T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ITO YÜZEYİNE BİRİKTİRİLEN KOLLOİDAL YAPILARIN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU

Elif KAYMAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
Konya, 2010

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ITO YÜZEYİNE BİRİKTİRİLEN KOLLOİDAL YAPILARIN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU

Elif KAYMAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA BÖLÜMÜ

Bu tez, 11/02/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
(Danışman)

Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL
(Üye)

Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ
(Üye)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ITO YÜZEYİNE BİRİKTİRİLEN KOLLOİDAL YAPILARIN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU

Elif KAYMAK
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
2010, Sayfa: 50

Jüri:
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ (Danışman)
Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL (Üye)
Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ (Üye)

Bu çalışmada, son zamanlarda özellikle nanoteknolojik çalışmalarda kullanımı nedeni ile indiyum kalay oksit kaplı cam yüzeylere kendiliğinden toplanan tekli tabakaların oluşturulması ve karakterizasyonu incelenmiştir. Bu işlem için öncelikle yüzeyler, çeşitli çözelti ve organik çözücülerle aktif hale getirmek için muamele edilmişlerdir. Daha sonra aktifleştirilmiş yüzeylere, 3[2(2-Aminoetilamino) etilamino] propiltrimetoksisilan ve oktiltrietoksisilan bileşikleri kullanılarak kendiliğinden toplanma prosesine göre silanlama işlemi uygulanmıştır. Yüzeylerin hidrofilik ve hidrofobik özellikleri incelenmiştir. Bu aşamadan sonra silan modifiye edilmiş yüzeylere poli stiren kolloidi bağlanması amaçlanmıştır. Her bir adımdaki reaksiyonlar temas açısı ölçümü, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), elektokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve dönüşümlü voltametri (CV) ile karakterize edilmiştir. Böylece modifiye edilmiş ve edilmemiş ITO arasındaki farklılıklar belirtilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Silanizasyon; indiyum kalay oksit (ITO) yüzeyi; kendiliğinden toplanma; poli stiren kolloid ; voltametri

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF DEPOSITED COLLOIDAL STRUCTURES ON TO ITO SURFACE

Elif KAYMAK

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
2010, Pages: 50

Jury:
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ (Supervisor)
Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL (Member)
Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ (Member)

In this work, recently, characterization and formation of self-assembled monolayers (SAMs) on indium tin oxide (ITO) surface have been investigated due to especially nanotechnologic studies. For this procedure, firstly, substrates (ITO surface) have been treated various and organic solutions to obtain active surface. Then, silanization procedure was applied active surfaces by using 3[2Aminoetylamino etilamino] propiltrimetoksisilan and oktiltrietoksisilan compounds according to self-assembly. Properties of hydrophilic and hydrophobic surfaces were investigated. After this step, on silane modified surface poli stiren colloid bind. At each step to reactions were characterized by using, contact angle measurement, atomic force microscopy (AFM),electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV). So, differences of between modified ITO surface and bare indium tin oxide (ITO) surface were stated.

Key Words: Silanization; Indium tin oxide (ITO) surface; self-assembly; Poli stiren colloid; voltammetry.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır. Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde tecrübelerini ve bilgilerini esirgemeyen Fakültemizin Dekanı aynı zamanda danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e en içten şükranlarımı arz ederim.

Çalışmalarım sırasında yapmış oldukları katkılardan dolayı Sayın Arş. Gör. Mustafa ÖZMEN'e, elektrokimya hakkında her yardım talebimde bilgilerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Emine GÜLER AKGEMCİ'ye, Sayın Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL'e ve Sayın Dr. Yasemin ÖZTEKİN'e teşekkür ederim. Ayrıca birlikte çalıştığım arkadaşlarımın tümüne teşekkür ederim.

Bugüne kadar hiçbir fedakarlıktan kaçınmadan beni bugünlere getiren aileme teşekkür ederim.

Konya, 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **I**

ABSTRACT ..... **II**

ÖNSÖZ ..... **III**

İÇİNDEKİLER ..... **IV**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **VII**

TABLOLAR DİZİNİ ..... **IX**

KISALTMA VE SEMBOLLER ..... **X**

1. GİRİŞ **1**

2. TEORİK KISIM **3**

2.1. İNDİYUM KALAY OKSİT (ITO) 3

2.1.1. ITO'nun Kristal Yapısı 4

2.1.2. ITO İnce Filmlerin Kullanım Alanları 4

2.1.3. Işık Yayan Diyot (Led) 5

2.1.4. Elektrokromik Cihazlarda ITO'nun Kullanımı 6

2.2. YÜZEY MODİFİKASYONU 6

2.2.1. Kendiliğinden Toplanma ile ITO' nun Yüzey Modifikasyonu 8

2.2.2. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabaka (SAM) 8

2.2.3. Kendiliğinden Toplanmanın Kullanım Alanları 10

2.3. YÜZEY KARAKTERİZASYONU 10

2.3.1. Elektrokimyasal Yöntemlerin Temel İlkeleri 10

2.3.2. Elektroanalitik Tekniklerin Sınıflandırılması 11

2.3.3. Voltametri 13

2.3.4. Referans elektrotlar 13

2.3.5. Dönüşümlü Voltametri (CV) 16

2.3.5.1. Tersinir reaksiyonlar 17

2.3.5.2. Tersinmez reaksiyonlar 19

2.3.5.3. Voltametride kullanılan çözücüler ve destek elektrolitler.....20
2.3.6. Spektroskopik Yöntemler.....21
2.3.6.1. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) 21
2.3.6.2. Temas açısı (Contact Angle).....23
2.3.6.3. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) tarihçesi ve yapısı.....24
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....28
4. MATERYAL VE METOT.....33
4.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 33
4.2. KULLANILAN ALET VE CİHAZLAR.....34
4.2.1. Su Temas Açısı (Contact Angle) 34
4.2.2. Dönüşümlü Voltametri (CV).....34
4.2.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) 34
4.2.4. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM).....34
4.2.5. Vakum Etüvü.....35
4.2.6. Ultra saf su Cihazı.....35
4.2.7. Ultrasonik Su Banyosu.....35
4.3. KULLANILAN ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI 35
4.3.1. Yüzeyleri aktifleştirmek için kullanılan çözeltilerin hazırlanması.....35
4.3.2. Silanlama çözeltilerinin hazırlanması 35
4.3.2.1. Oktiltrietoksisilan(OTES) çözeltisinin hazırlanması 35
4.3.2.2. 3[2 (2Aminoetilamino) etilamino]propiltrimetoksisilan (AEAPTS) çözeltisinin hazırlanması 36
4.3.3. Poli Stiren kolloidinin hazırlanması.....36
4.3.4. Elektroanalitik Ölçümler için çözeltilerin hazırlanması 36
5. DENEYSEL KISIM 37
5.1. SUBSTRATLARIN TEMİZLENMESİ VE AKTİFLEŞTİRİLMESİ 37
5.2. CAM YÜZEYLERİMİZİN SİLAN ÇÖZELTİLERİ İLE MUAMELE EDİLMESİ..37
5.3. SİLANLANMIŞ YÜZEYE POLİ STİREN KOLLOİDİNİN BİRİKTİRİLMESİ38

