltisi ile doldurulmuş ve kurumması beklenerek, karbon tabakasının çekirdeklenme (nucleation) aşamasının katalist çözeltisi üzerinden başlatılması amaçlanmıştır. (Schrlau, v.d.,2008; Vitol ve diğerleri,2009)

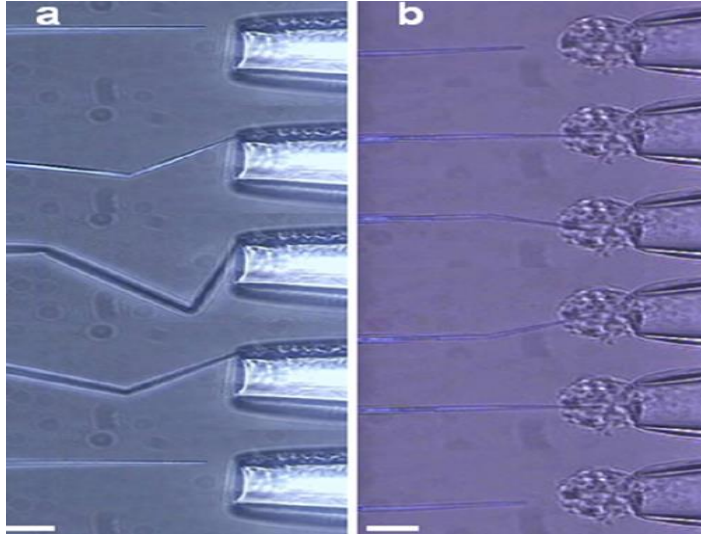


Şekil 9. Katalist içeren KNP üretim metodu aşamalarının şematik gösterimi (Schrlau, v.d.,2008)

Cam nano- veya mikro- pipetler ile kıyaslandığında kullanım sırasında kırılması veya tıkanması daha zor olduğu saptanmıştır. Aynı zamanda cam pipetlerin ayrı

zamanlarda gerçekleştirebildiği enjeksiyon ve elektrofizyolojik ölçümleri, karbon pipetler eş zamanlı olarak bir seferde gerçekleştirebilmiştir. (Schrlau ve diğerleri,2009). Karbon nano- veya mikro- pipetlerden elektrokimyasal ve sensör uygulama alanlarında fazlaca yararlanılmıştır. (Hu ve Diğerleri,2014; Kim, ve Diğerleri; Yu, Yun v.d,2014)

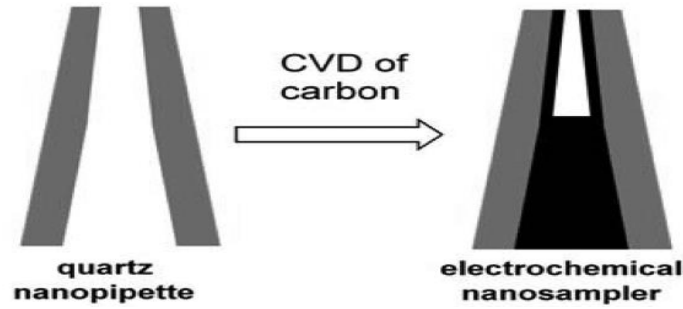
H. Bau ve çalışma arkadaşlarının yaptığı araştırmada karbon nanopipetler hücre probu ve hücre içi enjeksiyonda kullanılmıştır. (Schrlau, Micheal,v.d.,2008) Karbon nanopipetler cam nanopipetlere kıyasla daha dayanıklı, esnek ve elastik bir yapıya sahip olup; aynı zamanda hücre zarı ve sitoplazmaya zarar vermediği görülmüştür. Karbon nanopipetlerin esnekliği sayesinde bükülse de eski haline döndüğü gözlenmiştir.



Şekil 10. a) KNP'in cam pipete karşı ittirilmesi, b) KNP'in hücre zarından içeri girmesi. Ölçek 15 μm. (Schrlau, v.d.,2008)

Bu çalışmada karbon nanopipetler katalist çözelti ile doldurularak ve arkasından kimyasal buhar birikimi (cvd) prosesi uygulanarak imal edilmiştir. Üretilen karbon nanopipetlerin elektriksel direnci $10^3 \Omega$ seviyesinde ölçülürken, cam nanopipetlerin direnci $10^6 \Omega$ seviyesinde ölçülmüştür. Aynı zamanda karbon pipetler hem sensör hem de enjektör görevi üstlenmiştir. (Schrlau, Micheal, v.d.,2008)

Bunun yanısıra, Mirkin grubun yaptığı bir araştırmada karbon nanopipetler elektrokimyasal örnekleyici (nanosampler) olarak kullanılmıştır. (Yu, v.d,2014). Bu çalışmada elektrokimyasal deneylerde kullanılan örnekleyicilerde karşılaşılan büyük boyutlu örnekleyici uçlar (tip) ve kontaminasyon gibi en temel iki problem çözüme kavuşmuştur. Nano örnekleyici, kuartz nanopipetin iç yüzeyinin karbon tabakası ile kaplanması ile elde edilmiştir. (Yu, v.d,2014)

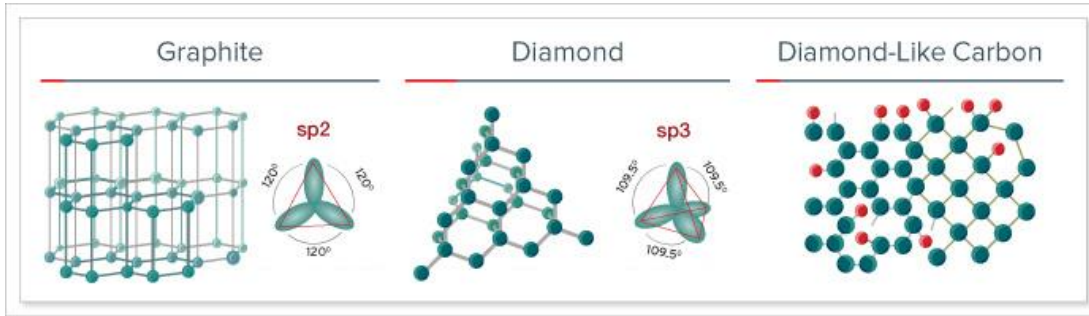


Şekil 11. Kuartz nanopipetten nano örnekleyici üretiminin şematik gösterimi (Yu, Yun v.d,2014)

Nano mertebesinde pipet çapına sahip olan karbon nanopipetler direkt ölçüm alınması zor olan biyolojik vesiküller, hücre altı parçacıklar gibi yerlerde kullanılması için uygun görülmüştür. Bir önceki ölçümden kalan organik çözeltiler örneğin zarar görmesine sebep olurken, bu çalışmada bu sorun da aşılmıştır. (Yu, v.d,2014)

Vitol ve ekibinin yaptığı çalışmada, karbon nanopipetin üretiminde etkisi olan sıcaklık, metan gazı konsantrasyonu, katalist miktarı gibi parametreler değiştirilerek oluşan Raman ölçümleri incelenmiştir. Sıcaklık arttırıldığında veya metan gazı konsantrasyonu azaltıldığında daha düzenli grafitik karbon eldesi gözlenirken, katalist tipinin veya konsantrasyonunun karbon yapısından bağımsız olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun yanısıra; yüzey modifikasyonları için ihtiyaç duyulan ve ancak yükseltgenme işlemi ile elde edilebilen oksijenli grupların, metan gazı konsantrasyonunu arttırarak yükseltgenmeye ihtiyaç duymadan elde edilebildiği gözlenmiştir. (Vitol ve diğerleri,2009)

Pipetlerdeki karbon tabakalarının; grafen, grafit, karbon nanotüp, elmas benzeri karbon (diamond like carbon-DLC) gibi pek çok farklı formda olması mümkündür. Literatürde grafen, grafit, karbon nanotüp gibi örneklerine pek çok yerde rastlanmıştır. (Vitol ve diğerleri,2009; Singhal, v.d.,2010; Kim, ve diğerleri; Schrlau ve diğerleri,2009). Fakat elmas benzeri kaplama (DLC) türü mikro/nanopipet hazırlama alanında çalışmaya rastlanmamıştır. Elmas benzeri karbonun üzerinde yapılan araştırmalar neticesinde sertlik, kimyasal stabilite, düşük sürtünme katsayısı, aşınma mukavemeti ve biyouyumluluk gibi pek çok faydalı özelliği ortaya çıkmıştır. (Bertran, ve diğerleri,2011; Shiba ve diğerleri, 2012; Thermo Scientific, 2008). İçerik olarak karbon elementinin allotropları olan sp^3 karbonların (tetrahedral yapıda) ve sp^2 karbon (trigonal yapıda) hibridizasyonundan meydana gelmiştir. (Thermo Scientific, 2008; Grill ve diğerleri,1999).



Şekil 12. Karbon allotroplarının kimyasal yapıları, (www. pvdadvancedtech. com)

Biyoyumluluk ve anti-trombojenik (pıhtılaşmayı önleyici) özellikleri DLC'nin medikal alanda uygulamalarına yol açmıştır. (Bertran, ve diğerleri,2011). Aynı zamanda kimyasal olarak inert (tepkime vermemesi) olması ve korozyona dayanıklı olması da medikal implant olarak kullanımına vesile olmuştur. (Bertran, ve diğerleri,2011). Bunun yanısıra, düşük sürtünme katsayısından ve aşınma direncinden otomatik endüstrisinde, manyetik depolama teknolojinde de yararlanılmaktadır. (Bertran, ve diğerleri,2011). Elmas benzeri karbon üretimi temel olarak kimyasal buhar birikimi (cvd) ve fiziksel buhar birikimine (pvd)'ye dayansa da bu metotlar radyo titreşimleri, sputter, doğrusal akım boşaltımı (dc discharge) gibi ek tekniklerle kombine edilmiştir. (Moriguchi, Ohara ve Tsujioka,2016)

II. MATERYALLER

Temizleme protokollerinde kullanılan aseton (%100) ve isopropil alkol VWR Chemicals'tan alınmıştır. Elektroliz aşamasında kullanılan Sodyum Klorür (NaCl) tuz analize uygun olarak Merck'ten satın alınmıştır. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) cihazında kullanılan gazların tamamı Linde firmasından temin edilmiş, saflık dereceleri sırayla şöyledir: Hidrojen (6N), Argon (6N), Metan (5,5N). AFM görüntüleri non-contact modda (Park Systems, XE-100E) alınmıştır. Pipet üretiminde kullanılan kuartz kapiler tüpler (dış çapı 1,0mm, iç çapı 0,7 mm, uzunluğu 10 cm olan) Sutter Instruments'dan temin edilmiştir. WiseVen marka vakum etüvü örnek hazırlamada kullanılmıştır. Pipet hazırlama esnasında kullanılan P-2000 model lazer tabanlı mikropipet çekiş cihazı (Sutter Instruments) alınmıştır. Elektroliz işlemi uygulanırken kullanılan CPX400S model güç kaynağı (Aim TTI) kullanılmıştır. Raman ölçümleri (Renishaw), yeşil lazer ışık tercih edilerek 514 nm dalga boyunda alınmıştır.