5.4. KENDİLİĞİNDEN TOPLANAN TEKLİ TABAKALARIN KARAKTERİZASYONU 39
5.4.1. Su Temas Açısı (Contact Angle) ile Yüzey Karakterizasyonu 39
5.4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile Karakterizasyon 40
5.4.3. Dönüşümlü Voltametri ile Karakterizasyon 42
5.4.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ile Yüzey Karakterizasyonu 44
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 46
7. KAYNAKLAR 47
ÖZGEÇMİŞ 50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. ITO'nun kristal yapısının şematik gösterimi

Şekil 2.2. Işık yayan diyot (Led) 'in şematik gösterimi

Şekil 2.3. Elektrokromik cihazlarda ITO'nun kullanımı

Şekil 2.4. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakaların (SAM) Hazırlanması

Şekil 2.5. Kendiliğinden Toplanma ile ITO' nun Yüzey Modifikasyonu

Şekil 2.6. Kendiliğinden toplanan tekli tabakanın şematik gösterimi

Şekil 2.7. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması

Şekil 2.8. Doygun Kolomel Elektrot

Şekil 2.9. Ag/AgCl elektrot

Şekil 2.10. Dönüşümlü voltametride uygulanan potansiyel türü

Şekil 2.11. Dönüşümlü bir voltamogram

Şekil 2.12. Dönüşümlü voltametride potansiyel taraması ve zaman-potansiyel eğrisi

Şekil 2.13. Randles devresinin şematik gösterimi

Şekil 2.14. Temas açısının ölçülmesi için deney düzeneği

Şekil 2.15. Temas açısı yöntemiyle bir yüzey üzerine damlatılmış su için alınan ölçümler

Şekil 2.16. Atomik kuvvet mikroskobu

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

Şekil 5.1. ITO yüzeyi üzerine silan bileşiklerinin ve kolloid depozisyonunun aşamaları

Şekil 5.2. ITO yüzeyleri üzerinde su damlacığının ölçülen temas açıları (a) Aktif ITO yüzeyi, (b) ITO-AEAPTS yüzeyi, (c) ITO-OTES yüzeyi

Şekil 5.3. Faz ve 3 boyutlu AFM görüntüleri (a) ITO yüzeyi, (b) ITO-AEAPTS yüzeyi, (c) ITO-AEAPTS-PS kolloid yüzeyi, (d) ITO-OTES yüzeyi, (e) ITO- OTES-PS kolloid yüzeyi

Şekil 5.4. ITO yüzeyi ,ITO-AEAPTS ve ITO-AEAPTS-PS kolloidi yüzeyinin 10^{-3} M $K_3Fe(CN)_6$ içeren Britton-Robinson çözeltisindeki (BR) (pH=2) 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları

Şekil 5.5. ITO yüzeyi ve ITO-OTES yüzeyinin 10^{-3} M $K_3Fe(CN)_6$ içeren Britton-Robinson çözeltisindeki (BR) (pH=2) 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları

Şekil 5.6. 0.1 M KCl da çözünmüş $K_{3/4}Fe(CN)_6$ varlığında (a) Aktif ITO yüzeyi, (b) ITO-AEAPTS yüzeyi, (c) ITO-AEAPTS-PS kolloidi yüzeyi

Şekil 5.7. 0.1 M KCl da çözünmüş $K_{3/4}Fe(CN)_6$ varlığında (a) Aktif ITO yüzeyi, (b) ITO-OTES yüzeyi, (c) ITO-OTES-PS kolloidi yüzeyi

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Kendiliğinden toplanmada etkin olan bağlar ve örnekler

Tablo 5.1. ITO yüzeyler üzerinde suyun temas açısı ölçüm değerleri

Tablo 5.2. ITO yüzeyler üzerinde AFM pürüzlülük değerleri

KISALTMA VE SEMBOLLER

ITO : İndiyum kalay oksit

OTES : Oktiltrietoksisilan

AEAPTS : 3 [2(2Aminoetilamino) etilamino] propiltrimetoksisilan

SAM : Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar

RCA1 : %25 NH_3, %30 H_2O_2 ve H_2O (1:1:5)

PS : Poli stiren

DMF : Dimetilformamid

DMSO : Dimetilsülfoksit

TBATFB : Tetrabütilamonyumtetrafloroborat

TBATFP : Tetrabütilamonyumtetrafloroperklorat

CV : Dönüşümlü Voltametri

EIS : Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

AFM : Atomik Kuvvet Mikroskobu

1. GİRİŞ

Bazı metal ve metal oksitlerden (kalay oksit ve indiyum oksit) oluşan ince filmlerin varlığı yıllardan beri bilinmektedir. İnce filmler kendine özgü optik, elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı elektronik ve optik endüstrinin vazgeçilmez elemanlarındandır.

Bazı biriktirme teknikleri ile ince film formunda kalay, indiyum, çinko oksitlerin katkılı filmleri ve onların alaşımları uygun olarak elde edilebilmektedir. Günümüzde yüzey karakterizasyonu için birçok destek maddeler kullanılmaktadır. En önemlileri arasında altın kaplı filmler, cam, silikon, mika, cam kürecikler, titanyum oksit kaplı cam yüzeyi ve indiyum kalay oksit kaplı cam yüzeylerdir. ITO ince film yüzeyindeki hidroksil grubuna, amin, tiyol, karboksilik asit, fosforik asit gibi fonksiyonel gruplara sahip moleküller bağlanarak yüzey modifiye edilebilir. Birkaç nanometre (bir tek tabaka) kalınlığındaki ince organik filmler; sensörler, dedektörler, göstergeler ve elektronik devre bileşenleri gibi bir çok ticari ve pratik uygulama alanı bulunduğundan büyük ilgi görmektedir. Neredeyse sınırsız şartlarda istenilen yapı ve fonksiyonelliğe sahip organik moleküllerin sentezlenebilme olasılığı oldukça gelişmiş film biriktirme teknikleri ile birleştiğinde nanometre skalasında elektrik, optik ve biyolojik olarak aktif parçalar üretimi yapılabilmektedir. Katı bir yüzey üzerine organik ince film biriktirmenin ısıl buharlaştırma, püskürtme (sputtering), moleküler demet epitaksi (molecular beam epitaxy), Langmuir-Blodgett tekniği ve kendiliğinden bir araya gelme (self assembly) gibi birçok değişik yöntemi vardır. Son zamanlarda, ITO kaplı cam yüzeyleri çok geniş bir alanda ince iletken bir katı destek olarak sensör gelişmelerinde kullanılmaktadır.

Yapılan bu çalışmada ITO yüzeyleri üzerine hidrofobik ve hidrofilik uç grup bulunduran alkilsilan bileşikleri kullanılarak kendiliğinden toplanan tabakalar oluşturulmuştur. Daha sonra silanlanmış yüzeyler üzerine kolloid biriktirilmeye çalışılmış ve karakterize edilmiştir. Çalışmanın elektrokimyasal kısımlarından olan EIS Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Labaratuvarında, Temas açısı ölçümleri Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya

Bölümü Fizikokimya Araştırma Labaratuvarında, voltametrik kısım olan CV ölçümleri Selçuk Üniversitesi Kimya Eğitimi Labaratuvarında ve AFM deneyleri ise NanoMagnetics Instruments Ltd.-Beytepe/Ankara şirketinde yapılmıştır.