III. DENEYSEL

A. Kimyasal Buhar Biriktirme (Cvd) İle Grafen Elde Edilmesi

1. CVD yöntemi için hazırlık aşaması

Bakır levhadan 10x2 cm² boyutlarında kesilen bakır şeritler önce aseton ile yıkanıp ardından aseton bulunan beherin içerisinde beş dakika boyunca ultrasonik banyoda titreşim verilerek bekletilir. Böylece yüzeyde bulunması muhtemel organik kir ve yağlardan arındırılır. Ardından bu şeritler izopropil alkol ile yıkanıp, izopropil alkol bulunan beherin içerisinde beş dakika boyunca ultrasonik titreşimlere mağruz bırakılır. Böylelikle yüzeyde kalan ve reaksiyonda yan ürüne sebep olabilecek aseton molekülleri uzaklaştırılır. Temizlenen bakır şeritlerin yüzeyindeki alkolden kurtulmak amacı ile argon gazına mağruz bırakılmıştır.

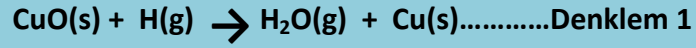
2. CVD Yöntemi ile Grafen Sentezi

CVD yani kimyasal buhar biriktirme cihazının cam borusuna hazırlık aşamasına tabi tutulmuş bakır şeritlerden 1 adet yerleştirilmiştir. Cam borunun kapatılarak kelepçelenmesi suretiyle, cam tüp atmosfer gazına kapatılmıştır. CVD cihazına bağlı bulunan gazlardan olan %99,9 (6N) saflıkta Argon ve 6N saflıkta Hidrojen gazlarından sırasıyla 200 Sccm ve 50 Sccm miktarlarında reaksiyon çemberi olan cam tübün içine verilmiştir. Bu gazların akışı esnasında sıcaklık 1000 °C'ye ayarlanmış ve oda sıcaklığından bu değere ulaşması için yaklaşık olarak 20 dakika beklenmiştir.



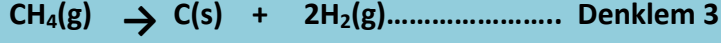
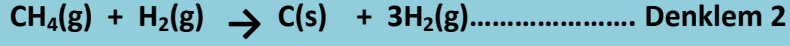
Şekil 13. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) düzeneği

1000 °C'ye ulaşıldığında aynı gaz akışı (200 Scm Ar(g); 50 Scm H₂(g)) devam ettirilerek 1 saat daha bekletilmiştir. Bu aşamadaki amaç; bakırın yüzeyinde açık havada kalmasından dolayı oluşmuş olabilecek oksitlenmiş kısmın aşındırma (etching) yapılmasıdır. Buradaki kimyasal reaksiyon şu şekilde gerçekleşmiştir:

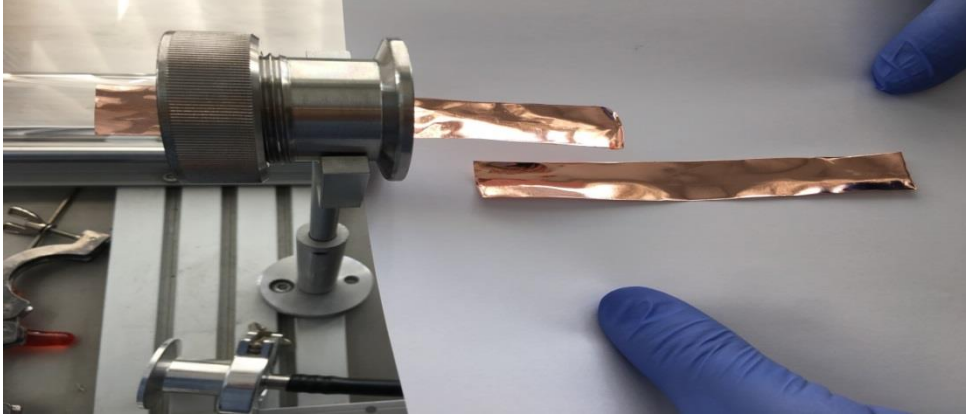


Bu reaksiyonda Argon gazının olmamasının sebebi, argon gazının inert bir gaz olması ve kimyasal tepkime vermemesidir. Argon gazı sadece taşıyıcı gaz görevi yapar ve reaksiyon çemberine verildiği ilk anda içeride bulunan atmosferik gazın dışarıya tahliye edilmesini sağlar. Hidrojen gazının işlevi ise yüzeyde bulunma ihtimali olan oksijeni kopararak temiz bir bakır yüzey oluşumunu sağlamaktır.

1 saatlik aşındırma işlemi tamamlanmasının ardından beş dakika boyunca 5 Scm Hidrojen, 5 Scm Argon ve 5 Scm Metan (yüksek saflıkta) gazları eşit oranda reaksiyon çemberine verilmiştir. Bu aşamada çekirdeklenme (nucleation) aşaması başlar ve bakır şeritlerin yüzeyinde grafen tabakası oluşmaya başlamıştır. Bu esnada gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar (metan gazının pirolizi) denklem 2 ve 3' de belirtilmiştir:



Beşinci dakika bitiminde verilen hidrojen ve metan gazları kapatılır ve soğuma işlemi başlatılır; sıcaklığın 1000 °C'den oda sıcaklığına düşmesi için beklenir. Bu esnada yalnızca 200 Sccm miktarında Argon gazı verilerek reaksiyona sebep olan tüm gazlar tahliye edilir ve aynı zamanda soğutma işlemi hızlandırılır. Oda sıcaklığına ulaşıldığında reaksiyon çemberi yani cam tüp kelepçeleri açılarak atmosfer gazı ile temasa geçer ve yüzeyi grafen ile kaplanmış bakır şerit dikkatlice cam tüpten dışarıya çıkartılır (bkz. Şekil 14).

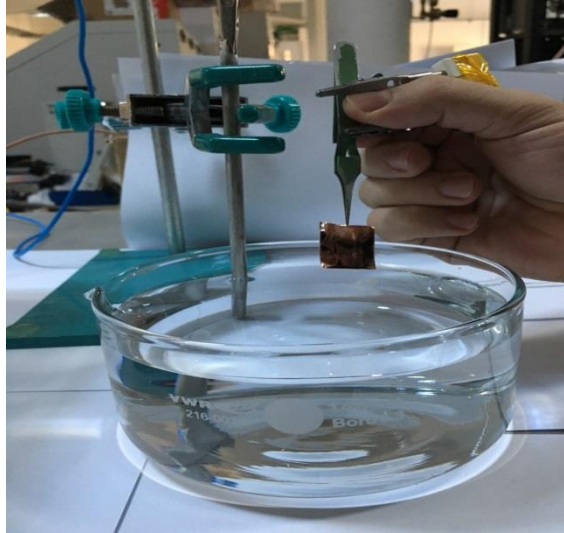


Şekil 14. CVD'de kaplanmış Bakır Şeritler

3. Grafen tabakasının elektroliz ile bakır şeritten ayrılması

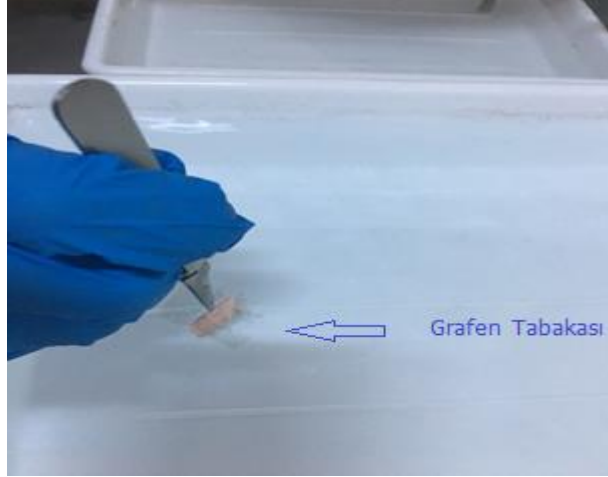
Sodyum klorür (NaCl) tuzu tartımı yapılarak ultra saf su ile 0,5 M konsantrasyonunda bir çözelti oluşturacak şekilde hazırlanır. Bu çözelti derinliği az olan bir kaba aktarılır. Aynı zamanda farklı bir kap da ultra saf su ile doldurulur ve tuzlu su çözeltisinin olduğu kabın yanına yerleştirilir. Güç kaynağı da 0.5V - 8 A akıma ayarlanır. Güç kaynağının (-) kutbu (katot) metal bir tutucuya (pens), (+) kutbu

(anot) ise metal silindirik bir çubuğa bağlanır ve bu çubuk 0,5 M NaCl çözeltisinin içine daldırılarak sabitlenir. Yaklaşık olarak $3 \times 3 \text{ cm}^2$ boyutlarında kesilen yüzeyi grafen kaplı bakır şeritler birer birer güç kaynağına bağlanan pense tutturulur ve bakır şerit tamamı içeri girecek şekilde çözeltisine içerisine daldırılır ve yaklaşık 10 saniye kadar çözelti içerisinde bekletilir (bkz. Şekil 15).



Şekil 15. Elektroliz düzeneği

Elektroliz sırasında (-) kutba bağlı olan cımbızın ucundaki bakır şerit pozitif yüklü iyonları (katyonları) kendine çeker, (+) kutba bağlı olan metal çubuk ise negatif yüklü iyonları (anyonları) kendine çeker. Çözeltisinde 10 sn bekletilen bakır şerit çıkartılıp, güç kaynağı kapatılır ve saf su çözeltisine yavaşça dik vaziyette daldırılır. Bu esnada yüzeyde bulunan grafen tabakası bakır şeritten ayrılarak saf suyun yüzeyine yüzer vaziyette kalır ve ayrılma gerçekleşir. Diğer grafen kaplı bakır şeritlere de aynı elektroliz yöntemi tekrar edilir ve daha fazla miktarda grafen tabakası elde edilir (bkz. Şekil 16).



Şekil 16. Bakır tabakadan grafen elde edilmesi

B. Kaynaşmış Silika Camın Fiziksel Olarak Grafen Kaplanması

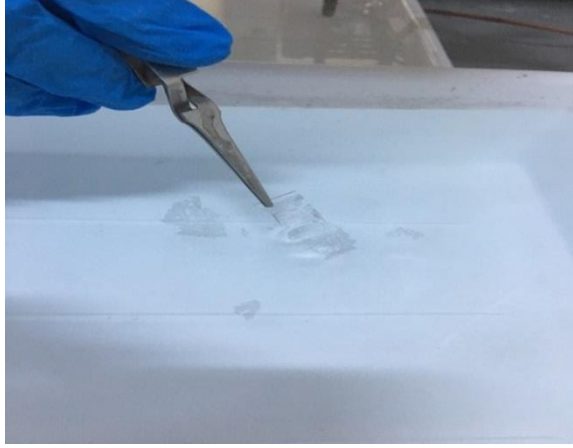
1. Kaynaşmış silika cam temizleme protokolü

Kaynaşmış (fused) silika cam plakaları elmas vasıtasıyla ufak dörtgen parçalara ayrılır. Yaklaşık olarak $3 \times 3 \text{ cm}^2$ boyutundaki dörtgen parçalar öncelikle aseton ile yıkanıp beş dakika boyunca ultrasonik banyoda titreşim verilmiş ve yüzeydeki organik kirlerin çözünmesi sağlanmıştır. Aseton temizliği bitmesinin ardından izopropil alkol ile yıkanıp yine beş dakika boyunca ultrasonik titreşimlere mağruz bırakılmış ve yüzeyde kalmış olabilecek aseton kalıntıları temizlenmiştir. Bu yıkama işlemlerinden sonra cam dörtgenin yüzeyinde kalan alkolün uçurulması için yüksek basınçlı Argon gazı ile muamele edilmiştir.

2. Kaynaşmış silika camın yüzeyinin grafen ile kaplanması

CVD cihazı ile yüzeyi grafen ile kaplanan bakır şeritlerin elektroliz işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen saf su üzerinde yüzer vaziyette bulunan grafen tabakaları kaynaşmış silika camın yüzeyinin kaplanması için kullanılmıştır. Bu işlemde temizleme protokolü tamamlanan silika cam

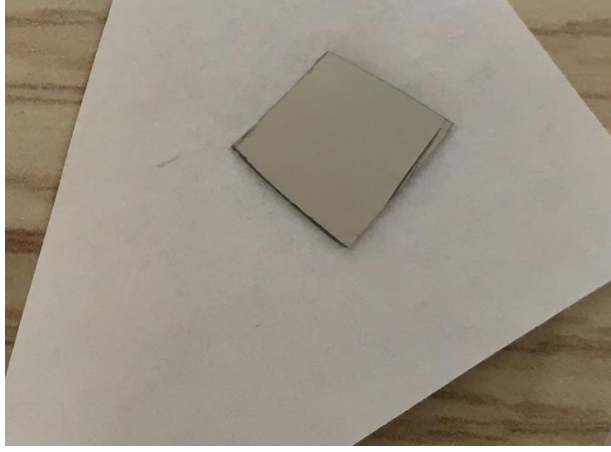
parçalar, grafen tabakalarının yüzdüğü ultra saf su dolu kabın içine açılı bir şekilde daldırılıp ve grafen tabakalarının yüzeye tutunması sağlanarak, tekrar kabın dışına çıkarılmıştır. Yüzeydeki grafen tabakasının daha sağlam tutunması için, silika cam dörtgenler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 17. Silika camın grafen ile kaplanması

C. CVD İle Kaynaşmış Silika Camın Elmas Benzeri Karbon Kaplanması

Kaynaşmış silika cam, temizleme protokolü uygulandıktan sonra CVD cihazının reaksiyon çemberine yerleştirilir. Reaksiyon çemberi atmosfer gazlarına kapatılarak, kelepçelenmiştir. Sıcaklık 1000 °C'ye ayarlanmış ve bu esnada 200 Sccm Argon gazı geçirilmiştir. Sıcaklık 1000 °C'ye ulaştığında yarım saat süre ile 200 Sccm Argon'un yanısıra 50 Sccm Hidrojen gazı geçirilmiştir. Ardından sırasıyla 10 Sccm, 5 Sccm, 5 Sccm olmak üzere metan, argon ve hidrojen gazları reaksiyon çemberinden geçirilmiştir. Karbon kaplama tamamlandıktan sonra sadece 200 Sccm Argon gazının geçişine izin verilerek sıcaklığın tekrar oda sıcaklığına düşmesi için beklenilmiştir. Oda sıcaklığına ulaşan cihazın içinden karbon kaplı silika cam parçası çıkarılmıştır.



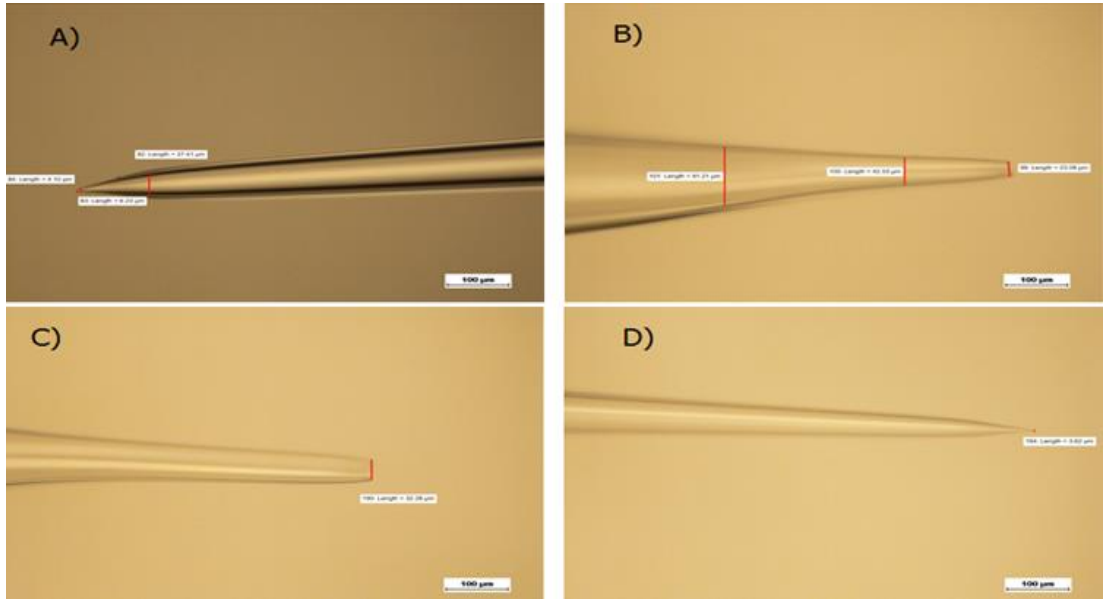
Şekil 18. Elmas benzeri karbon kaplı kaynaşmış silika cam

D. Kuartz Cam Pipet Üretimi

Kuartz kapiler tüpler, lazer tabanlı mikropipet çekici cihaz ile hazırlanır. Kuartz kapiler tütün lazer ışınları ile eritilip ve aynı anda belirli hızlarla çekme kuvveti uygulanarak pipet haline getirilmiştir. Isı (heat), hız (vel), erteleme (del), filaman (fil) ve çekiş gücü (pul) parametrelerinde değişiklik yapılarak, farklı yarıçap ve geometrilerde mikro ya da nano pipetler elde edilir. Belirtilen parametreler dikkate alınarak uygun programlar oluşturulmuştur. 4 farklı pipet için lazer tabanlı pipet çekiş sisteminde belirtilen değerler girilerek, farklı yarıçaplarda üretim yapılmıştır.

Tablo 1: Pipet üretim için cihaz parametreleri

Örnek	Satır	Sıcaklık (heat)	Filaman (Fil)	Hız (vel)	Erteleme (del)	Çekiş (pul)	Boyut (μm)
A	3	700	4	55	150	50	4,1
		700	4	55	150	50	
		700	4	55	150	50	
B	4	700	4	30	150	50	23,08
		700	4	30	150	50	
		700	4	30	150	50	
		700	4	30	150	50	
C	4	600	4	30	200	40	32,28
		600	4	30	200	40	
		600	4	30	200	40	
		600	4	30	200	40	
D	3	700	4	40	130	55	3,62
		700	4	40	130	50	
		850	4	40	130	0	

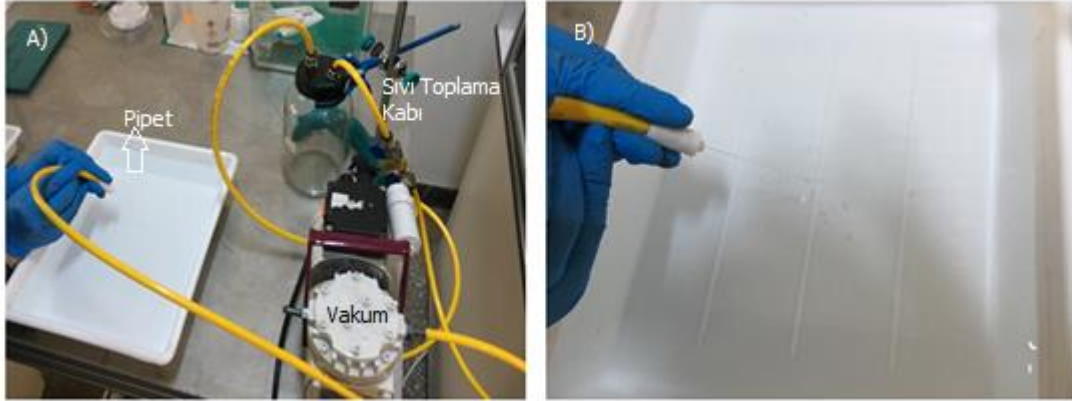


Şekil 19. Değişik üretim şartlarında elde edilen pipetlerin optik görüntüsü

E. Cam Pipetin İç Yüzeyinin Karbon Kaplanması

1. Vakum yöntemi ile pipetin iç yüzeyinin grafen kaplanması

Vakum metodu laboratuvarında uyguladığımız bir kurulum ile gerçekleştirilmiştir. Vakum cihazına bağlanan plastik bir hortum kuartz pipete bağlanarak sıvı yüzeyinde bulunan grafen tabakalarının emişini sağlar.