2. TEORİK KISIM

2.1. İNDİYUM KALAY OKSİT (ITO)

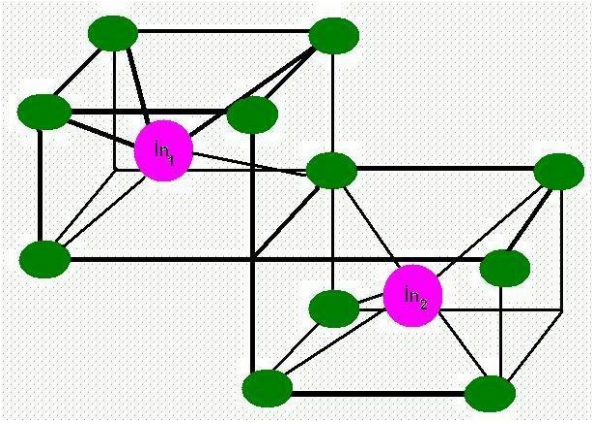
Saydam iletken malzemeler, iletken ve optik geçirgen yapıya sahiptirler. İndiyum kalay oksit, kalay oksit gibi metal oksitler düşük elektrik direncine, metalik iletkenliğe yakın bir iletkenliğe, 400 ile 700 nm arası görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe sahiptirler. Genelde iletkenler saydam değildir, saydamlar da iletken değildir. Enerji skalasında, fotonların adsorplanabileceği düşük enerji aralığına sahip olan maddelere iletken, enerji aralığı geniş olan, fotonların adsorplanmadan geçtiği maddelere ise saydam denir. Saydam iletkenlerde iletkenlik ve geçirgenlik, katkılama yapıldığında yerine geçen vericilerle ya da mevcut girişler sayesinde dejenere olan, geniş band aralıklı (>3 eV) yarı iletken oksitlerin seçimiyle sağlanmaktadır. ITO, n-tipi, geniş band aralıklı, kırılgan, pahalı, az zehirli ve saydam iletkenler içinde oldukça iletken, dejenere bir yarı iletken oksittir. ITO'nun elektrik iletkenliği, indiyum oksit örgüsü içindeki indiyuma kalay katkılanmasına bağlıdır, katkılama ile indiyum oksitin iletkenliği büyük ölçüde iyileştirilir. ITO ince filmler $10^{-4}\Omega$.cm gibi düşük dirence ve görünür bölgede % 80 gibi yüksek optik geçirgenliğe sahiptir. Bu nedenle ITO ince filmler güneş pilleri, elektrolüminesans ve sıvı kristal ekranlar gibi opto-elektronik cihaz alanlarında geniş çaplı olarak kullanılmaktadırlar.

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

2.1.1. ITO'nun Kristal Yapısı

Kübik bixbyte yapısından In^{3+} atomlarının kalay ile yer değiştirmesiyle şekillenmiştir. Kalay sahip olduğu yükseltgenme basamağına göre +2 veya +4 olarak bulunur.

ITO, indiyum oksite (In_2O_3) Sn^{4+} katılmasıyla oluşmuş n-tipi yarı iletkendir.



Şekil 2.1. ITO'nun kristal yapısının şematik gösterimi

2.1.2. ITO İnce Filmlerin Kullanım Alanları

- Uçakların geçirgen ısı elemanları
- Araba camları
- Anti statik kaplamalar
- Elektronik gösterge
- Isı yansıtmalı aynalar
- Anti ısıtmalı kaplamalar
- Gaz sensörlerinde kullanımları vardır.

Ayrıca ITO;

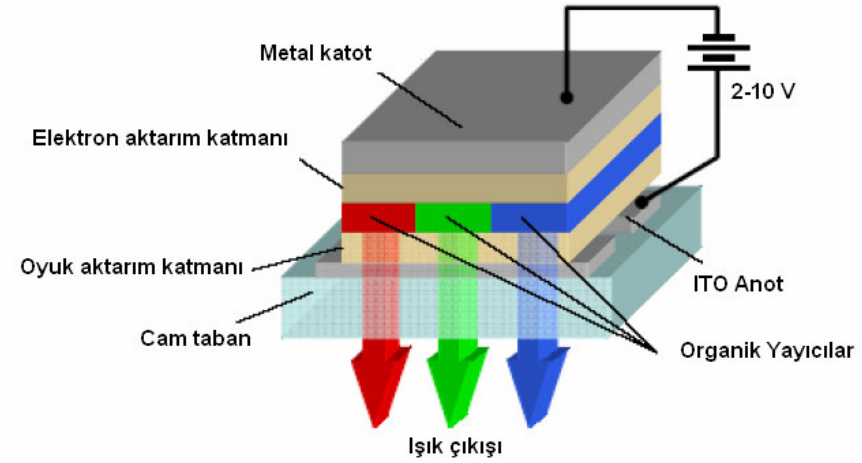
- elektro optik aletler
- sıvı kristal göstergeleri
- saydam elektrot olarak kullanılır.

Bunların yanı sıra ITO;

- güneş pilleri, ışık yayıcı foto diyotlar, foto transistorler ve lazerlerde olduğu gibi opto- elektronik aletlerde saydam kontak olarak kullanılır.

2.1.3. Işık Yayan Diyot (Led)

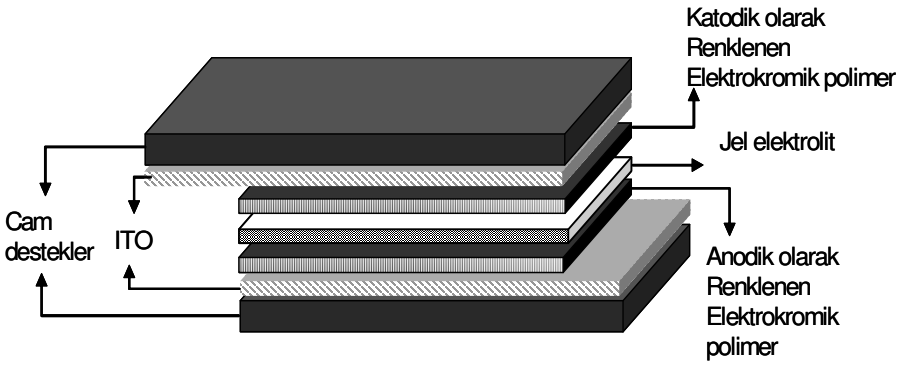
LED'ler, elektrik enerjisini ışığa çeviren katı-hal yarı iletken aygıtlardır. Organik ışık yayıcı diyotlar temel olarak, ito gibi saydam, iletken oksit yüzeyleri üzerine organik molekül ve makro moleküllerinin çözelti veya buhar fazından depozisyonuyla oluşmaktadır. Işık yayan diyotların en yaygın kullanılma alanı, dijital ölçü aletleri, dijital ekranlı bilgisayarlar, hesap makinaları ve yazıcı elektronik sistemlerdir.



Şekil 2.2. Işık yayan diyot (Led)'in şematik gösterimi

2.1.4. Elektrokromik Cihazlarda ITO'nun Kullanımı

- Elektrokromik elektrot olarak, oksitlendiğinde renklenen iletken polimer ITO cam elektrot üzerine kaplanır.
- Karşıt elektrot olarak indirgendiğinde renklenen iletken polimerler bir başka ITO cama kaplanır.
- Bu iki elektrot, polimer kaplı yüzeyler birbirine bakacak şekilde yerleştirilip araya elektrolit uygulanır.