Şekil 20. A) Vakum sistemi ile Pipetin Grafen Kaplanması, B) Büyütülmüş hali

Bu yöntemde, önceden CVD vasıtasıyla yüzeyi grafen kaplanan bakır şeritlerin elektrolizinden elde edilen ve ultra saf suyun yüzeyinde bulunan grafen parçalarının suyun yüzeyinden kuartz pipetin içine doğru vakumlanarak, grafen ile kaplanması sağlanmıştır. Bu metot, cam pipetin uç kısmı (tip) suyun yüzeyindeki grafenleri yakalayacak şekilde yerleştirilmesini ve pipetin çapının 100 μm 'den büyük olmasını gerektirmiştir. Bu sebeple daha küçük çaplı pipetler için farklı bir yöntem ihtiyacı duyulmuştur.

F. Cam Pipetin CVD ile Elmas Benzeri Karbon Kaplanması

Lazer tabanlı mikro pipet çekme cihazı ile hazırlanan kuartz pipet CVD cihazının içine, reaksiyon çemberine yerleştirilir ve kelepçelenerek atmosfer gazına kapatılır. Sıcaklık 1000°C'ye ayarlanır ve ısınması beklenirken 200 Sccm Argon gazı reaksiyon çemberinden geçirilir. Sıcaklık 1000 °C'ye ulaştığında Ar gazına ek olarak 50 Sccm miktarında hidrojen gazı verilerek otuz dakika bekletilir ve yüzey kirleri için aşındırma yapılır. On altı dakika boyunca 10 Sccm metan gazı, 5 Sccm Argon gazı ve

5 Sccm Hidrojen gazı ile birlikte reaksiyon çemberine gönderilir. Kaplamamın bitiminde CVD oda sıcaklığına ayarlanır ve bu sıcaklığaulaşıncaya kadar 200 Sccm Argon gazı geçirilerek beklenir. Oda sıcaklığına ulaştığında yavaşça pipet dışarı çıkarılır ve böylelikle elmas benzeri karbon kaplı pipet elde edilir.



Şekil 21. Elmas Benzeri Karbon Kaplı Mikro Pipet

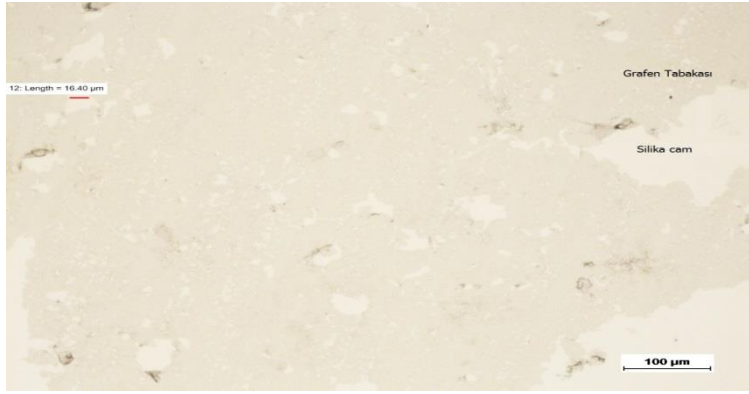
IV. KARAKTERİZASYON

A. Kaynaşmış Silika Camın Fiziksel Olarak Grafen Kaplanması

1. Optik mikroskop

Grafen kaplı kaynaşmış silika yüzey ilk olarak optik mikroskop altında incelenmiştir.

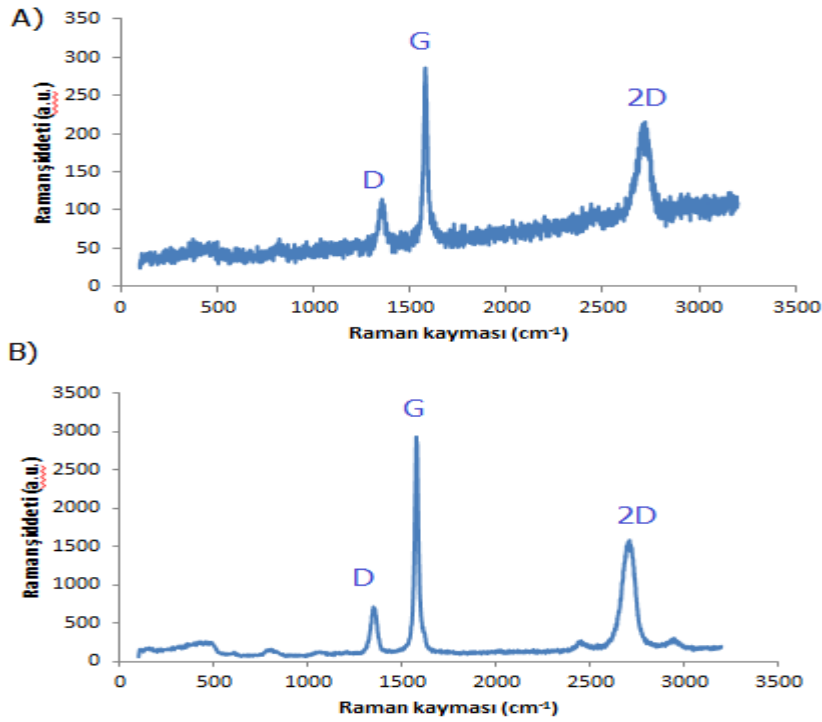
Yüzey üzerindeki kaplanmamış alanlar ve boyutları tespit edilmiştir.



Şekil 22. Grafen kaplı kaynaşmış silika yüzeyin optik mikroskop altında görüntüsü

2. Raman spektroskopisi

Monokromatik ışık kaynağından gelen ışınların moleküllere çarparak saçılmasıyla oluşturduğu ve bu şekilde molekül kimyasal yapısının tayininde kullanılan yöntem Raman spektroskopisi denmektedir. (www.bayar.edu.tr). Fused silika camın yüzeyinin fiziksel method ile grafen kaplanmasının ardından karakterizasyon için Raman ölçümü alınmıştır. Raman değerleri 10 saniye tarama süresiyle 5 watt ve 50 watt olmak üzere iki güçte ve 514 nm dalga boyunda elde edilmiştir. Bu iki farklı güç için farklı iki bölgede de değerler alınmıştır ve yeşil lazer tercih edilmiştir. Birinci ve ikinci bölgeler grafen kaplı silika cam yüzey üzerinde rastgele seçilmiştir ve ortalama değerleri alınarak grafikler elde edilmiştir.



Şekil 23. Kaynaşmış silika camın yüzeyine kaplanmış grafen tabakasının Raman spektrumu A) 5 watt lazer gücü B) 50 watt lazer gücü.

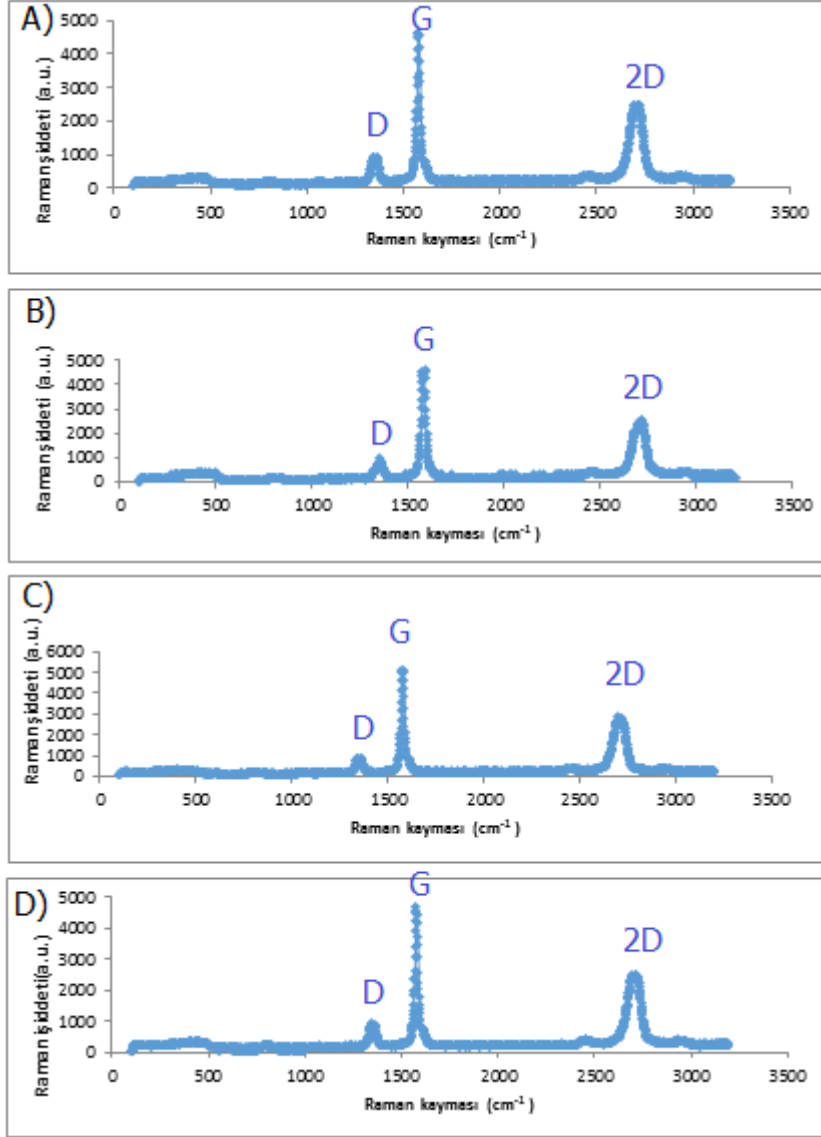
50 Watt gücünde elde edilen Raman sinyalleri daha kuvvetli olduğu için sonraki Raman ölçümleri için tekrar bu güç seçilmiştir. Daha kesin sonuçlar elde etmek için fused silika camın yüzeyinin fiziksel metod ile kaplanmasının ardından karakterizasyon için 50 watt'ta Raman spektrumu alınmıştır ve örneğe zarar vermediği gözlenmiştir.

D, G ve 2D piklerinin değerleri sırasıyla şöyledir:

Tablo 2. 5 ve 50 watttaki Raman pikleri

D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	2D (cm ⁻¹)
1349	1577	2710
1355	1578	2719

Raman değerleri 10 saniye tarama süresiyle 514 nm dalga boyunda alınmıştır. Bu güç için 4 farklı bölgede değerler alınmıştır ve yeşil lazer tercih edilmiştir ve elde edilen grafikler aşağıdaki gibidir:



Şekil 24. A) 1. Bölge B) 2. bölge C) 3. bölge, D) 4. bölge için alınan grafen kaplı yüzeyin raman spektrumları

G, D ve 2D piklerinin değerleri sırasıyla tablo 3’de belirtilmiştir:

Tablo 3. 50 watta 4 farklı bölge için alınmış Raman sinyallerinin (D, G ve 2D için) bulunduğu dalga sayıları

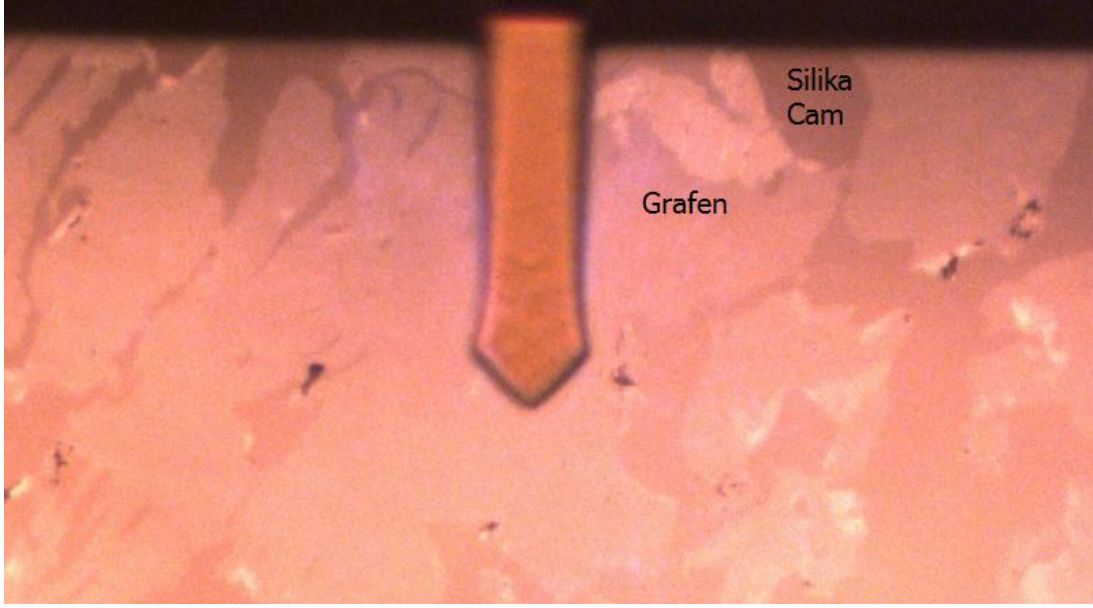
	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	2D (cm ⁻¹)
A	1353	1579	2718
B	1353	1580	2710
C	1352	1580	2704
D	1355	1580	2708
Ort.	1353	1580	2710

Literatürde grafen için bulunan yaklaşık değerler (532 nm dalga boyunda) ise D piki için 1350 cm^{-1} , G piki 1580 cm^{-1} , 2D piki 2690 cm^{-1} 'dir' (Childres, ve diğerleri, 2013)

Raman piklerinin deneysel ve teorik değerleri karşılaştırıldığında G pikinin birebir aynı değerde olduğu gözlenirken; teorik değerlerde D ve 2D piklerinde deneysel verilere kıyasla yüzde birden küçük oranlarla daha küçük bulunmuştur. Bunun sebebi ise D ve 2D piklerinin lazer uyarımına yani Raman ölçümünün alındığı dalga boyuna göre farklılık göstermesidir. (Childres, ve diğerleri, 2013). G piklerinin aynı değerde çıkmış olması ve D VE 2D piklerinde yüzde 1 den daha küçük farklılıklar göstermesi kapladığımız silika camın yüzeyinde grafen tabakası olduğunu kanıtlamıştır. Raman spektroskopisinde G piki birinci derece düzlemsel titreşim modunu, 2D ise ikinci derece düzlemsel aşırı titreşim modu olarak nitelendirilir. (Childres, ve diğerleri, 2013)

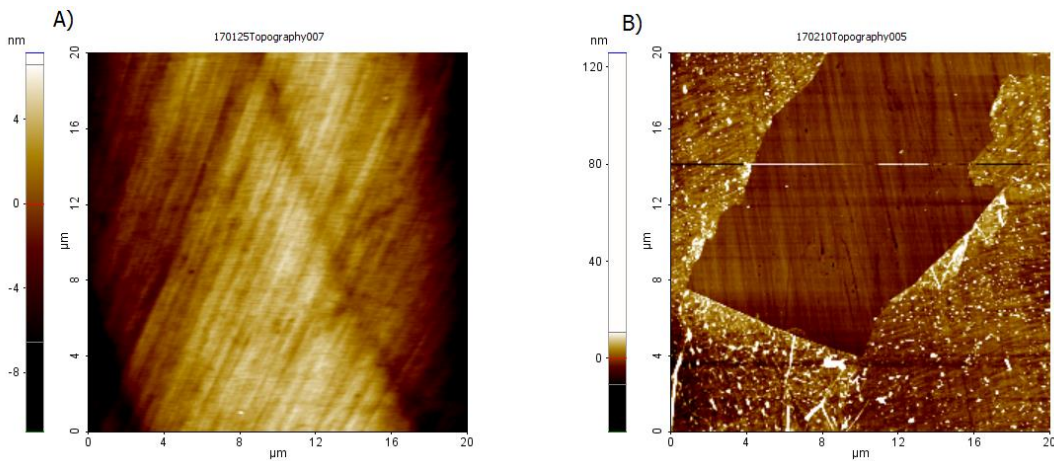
3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Temizlenmiş kaynaşmış (fused) silika cam yüzey fiziksel metot ile grafen kaplanmış ve AFM cihazına (Park AFM) yerleştirilmiştir. Grafen tabakası kaplı kaynaşmış silika camın AFM görüntüsünü değerlendirebilmek için kontrol grubu olarak sadece temizleme protokolüne tabii tutulmuş kaynaşmış silika cam yüzeyin AFM görüntüsü alınmıştır. AFM görüntülerinin daha iyi kıyaslanabilmesi için çevresi grafen tabakası kaplı ortası kaplanmamış bir bölge tercih edilmiştir.



Şekil 25. Çevresi grafen kaplı kaynaşmış silika camın AFM cihazındaki optik görüntüsü

Non-contact modda 256*256 pixel çözünürlükte X ekseninde 20µm, Y ekseninde 20µm boyutlarında olan bölge 1Hz tarama hızıyla tarama yapılarak görüntü alınmıştır. Kaynaşmış silika camın yüzey pürüzlülüğü $2,273\pm 0,179$ nm olarak ölçülürken, grafen tabakası kaplı silika camın yüzey pürüzlülüğü $3,784\pm 1,596$ nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 26. A) Kaynaşmış silika camın AFM görüntüsü, B) Çevresi grafen tabakası kaplı kaynaşmış silika cam yüzeyin AFM görüntüsü

B. Elmas Benzeri Karbon Kaplı Kaynaşmış Silika Yüzeyin Karakterizasyonu

1. Optik mikroskop

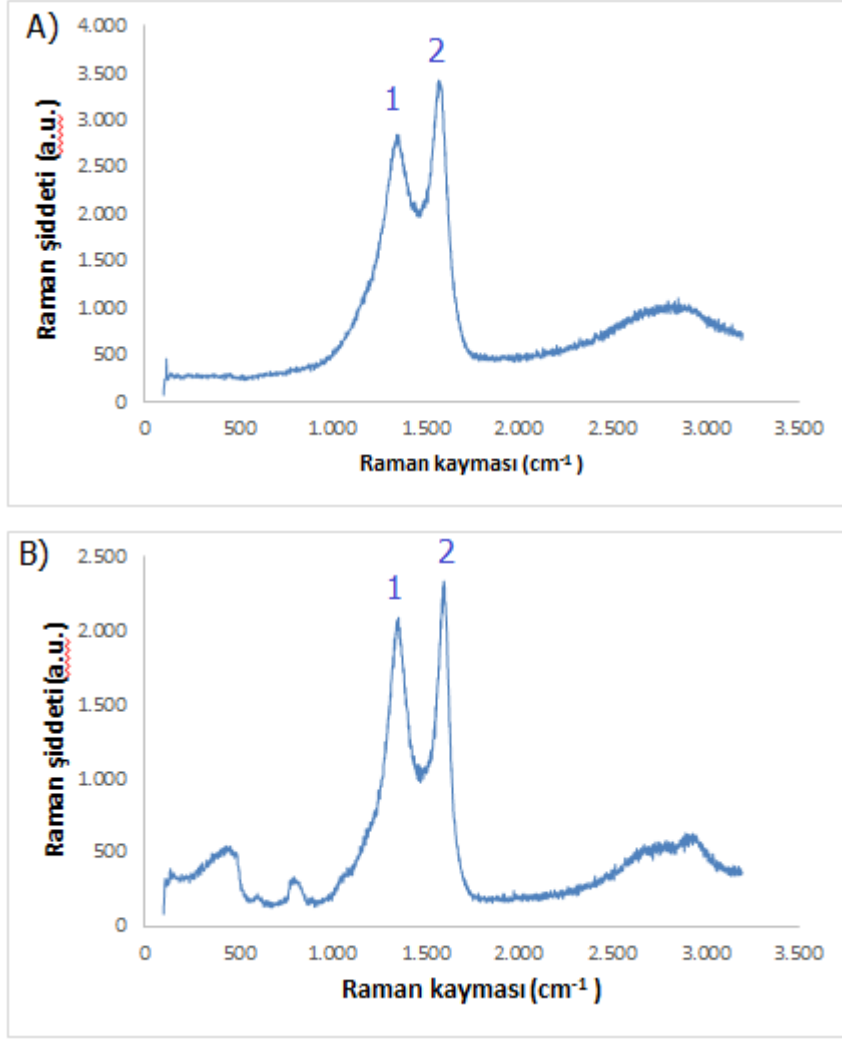
Elmas benzeri karbon (DLC) kaplı örnek ilk olarak optik mikroskop altında incelenerek yüzeyi hakkında bilgi sahibi olunmuştur.