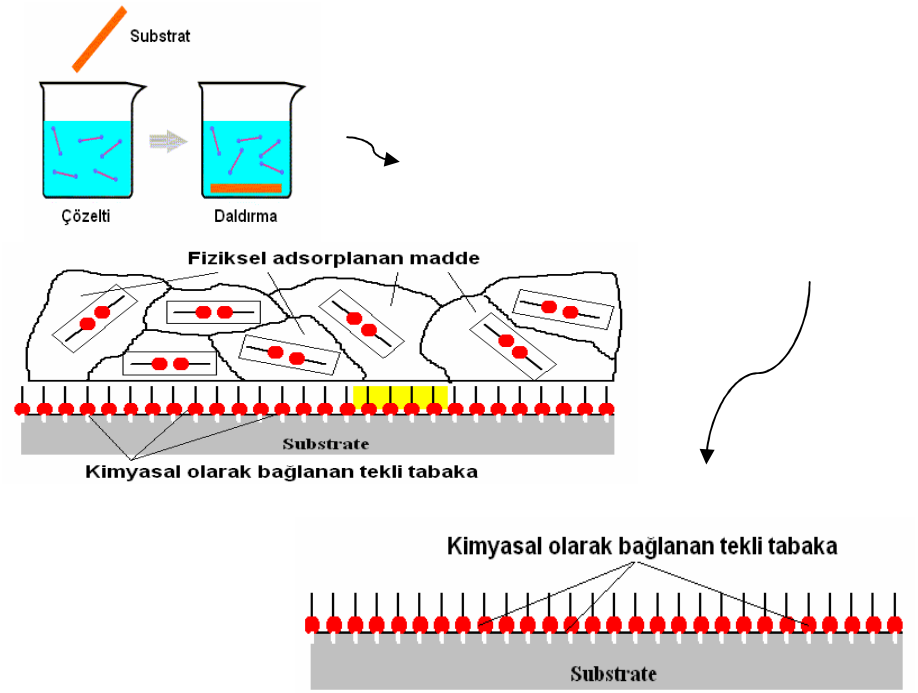


Şekil 2.3. Elektrokromik cihazlarda ITO'nun kullanımı

2.2. YÜZEY MODİFİKASYONU

Genel olarak modifikasyon, ince film yüzeyinin özelliklerinin değiştirilmesi olarak tarif edilir. İnce filmlerin modifikasyonu fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılabilir.

Ayrıca en çok kullanılan kendiliğinden toplanma; atomların, moleküllerin, molekül toplulukların herhangi bir müdahale olmaksızın kendilerini düzenli bir molekül geometrisine sahip olacak şekilde düzenlemeleri işlemi kendiliğinden toplanma (self assembly) olarak tarif edilmektedir.



Şekil 2.4. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakaların (SAM) Hazırlanması

Self-assembly nanometre boyutta moleküllerin kovalent olarak sentezlenmesi ve çok fonksiyonlu moleküllerin yüzeylere bağlanması ile yeni grupların oluşturulması için önemli bir metoddur.

Destek Maddesi olarak ;

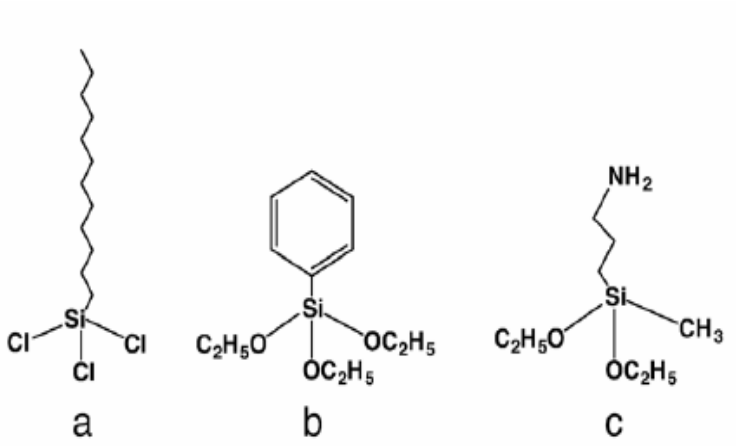
Metal yüzeyleri (Ag, Pt, Hg, Fe, Au)

Oksit yüzeyleri (quartz, cam, mika, Al_2O_3, silika jel) kullanılır.

Kimyasal sistemlerde kendiliğinden toplanmaya verilebilecek örnekler şunlardır:

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

2.2.1. Kendiliğinden Toplanma ile ITO' nun Yüzey Modifikasyonu



Şekil 2.5. Kendiliğinden Toplanma ile ITO'nun Yüzey Modifikasyonunda Kullanılan Silan Türevleri

(a) Dodesil triklorosilan (DDTS)

(b) Fenil trietoksi silan (PTES)

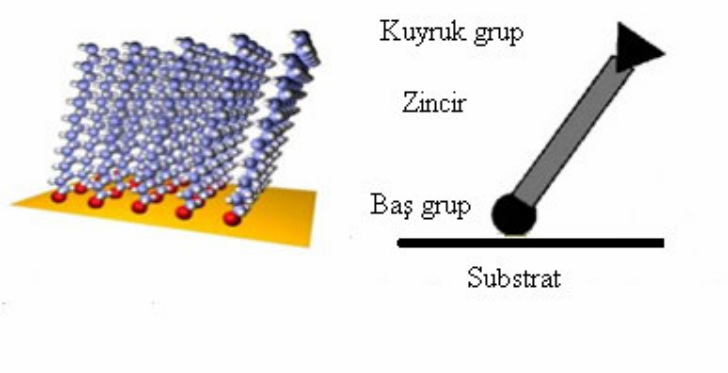
(c) 3-Aminopropilmetil dietoksi silan (APMDS) [Thin Solid Films 515 (2007) 2833–2841]

Burada ITO yüzeyini modifiye etmek için kullanılan çeşitli silan türevleri gösterilmiştir. Uç fonksiyonel grupları farklı olan silan türevleri yüzey modifikasyonunu daha ileriye götürerek ITO'nun kullanım alanını genişletir.

2.2.2. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabaka (SAM)

Yüksek derecede moleküler düzen ve yönelime sahip moleküllerden oluşan tekli tabakadır. Tek fonksiyonlu molekül tabakalar(self-assembled monolayers, SAMs) –SH, -CN, -COOH, $-NH_2$ ve silan gibi fonksiyonel grup içeren alifatik veya aromatik moleküllerin; Au, Cu, Ag, Pd, Pt, Hg gibi metallere ve Si, In kaplı metal oksitler üzerine fonksiyonelleştirilmesi ile gerçekleşmektedir.

Yapısal olarak kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri üç farklı kimyasal bölgeye sahiptir. Bunlar baş, zincir ve kuyruk gruptur. Baş grup molekülün fonksiyonel grubudur, film-substrat ara yüzeyini oluşturur.Kuyruk grubu molekülün film ucu ve çevreyle ara yüzeyi oluşturan bölgedir. Zincir kısmı ise filmin diğer moleküllerle etkileşimlerini sağlayan ve baş-kuyruk yapısının arasındaki bölgedir (Ulman ve ark.,1996)



Şekil 2.6. Kendiliğinden toplanan tekli tabakanın şematik gösterimi

Kendiliğinden toplanma işleminde etkin olan bağlar ve etkileşimlere örnekler Tablo 2.1'de görülmektedir.

Tablo 2.1. Kendiliğinden toplanmada etkin olan bağlar ve örnekler.