Şekil 27. Yüzeyi DLC kaplı kaynaşmış silika camın optik mikroskop altındaki görüntüsü

2. Raman spektroskopisi

Elmas benzeri karbon kaplı kaynaşmış silika yüzeyin üzerindeki karbon tabakasının kimyasal yapısı hakkında bilgi edinmek için Raman spektroskopisinden yararlanılmıştır. Raman ölçümleri, 10 saniye tarama süresiyle 514 nm dalga boyunda, yeşil lazer tercih edilerek alınmıştır. 2 farklı örnek üzerinde 5 farklı bölgede alınan ölçümlerin sonuçları aşağıdaki gibidir:



Şekil 28. A) Örnek 1, B) Örnek 2 için elmas benzeri karbon kaplı kaynaşmış silika yüzeyin Raman spektrumu

Bu iki örneğin toplamda 2 farklı örnekten alınan Raman spektrumlarındaki pikler sırasıyla şöyledir:

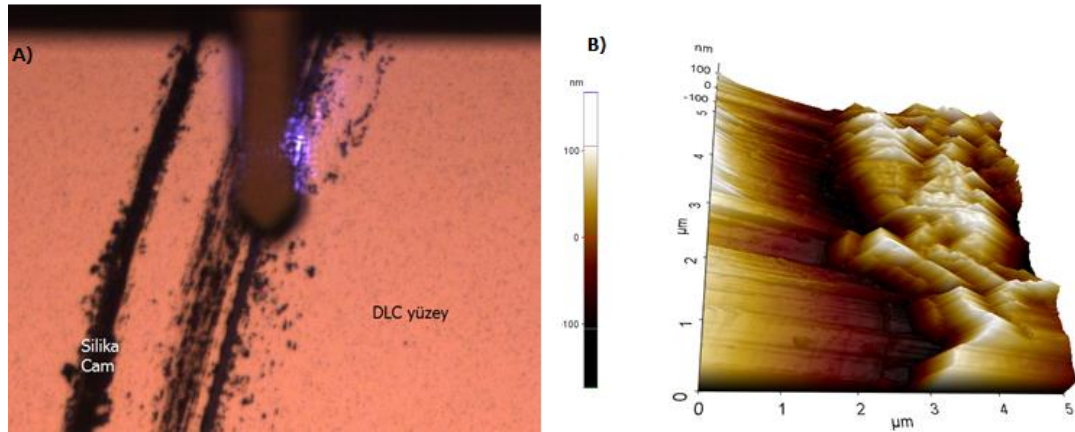
Tablo 4. DLC kaplama için alınan Raman değerleri

1. pik (cm^{-1})	2. pik (cm^{-1})
1347	1578
1352	1583

Literatür incelendiğinde, DLC kaplamalar için Raman piklerinin ilki $1345-1355\text{ cm}^{-1}$ aralığında, ikincil pik ise $1570-1590\text{ cm}^{-1}$ aralığında ölçülmüştür(Pang ve diğerleri,2010). Bu şekilde, teorik veriler ile deneysel verilerin örtüştüğü gözlenmiştir ve üretilen karbon tabakasının elmas benzeri karbon (DLC) olduğu sonucuna kesin olarak varılmıştır.

3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

DLC kaplaması yapılan yüzeyin topografisi hakkında bilgi sahibi olmak için atomik kuvvet mikroskobunda görüntü alınmıştır. Non-contact modda 256×256 pixel çözünürlükte X ekseninde $5\mu\text{m}$, Y ekseninde $5\mu\text{m}$ boyutlarında olan bölge 0.5 Hz tarama hızıyla tarama yapılarak görüntü alınmıştır. Elmas benzeri karbon kaplanmış yüzeyin pürüzlülüğü ise $1,875 \pm 0,36\text{ nm}$ Olarak ölçülmüştür.

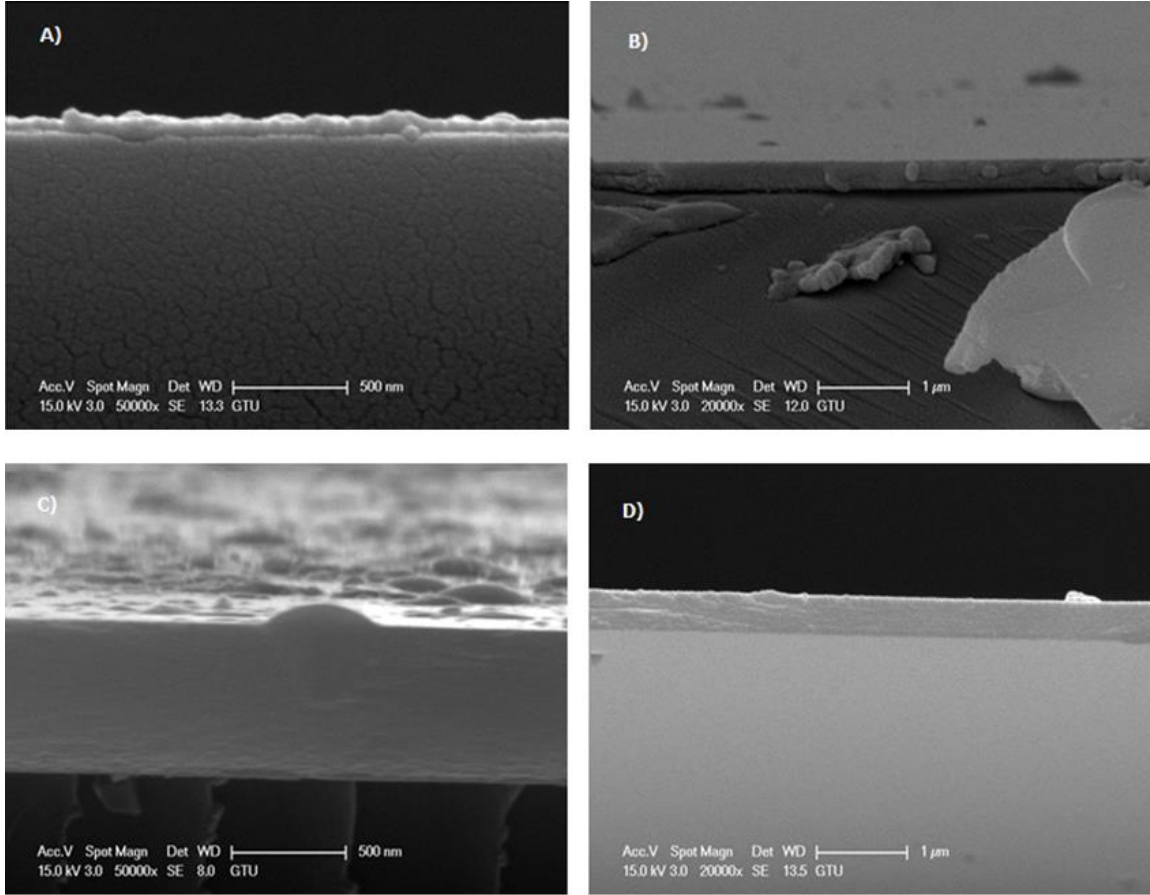


Şekil 29. A) DLC kaplı yüzeyin AFM altında optik görüntüsü, B) Elmas benzeri karbon(DLC) kaplı kaynaşmış silika yüzeyin AFM görüntüsü

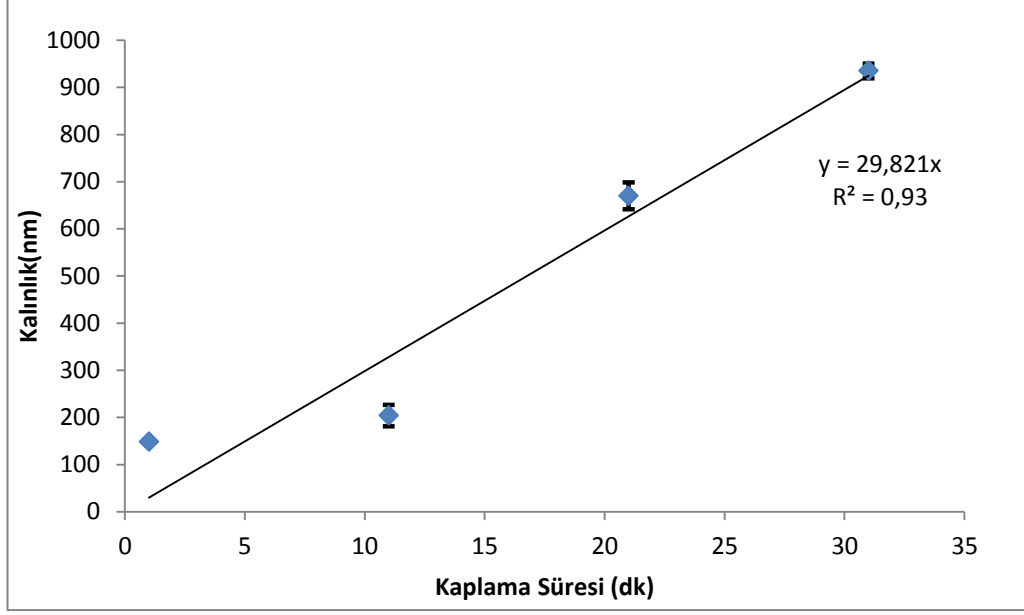
4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

CVD'de farklı sürelerde, elmas benzeri karbon (DLC) kaplanan kaynaşmış silika cam parçaları taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında incelenmiş ve kaplamanın

kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda elmas benzeri karbon kaplamaları görüntülenmiştir. Ölçüm alınan bölgelerdeki kaplama kalınlıkları göz önünde bulundurularak zamana karşı kalınlık grafiğı çizilmiştir.



Şekil 30. A) 1 dk, B)11 dk, C)21 dk, D)31 dk süre ile CVD'de kaplanan kaynaşmış silika cam yüzeylerin SEM görüntüleri

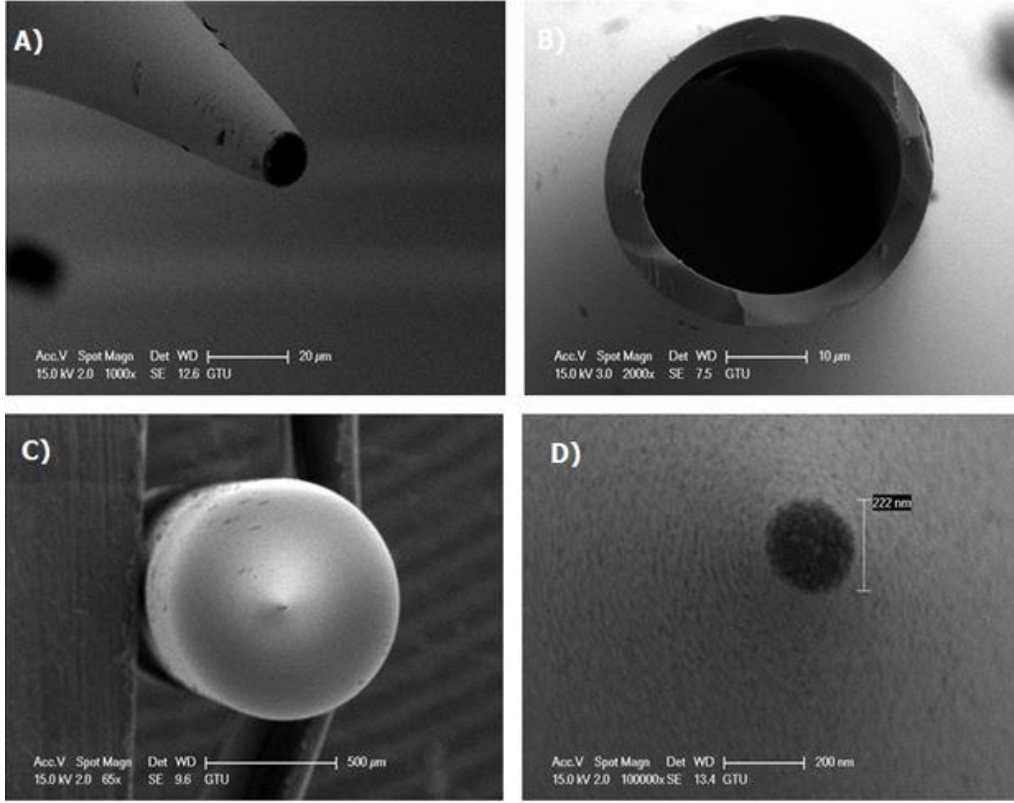


Şekil 31. Kaynaşmış silika yüzey üzerindeki DLC kaplamanın CVD süresine (dk) karşı kalınlık (nm) değişimi

C. Kuartz pipetin Karakterizasyonu

Pipetlerin geometrik şekli itibariyle düz bir zemine sahip olmadığı için AFM, XRD ve Raman ölçümleri alınamamıştır. Fakat kaynaşmış silika cama uygulanan protokoller birebir aynı şekilde pipetlere de uygulandığı için kaplamalarının aynı olması beklenmektedir. Bu sebeple pipetler sadece optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu altında incelenmiştir.

1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

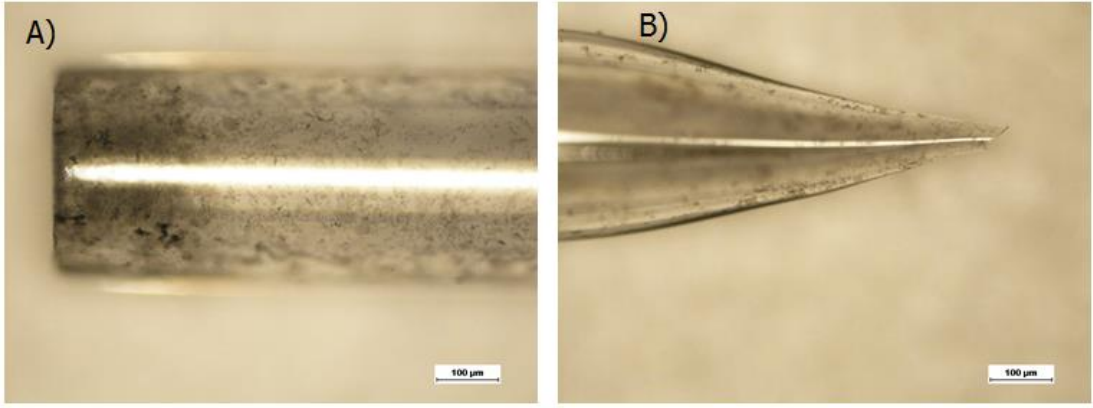


Şekil 32. A)Kuartz pipetin yandan SEM görüntüsü, B)Pipetin uç açıklığının SEM görüntüsü, C) Kuartz nanopipetin SEM görüntüsü, D) Pipetin uç kısmının SEM görüntüsü ve çapı (222 nm)

D. Vakum Yöntemi İle İç Yüzeyi Grafen Kaplı Pipetin Karakterizasyonu

1. Optik mikroskop

Vakum sistemi ile çapları $100\ \mu\text{m}$ 'nin üzerinde olan kuartz kapiler tüplerin grafen tabakaları ile kaplandıktan sonra optik mikroskop altında incelenmiştir. Görüntüler incelendiğinde grafen tabakalarının heterojen bir dağılımla kaplandığı, bazı bölgelerde tabakaların üst üste bindiği gözlenmiştir.

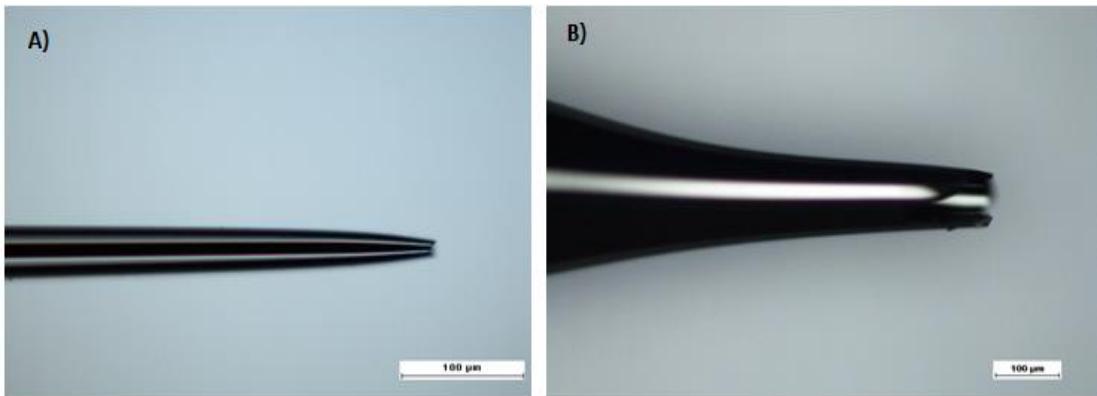


Şekil 33. Grafen tabakaları kaplı pipetin optik görüntüsü A) pipetin arka kısmı, B) pipetin uç(tip) kısmı

E. Elmas benzeri Karbon kaplı Nano- veya mikro- Pipetin Karakterizasyonu

1. Optik mikroskop

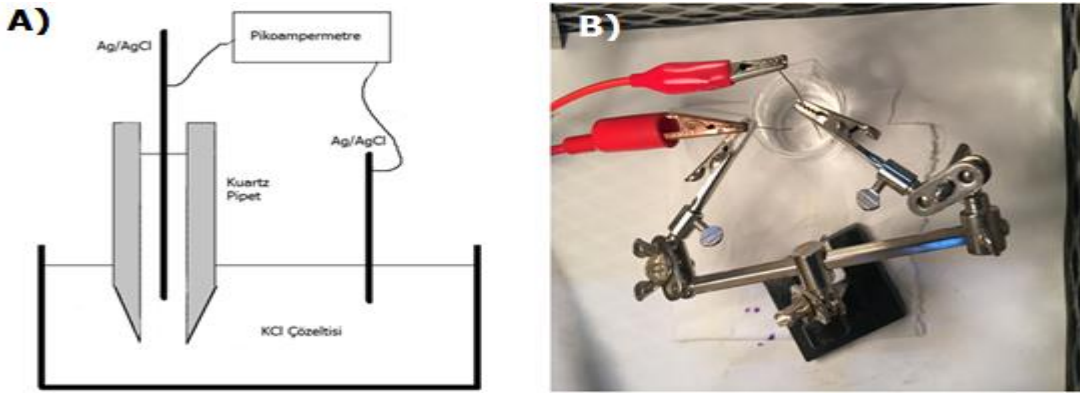
Elmas benzeri karbon kaplı kaynaşmış silika üretimi ile aynı protokole tabii tutulan kuartz pipet optik mikroskop altında incelenmiştir. CVD düzeneğinde 16. Dakikada kaplanmaya başlayan pipet, cvd süresinin arttırılmasıyla yüzeyde biriken elmas benzeri karbon tabakasının kalınlaştığı gözlemlenmiştir. Pipetlerin iç ve dış yüzeylerinin kesintisiz olarak kaplandığı sonucuna ulaşılmıştır.



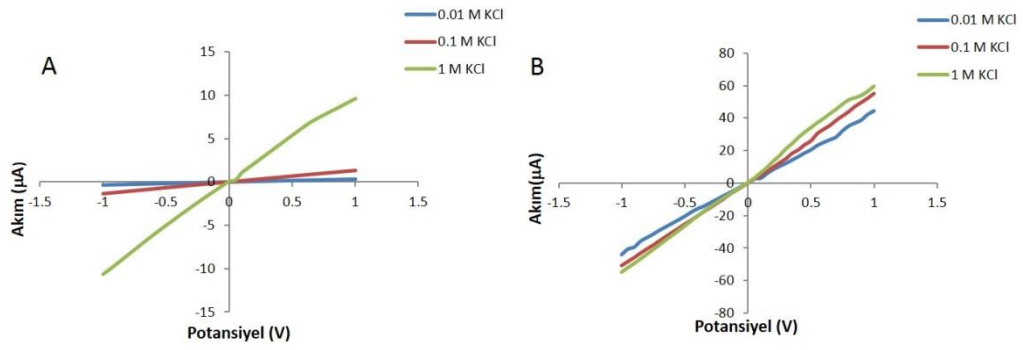
Şekil 34. A)1 dk , B) 6 dk CVD uygulanmış kuartz pipetlerin uç kısmının optik görüntüsü

2. Akım-Potansiyel grafikleri

Bu basamakta karbon kaplanmış pipet yüzeylerinin kaplamanın öncesinde ve sonrasında gösterdiği iletkenlik farklılıkları incelenmiştir. Bunun için potansiyel kaynağına (pikoampermetre ile) -1 V ile $+1\text{ V}$ arasında 50mV 'luk tarama yapılarak akım ölçümleri yapılmıştır. Kuartz kapiler tüp lazer tabanlı mikropipet çekme cihazında iki pipete hazırlandıktan sonra bir eşi olduğu gibi bırakılmış, diğeri ise CVD ile karbon kaplanmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış eş pipetlerin içerisine $0,01\text{ M}$, $0,1\text{ M}$ ve 1 M konsantrasyonlarında KCl çözeltileri doldurulmuş ve yine aynı konsantrasyondaki çözeltilerin içerisine daldırılmıştır (bkz Şekil 35). Potansiyel uygulamak için çözelti dolu olan pipetlerin içerisine gümüş (Ag) elektrotlar yerleştirilmiştir. Kuartz pipet içinde bulunan elektrot anot kutbuna, diğer Ag/AgCl elektrodu ise katoda bağlanmış ve KCl çözeltisi dolu bir behere birbirlerine temas etmeyecek şekilde yerleştirilir. Ölçümlerin elektriksel alandan etkilenmemesi açısından ölçümler Faraday kafesi içerisinde alınmıştır.