Bağlar	**Örnekler**
İnorganik metal-ligand	Metal tuzları
Hidrojen Bağları	Nükleotid baz çiftleri
Elektrostatik etkileşimler	Proteinlerdeki tuz köprüleri
Hidrofobik etkileşimler	Miseller
Atomik π-yığınları ve yük transferi	Nükleik asitler; J-toplulukları
Van der Waals etkileşimleri	N-Alkaline kristalleri

2.2.3. Kendiliğinden Toplanmanın Kullanım Alanları

- Yoğun ve kararlı yapılarından dolayı korozyon ve yıpranmayı önlemede
- Yüksek moleküler düzene sahip oldukları için elektro optik cihazlarda
- Kimyasal, biyokimyasal, inorganik, ve pH sensörü olarak
- Mikroelektronik (bilgisayar chip'i)
- Kimyasal buhar depozisyonunda
- Yakıt hücreleri
- İyon pilleri
- İlaç sanayisinde kapsül materyali ve tanısal ajan olarak kullanılmaktadır.

2.3. YÜZEY KARAKTERİZASYONU

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu genel olarak iki yöntemle yapılır:

i) Elektrokimyasal yöntemler
ii) Spektroskopik yöntemler

Modifiye yüzeylerin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonunda kullanılan bir çok yöntem vardır. Bu yöntemler, X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Raman Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskopisi (TEM), Elipsometri, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Taramalı Geçirmeli Elektron Mikroskopisi (STEM), Infrared Spektroskopisi (IR), Taramalı Tünelleme Mikroskopisi (STM), Taramalı Elektrokimyasal Mikroskopi şeklinde sıralanabilir.

Yüzey karakterizasyonu ayrıca elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), kronoamperometri ve kronokulometri yöntemleri ile de yapılabilmektedir. Bu yöntemlere ek olarak oldukça yeni bir teknik olan elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalans yöntemi de kullanılmaktadır.

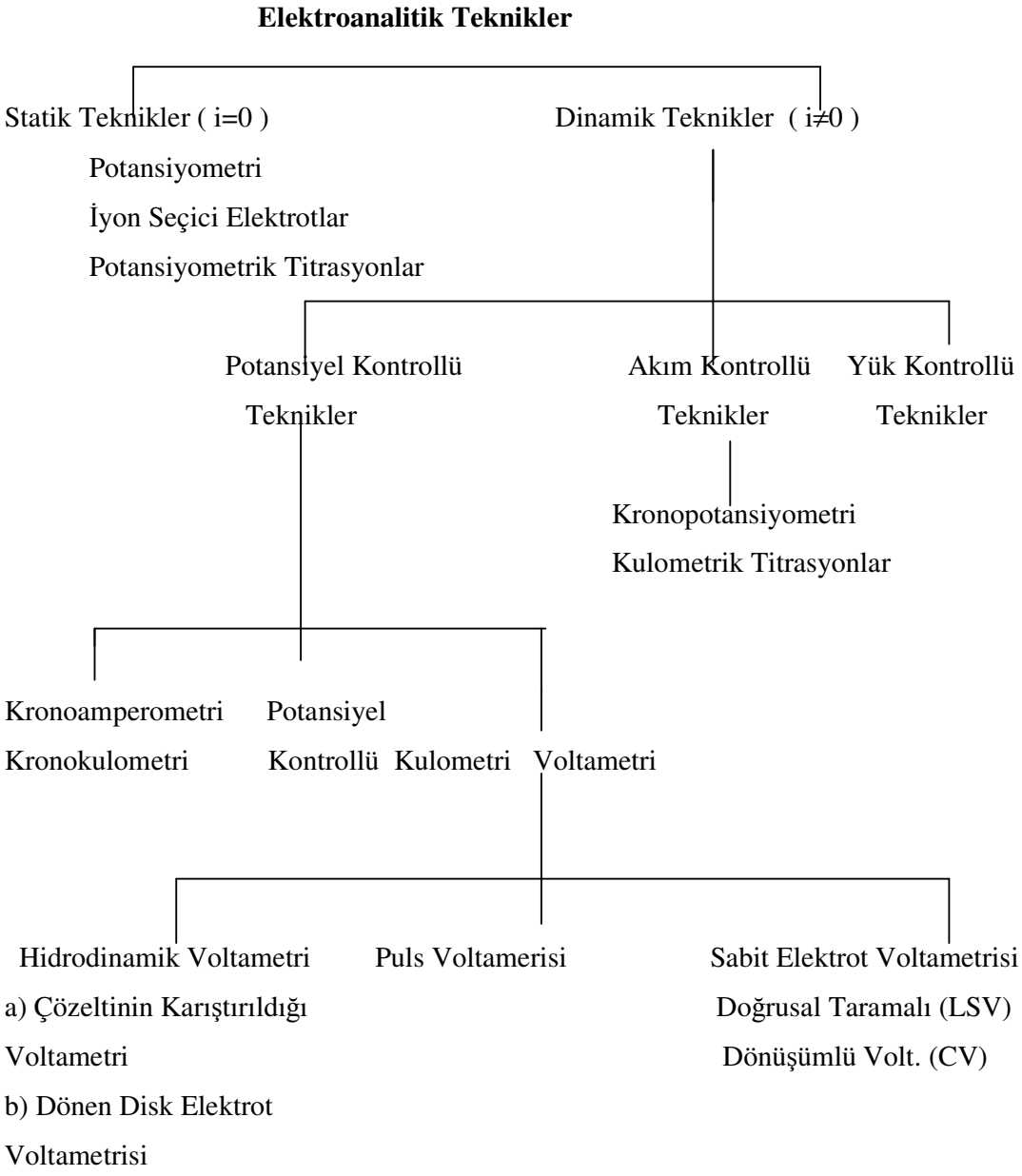
2.3.1. Elektrokimyasal Yöntemlerin Temel İlkeleri

Maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişiklikleri ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine

çevrilmesini inceleyen bilim dalı elektrokimya adını alır. Elektrokimyasal tepkimeler, yükseltgenme-indirgenme türü tepkimelerdir. Elektrokimyasal işlemler, elektrokimyasal hücre adını alan bir düzenekte yürütülür. Elektrokimyasal hücre, incelenen maddeyi içeren bir çözelti ya da erimiş tuz, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur. Hücrede bulunan iyon veya molekül halindeki madde katot adı verilen elektrotta elektron alarak indirgenir. Bu indirgenme ile birlikte yürüyen bir de yükseltgenme tepkimesi vardır. Anot adı verilen ikinci bir elektrotta ortaya çıkan yükseltgenme tepkimesi sırasında iyon veya molekül halindeki madde ya da elektrot malzemesinin kendisi elektron salıverir. Böylece elektrotlarda tepkimeye giren her bir tür, dış devrede belli sayıda elektronun iletilmesine neden olur. Elektrik akımı elektrik yükünün akışı nedeniyle oluşur. Elektrotları birbirine bağlayan devredeki metalik kısımlarda elektrik yükü elektronlar tarafından taşınır. Metallerde bulunan değerlik elektronları, bir örgü düzeni içinde bulunan ve belli bir frekans ile titreşen metal iyonları arasında serbestçe hareket ederek yükü taşırlar. Çözeltide ya da erimiş tuz içinde ise elektrik yükünün taşınması bu ortamlarda bulunan iyonlar tarafından gerçekleştirilir. Metallerdeki elektronların elektrik yükünü taşıması sonucu metalik iletkenlik, çözeltiler veya erimiş tuzlarda iyonların elektrik yükünü taşıması sonucu ise iyonik iletkenlik ortaya çıkar.

2.3.2. Elektroanalitik Tekniklerin Sınıflandırılması

Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılmasında kullanılan çok çeşitli metotlar vardır. En yaygın sınıflandırma Şekil 2.7' de şema halinde verilmiştir. Şemadan görüldüğü gibi elektroanalitik metotlar, genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Tekniklerin büyük bir kısmı potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Potansiyel ve akımın kontrol edildiği tekniklerde bu parametreler büyük genlikli veya küçük genlikli olarak uygulanır. Büyük genlikli tekniklerin kullanımı diğer tekniklere göre daha yaygındır.



Şekil 2.7. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması

2.3.3. Voltametri

Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanırsa sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır, böylece bir elektrot tepkimesi oluşur ve devreden bir akım geçer. Voltametri, uygulanan potansiyele karşı akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik bir tekniktir. Genellikle polarizasyonu artırmak için yüzey alanı birkaç mm^2 olan mikroelektrotlar çalışma elektrodu olarak kullanılır. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına zamanla değişen bir potansiyel uygulanarak hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akımın değişimi incelenir.Elde edilen potansiyel-akım grafiğine voltamogram denir.

Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon olayının araştırılması, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde meydana gelen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması ve elektroaktif maddelerin tayinleri için oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadır. Voltametri, Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başlarında geliştirilen ve uygulanan polarografi tekniğine dayalı bir yöntemdir.

Voltametride deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmektedir. Üç elektrottan birisi zamanla potansiyeli değiştirilen indikatör elektrot veya çalışma elektrodudur. Voltametride indikatör elektrot olarak, civa, platin, altın, paladyum, karbon elektrot (grafit, karbon pasta elektrot, camsı karbon, karbon cloth elektrot) gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrot sistemindeki ikinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan referans elektrottur. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot ise karşıt veya yardımcı elektrottur. Karşıt elektrot olarak ise genellikle Pt tel kullanılır.

2.3.4. Referans elektrotlar

Referans elektrot, elektrot potansiyeli (E_{ref}) tam olarak bilinen bir yarı-hücredir ve potansiyeli, incelenen çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan bağımsızdır. Potansiyometrik ölçümlerde daima anot olarak işlev görür.

Referans elektrotlar; potansiyeli, daldırıldığı çözeltiden etkilenmeyen, sıcaklık değismediği sürece sabit kalan elektrotlardır. Çünkü sıcaklık yükselmesi potansiyelin düşmesine neden olur. İdeal bir referans elektrot, tam olarak bilinen, sabit ve analit çözeltinin bileşiminden etkilenmeyen potansiyele (standart hidrojen elektroda karşı) sahiptir. Ayrıca referans elektrotun hazırlanması kolay olmalıdır ve küçük akımlar geçerken sabit bir potansiyel oluşmamalıdır. Üç tür referans elektrot vardır. Bunlar;

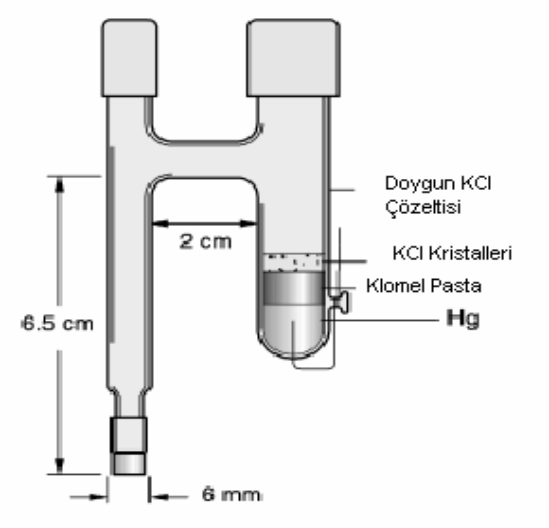
i) Standart Hidrojen Elektrot

Bağıl elektrot potansiyeli verileri elde edebilmek için, bütün diğer elektrotlarla karşılaştırabileceğimiz uygun bir referans yarı hücreye sahip olmalıyız. Böyle bir elektrot kolayca yapılabilmeli, tersinir olmalı ve yüksek tekrarlanabilirliğe sahip olmalıdır. Standart hidrojen elektrot bu özelliklerin hepsini göstermektedir. Metal iletken, ince öğütülmüş platin ile kaplanmış veya platinlenmiş bir metal parçasıdır. Bu elektrot, bilinen ve sabit hidrojen iyonu aktivitesine sahip sulu bir asit çözeltisine daldırılır. Elektrot yüzeyine sabit basınçta hidrojen gazı gönderilerek çözelti, hidrojen ile doygun tutulur. Platin, elektrokimyasal reaksiyonlara katılmaz, sadece elektronların aktarılmasına yardımcı olur. Ayrıca geleneksel olarak standart hidrojen elektrotun potansiyeli bütün sıcaklıklarda sıfır olarak kabul edilir.

ii) Kolomel Referans Elektrot

Doygun kolomel elektrot oldukça kolay hazırlandığından en çok kullanılan elektrottur. Fakat diğer iki referans elektrota göre dezavantajı; oldukça büyük sıcaklık katsayısına sahip olmasıdır. Yani büyük sıcaklık değişimlerinde önem arz etmektedir.

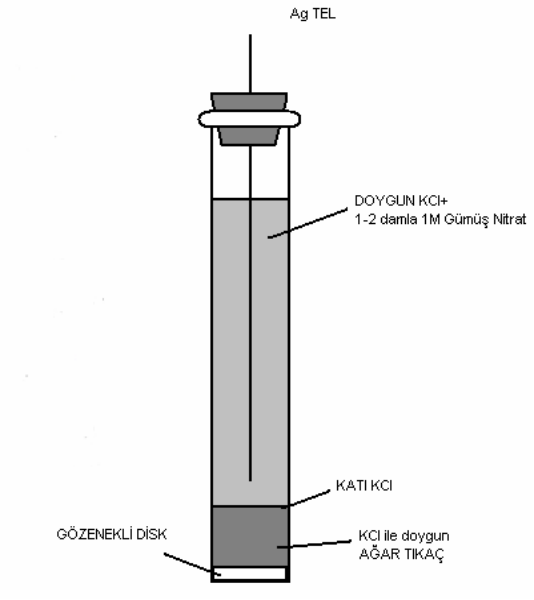
Şekil 2.8'de gösterildiği gibi 5–10 cm boyunda, 0,5 cm ile 1,0 cm çapındadır. İçteki tüpte doygun potasyum klorürdeki civa/civa (1) klorür pastası vardır ve bu küçük delik vasıtası ile dış tüpte bulunan doygun potasyum klorür çözeltisi ile temas halindedir. Bir inert metal elektrot iç tüpteki karışıma daldırılmıştır. Analit çözelti ile temas ise, dıştaki tüpün dibinde bulunan gözenekli bir disk ile sağlanır. Bu elektrotun elektrot potansiyeli 25^{0} C de 0,2444 V'dur.