Şekil 35. A) Akım-potansiyel ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi, B) Akım-potansiyel ölçümü



Şekil 36. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında alınmış akım-potansiyel ölçümleri. A) Kaplanmamış mikro pipet, B) Karbon kaplanmış mikro pipet

Hazırlanan pipetlerin kaplanmış ve kaplanmamış halleri şekil 36'da gösterilmiştir. Her iki formda da akım-potansiyel ölçümleri doğrusala yakın davranış göstermiştir ve artan elektrolit konsantrasyonu ile birlikte mikropipetlerin direnci düşmüş diğer bir deyişle iletkenliği artmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış mikropipetlerin iletkenlikleri karşılaştırılacak olursa +1 Volttaki akım değerleri oranları 0,01 M KCl için ~150, 0,1 M KCl için ~50 ve 1 M KCl için ~6 kat artmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki karbon ile kaplanan yüzeylerin iletkenliği kaplanmamış yüzeylere göre artmıştır. Yüksek elektrolit konsantrasyondaki artışın düşük konsantrasyonlara göre nispeten az olması çözeltide bulunan karşıt yükteki iyonların yüzeyi tamamen kaplayarak yüzey yükü etkisini azaltmasıdır.

V. SONUÇ

Nano- veya mikro- pipetler son yıllarda giderek önem kazanmış ve geleneksel kullanım alanı olan sıvı ölçümü ve sıvı transferinin ötesine geçmiştir. Pipetlerin mikro ve nano boyutta çapları olması sebebiyle işlevsellikleri artmış ve pratik uygulamaları bakımından çok çeşitlilik göstermiştir. Cam (kuartz) mikro/nanopipetler yenilenebilir nanosensör (Piper, Joe, v.d.,2006), DNA sensörü (Fu, v.d.,2009), alerjen (Wang, Yixian, v.d.,2013) ve nörotransmitter tayini (Colombo, Michelle, v.d., 2015) gibi alanlarında kullanılmıştır. Bu çalışma esnasında elde ettiğimiz cam(kuartz) mikro/ nano pipetler de benzer alanlarda kullanıma uygun olarak üretilmiştir. Her kaplama metodu pipete uygulanmadan önce, cam dörtgen yüzeylere uygulanmıştır. Bu kaplamalar, Raman spektroskopisi, optik mikroskop, AFM vb. cihazlar ile karakterize edilmiş ve sonuçlar teorik verilerle karşılaştırılmıştır. Böylece karbon mikro ve mikron altı boyutlarda pipetler elde edildiği kanıtlanmıştır. Karbon pipetler; biyoyumluluk, esneklik ve sertlik gibi avantajlı fiziksel özellikleri sayesinde cam mikro/nanopipetlerin önüne geçmiştir. (Singhal, v.d.,2010; Schrlau ve diğerleri,2009). Elektrokimyasal nano örnekleyici, (Yu, Yun v.d,2014), hücre içi enjektörü (Schrlau, Micheal, v.d., 2008) elektrofizyolojik ölçümler (Schrlau ve diğerleri,2009), nanoproblar (Singhal, Riju, v.d.,2010) vb. karbon mikro/nanopipetlerin kullanım alanları arasındadır. Deneysel olarak elde ettiğimiz grafen kaplı karbon pipetler de benzer alanlarda kullanıma uygun üretilmiştir. Karbon pipetlerin kaplamasında genelde grafen, grafit, karbon nanotüp kullanılsa da farklı karbon türevleri denenmesi mümkün olarak görülmüştür. Örneğin, karbonun iki allotropunun hibritleşmesiyle oluşan (Thermo Scientific, 2008; Grill ve diğerleri,1999) elmas benzeri karbon (DLC) karbon pipet üretimi için uygun bir aday olmuştur.

Daha önce denenmemiş olan elmas benzeri karbon kaplı mikro/nanopipet üretimi gerçekleştirilmiştir ve spektroskopik teknikler vasıtasıyla karakterize edilip karbon kaplamanın elmas benzeri karbon olduğu kanıtlanmıştır. Karbon pipetlerin kullanım alanına ek olarak, elmas benzeri karbonun kimyasal olarak inert olması ve

anti-trombojenik olması (pıhtılaşmayı engellemesi (Bertran, ve diğeri,2011) sayesinde medikal alanda (Mirza ve diğeri,2012) pek çok hücre veya doku enjeksiyonlarında kullanımı mümkün olmuştur. Ayrıca normalde elmas benzeri karbon, kimyasal buhar birikimi (cvd) ve fiziksel buhar birikimine (pvd)'nin radyo titreşimleri, sputter, doğrusal akım boşaltımı (dc discharge) gibi ek tekniklerle kombine edilerek üretilmesine rağmen (Moriguchi, Ohara ve Tsujioka,2016); çalışmamızda tek aşamalı kimyasal buhar biriktirme cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Bu bakımdan da çalışmamız bilimsel bir yenilik içermektedir. Özellikle de kullanım alanları göz önünde bulundurulduğunda, elmas benzeri karbon kaplı pipetler, gelecek için çok geniş uygulama alanlarına sahiptir.

KAYNAKÇA

Bertran, Enric, ve Diğlerleri, Nanostructural DLC coatings for Self Assembly Applications, World Journal of Engineer,2011,109-117

Childres, Isaac ve Diğlerleri, Raman Spectroscopy of Graphene, and Related Materials, New Developments in Photon and Materials Research, New York,2013

Colombo, Michelle, 2015, Nanopipette Based Liquid-Liquid İnterface Probes for The Electrochemical Detection of Acetylcholine, Tryptamine and Serotonin via Ionic Transfer, Anal. Chem,87,5095-5100

Flaming/Brown Micropipette Puller Operation Manual, 2016,https://www.sutter.com/manuals/P-97-DOM_OpMan.pdf, 28 Haziran 2017

Fu, Yağın, ve Diğlerleri,2009, Nanopore DNA Sensors Based on Dendrimer Modified Nanopipettes, Chem. Comm,487-4879

Glass,2017, <http://www.chemistryexplained.com/Ge-Hy/Glass.html>, 28 Haziran 2017

Grill, Alfred ve Diğlerleri,1999, Diamond Like Carbon: State of the Art, Diamond and Related Materials, 8,428-434

Hu, Keke, ve Diğlerleri,2014, Open Carbon Nanopipettes As Resistive Pulse Sensors, Rectification Sensors and Electrochemical Nanoprobes, Anal. Chem,86,8897-8901

Karbon allotroplarının kimyasal yapıları, [Görsel],2017, <http://www.pvdadvancedtech.com/site/assets/files/1023/DLC-process-1.jpg>, 25 Haziran 2017

Karhanek, Miloslav ve Diğlerleri,2005, Single DNA Molecule Detection Using Nanopipettes and Nanoparticles, Nanoletters,5,2,403-407

Kim, B, ve Diğlerleri, The Fabrication of Integrated Carbon Pipes with Submicron Diameters, Nanotechnology,16,1317-1320

Kuartzın kimyasal yapısı,[Görsel],2016 <https://sites.udel.edu/art-in-science/2016/03/04/crystalization-the-beauty-of-organization/>,28 Haziran 2017

Laser-Based Micropipette Puller,2012 <https://www.sutter.com/MICROPIPETTE/p-2000.html>, 28 Haziran 2017

Micropipette Puller Operation Manual,2013,https://www.sutter.com/manuals/P-30_OpMan.pdf, 28 Haziran 2017

Mirza, Eraj ve Diğlerleri, Evaluation of Anti-Corrosion Properties of DLC Coatings for Medical Devices, ICoBE, Malezya,2012,117-122.

Moriguchi, Hideki 2016, History and Applications of DLC Manufacturing Processes, SEI Technical review,82,52-57

Morris, Celeste, ve Diğlerleri,2010, Applications of Nanopipettes in the Analytical Sciences, Analyst,135,2190-2202

Pang, Hua ve Diğlerleri,2010, Characterization of DLC Films by SEM, XRD and Raman Spectroscopy, Applied Surface Science, 256, 6403-6407

Piper, Joe, ve Diğlerleri,2006, A Renewable Nanosensor Based on Glass Nanopipette, JACS,128,16462-16463

Raman Spektroskopisi, http://www.bayar.edu.tr/besergil/raman_spektroskopisi.pdf, 28 Haziran 2017

Schrlau, Micheal ve Diğlerleri,2008, Carbon Nanopipettes for Cell Probes and Intracellular Injection, Nanotechnology,19

Schrlau, Micheal ve Diğlerleri,2009, Cell Electrophysiology with Carbon Nanopipettes, ACS Nano,3,3,563-568

Shiba, K, ve Diğlerleri, Hemocompatibility Of DLC Coatings for Medical Devices, ICoBE, Malezya,2012,117-122

Singhal, Riju, ve Diğlerleri, 2010, Small Diameter Carbon Nanopipettes, Nanotechnology,21

Thermo Scientific, Measuring Diamond Like Carbon Films by Dispersive Raman Spectroscopy,2008, 50836

Umehara, Senkei, ve Diğlerleri,2009, Label-free Biosensing with Functionalized Nanopipette Probes, PANAS,106,12,4611-4616

Vitol, Elina, ve Diğlerleri, 2009, Effects of Deposition Conditions on The Structure and Chemical Properties of Carbon Nanopipettes, Chem. Vap Deposition, 15,204-208

Wang, Yixian, ve Diğeri,2013, Resistive Pulse Measurements with Nanopipettes Detection of Au Nanoparticles and Nanoparticle Bound Anti-peanut IgY, Chem Sci., 4,655-663

Yu, Yun ve Diğeri,2014, Carbon Pipette Based Electrochemical Nanosampler, Anal. Chem,86,3365-3372

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Ayşegül KAHRAMAN

Uyruğu: T. C.

Doğum Tarihi ve Yeri: 17 Ocak 1993, İstanbul

Elektronik Posta: aysegulken@hotmail. com

EĞİTİM

Derece	Kurum	Yıl
Lisans	Boğaziçi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi , Kimya Bölümü	2010- 2015
Yüksek Lisans	İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Bölümü	2015- ...

YABANCI DİLLER

İleri düzeyde İngilizce, başlangıç düzeyinde Almanca.

BİLGİSAYAR BİLGİSİ

Microsoft Office paket programları

Spartan

Chemdraw

HOBİLER

Yemek yapmak, bahçe düzenlemesi.