Şekil 2.8. Doygun Kolomel Elektrot

iii) Gümüş/Gümüş Klorür Referans Elektrot

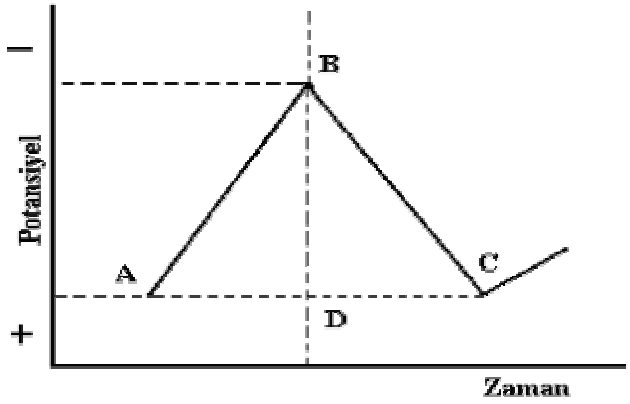
Bu referans elektrotun yapısı Şekil 2.9'da gösterildiği gibi hem gümüş klorür (AgCl) hem de potasyum klorür (KCl) yönünden doygun bir çözeltiye daldırılmış bir gümüş elektrottan ibarettir. Bu elektrotun elektrot potansiyeli 25^{0}C de 0,199 V'dur.



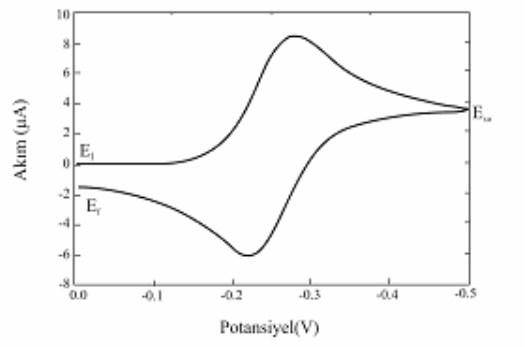
Şekil 2.9. Ag/AgCl elektrot.

2.3.5. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, çözeltide ve çözelti-elektrot arayüzeyinde elektroaktif türlerin incelenmesi açısından en uygun elektroanalitik tekniklerden birisidir.Bu teknik prensip olarak redoks özelliklerini karakterize etmek için kullanılır. Dönüşümlü voltametri, elektrot tepkimelerinin dönüşümlü olup olmadığını ve elektrot yüzeyinde oluşabilecek adsorpsiyon tepkimelerinin türünü açıklamakta yaygın olarak kullanılan tekniktir. Bu teknik kullanılarak, dönüşümlü voltamogramların incelenmesiyle; bir reaksiyonun hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiği, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığı, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile birlikte gidip gitmediği, redoks tepkimesi ürünlerinin kararlı olup olmadığı, yüzeye tutunma olup olmadığı anlaşılabilir. Dönüşümlü voltametride potansiyel-zaman ilişkisi ve elde edilen voltamogram Şekil 2.10'daki gibidir.



Şekil 2.10. Dönüşümlü voltametride uygulanan potansiyel türü



Şekil 2.11. Dönüşümlü bir voltamogram

2.3.5.1. Tersinir reaksiyonlar

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

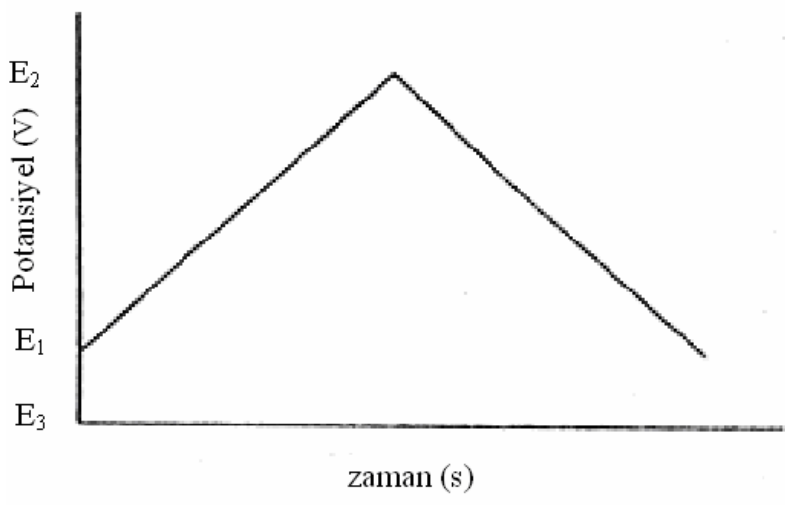
$$O + n\,e^- \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} R$$

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

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

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ell n\frac{[R]}{[O]}$$

Tersinir bir $O + ne^- \rightleftharpoons R$ reaksiyonunun CV tekniğinde voltamogramı Şekil 2.11 ve potansiyel-zaman profili Şekil 2.12'deki gibidir.



Şekil 2.12. Dönüşümlü voltametride potansiyel taraması ve zaman-potansiyel eğrisi.

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

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

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

$$I_p = -(2{,}69\times10^5)\ n^{3/2} C_o D^{1/2} v^{1/2}$$

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıda verilmektedir:

Ip: Akım yoğunluğu, A/cm^2;
D: Difüzyon katsayısı, cm^2/s;
v: Tarama hızı, V/s;
Co: O türünün ana çözeltideki derişimi, mol/cm^3;
n: Aktarılan elektron sayısı;

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

Tersinirlik kriterleri şunlardır:

1. $\Delta E_p = Ep_a - Ep_k = 59/n$ mV

2. $|Ep - Ep/2| = 59/n$ mV

3. $|Ipa/Ipk| = 1$

4. $Ip \alpha v^{1/2}$

5. Ep, v'den bağımsızdır.

6. Ep'den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde $I^2 \alpha t$ dir.

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

2.3.5.2. Tersinmez reaksiyonlar

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

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

Tamamen tersinmez bir sistemde katodik bir pikin ters tarama piki (anodik pik) gözlenmemektedir. Anodik pikin gözlenmeyişi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Örneğin; elektron basamağını takip eden çok hızlı bir

kimyasal reaksiyonda; meydana gelen ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir.

Tersinmez bir dalganın aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekir:

1. Anodik pik gözlenmez (Ters tarama piki gözlenmez)

2. $I_p^k \alpha \nu^{1/2}$

3. E_p^k kayması 25 °C' de tarama hızındaki 10 birimlik artmada $30 / \alpha_c n_\alpha$ dir.

4. Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n_\alpha)$ mV'dur.

Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağladığı zaman yarı tersinirdir:

1. I_p, $\nu^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.

2. $I_p^a / I_p^k = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0{,}5$ ise)

3. $\Delta E_p > 59/n$ mV ve ΔE_p, ν ile artar.

4. E_p^k, *ν* nin artması ile negatif değerlere kayar.

2.3.5.3. Voltametride kullanılan çözücüler ve destek elektrolitler

Elektrokimyasal deneylerde, deneye başlamadan önce çözücü ve destek elektrolitin belirlenmesi gerekir. Seçilecek olan çözücünün elektrokimyasal inertlik, elektriksel iletkenlik, çözme gücü, kimyasal inertlik, viskosite, dielektrik sabiti, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu, ve kolay saflaştırılabilir olması özelliklerinin bilinmesi gerekir. Elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan organik çözücüler dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve asetonitril (MeCN)'dir.

DMSO piyasada çok saf olarak bulunmakta ve herhangi bir saflaştırma işlemine de gerek duymadan kullanılan bir çözücüdür. DMSO'nun tek dezavantajı sıvı aralığının uygun olmayışıdır. DMF'nin toksik olma ve istenmeyen reaksiyonlara girme gibi dezavantajları vardır. Bundan dolayı DMSO ve asetonitril, DMF'den daha uygun çözücülerdir. Organik çözücüler kullanıldığı zaman destek elektrolit olarak

tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) ve tetrabütilamonyum tetrafloroperklorat (TBATFP) kullanılır.

İnorganik maddeler için ise su ve alkoller daha uygundur. Ortamın iletkenliğini ve elektroaktif maddenin *elektrot* yüzeyine sadece difüzyonla aktarımını sağlamak için destek elektrolit kullanılır. Destek elektrolit bu göreve ek olarak bazı uygulamalarda ortamın pH'ını ayarlayan bir tampon ya da ortamda bazı iyonları kompleksleştiren bir ligand görevini de görebilir.

Ayrıca çözünmüş elektro aktif oksijen molekülünün ortamdan azot gazı geçirilerek uzaklaştırılması da gereklidir.

2.3.6. Spektroskopik Yöntemler

Spektroskopik yüzey yöntemleri, bir katının birkaç angstrom ile birkaç nanometre kalınlığındaki yüzey tabakası hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlar. Modifiye yüzeylerin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonunda kullanılan bir çok yöntem vardır. Bu yöntemler, X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Raman Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskopisi (TEM), Elipsometri, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Taramalı Geçirmeli Elektron Mikroskopisi (STEM), Infrared Spektroskopisi (IR), Taramalı Tünelleme Mikroskopisi (STM), Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopi (EIS), Temas Açısı (CA) şeklinde sıralanabilir.

Bu çalışmada, yüzey analizleri için kullanılan spektroskopik yöntemler arasından seçilen 3 farklı metot kullanılarak modifiye edilen yüzeyler karakterize edilmiştir. Bu teknikler; Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopi, Temas Açısı ve Atomik Kuvvet Mikroskopisidir.

2.3.6.1. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

İmpedans spektroskopisi, elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmak için önemli bir tekniktir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, elektrokimyasal tekniklerden farklı olarak, hem hacim araştırmalarında hem de dakikalardan mikrosaniyelere uzanan zaman sabitleriyle bağlantılı arayüzey işlemlerinde

kullanılmaktadır. İmpedans yöntemi denge ve sabit halde küçük boyutta bir dalga sinyali ölçülen elektrokimyasal hücrenin pertürbasyonuna dayanır. Pertürbasyon uygulanan potansiyel, uygulanan akım veya hidrodinamik elektrotlarda konveksiyon hızı gibi parametrelerin geniş aralığı olabilir. Bu tekniğin temel avantajı, pertürbasyonlar yeterince küçük olduğu sürece cevabın yaklaşık olarak lineer olmasıdır (Bard ve Faulkner, 2001).

İmpedans, yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır. Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı göstermiş olduğu dirençtir. İmpedans ile direnç arasındaki benzerlik; impedans da direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değerdir. Dirençten farkı ise; ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılamamasıdır.

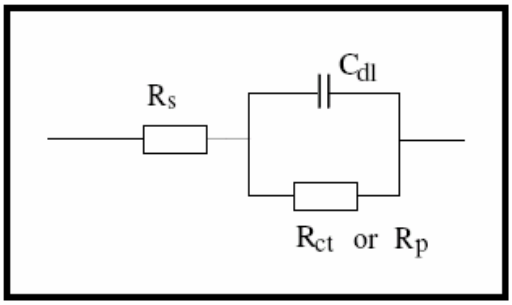
EIS verilerinin doğru olup olmadığı, denk olabileceği düşünülen bir elektriksel devre ile özdeşleştirilerek kontrol edilir. Bu elektriksel devrede bulunan başlıca devre elemanları:

1.Dirençler (mesela; hücredeki çözelti direnci)

2.Kapasitörler

3.İndüktörlerdir.

EIS'nin en basit devresi, Randles devresidir (şekil).Çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer ya da polarizasyon kapasitörüne sahiptir.



Şekil 2.13. Randles devresinin şematik gösterimi

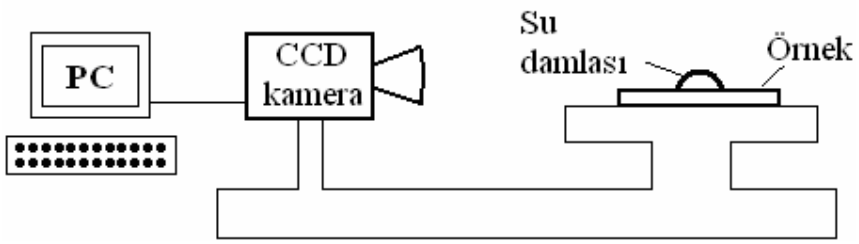
Kullanım alanları;

- Biyosensörlerde,
- Metal kaplama çalışmalarında,
- pKa tayininde,
- Biyolojik sistemlerde,
- İletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde,
- İnce organik film özelliklerinin tespitinde,
- Korozyon çalışmalarında,
- Bataryalarda,
- Yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde bu yöntemden faydalanılır.

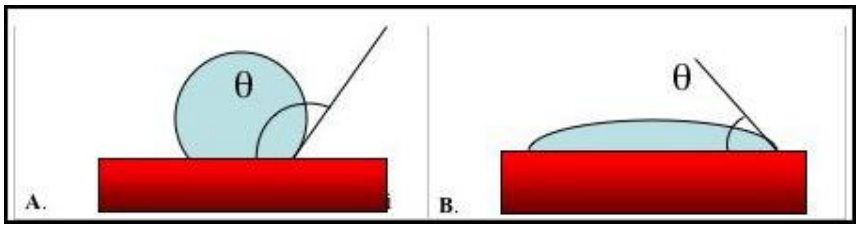
Ayrıca EIS; elektrokimyasal ölçümlerde birçok karmaşık işlem dizisinde bile (elektron transferi, kütle transferi, kimyasal reaksiyon mekanizması gibi) olumlu sonuçlar vermektedir.Buna ilavaten EIS modifiye elektrotların yüzey özellikleri için CV tekniğine göre daha etkili bir yöntemdir.Çünkü bu yöntem, film yoğunluğunu ve elektron transfer kinetiğini dönüşümlü voltametriye göre daha iyi değerlendirir.

2.3.6.2. Temas açısı (Contact Angle)

Bir katı yüzeyi ile temastaki bir sıvı yüzeyi bir açı oluşturur. Bu açıya temas açısı denilmektedir. Bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adhezyon kuvvetleri) göreceli büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü, adhezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazlaysa, sıvı katı arasındaki temas açısı da o denli büyük olur. Ayrıca temas açısının büyüklüğü, katı yüzeyin düzlüğü ve temizliğinden başka sıvının saflık derecesine de bağlıdır. Temas açısı 90^{0} den küçük ise sıvı kabı ıslatır, büyük ise ıslatmaz. Bu nedenle açı $90^{0'}$ye ne kadar yakın ise yüzeydeki madde o derecede hidrofobik ve açı $90^{0'}$den ne kadar küçük ise yüzeydeki madde o derece hidrofilik özellik gösterir. Bir kapiler içerisindeki sıvının kapiler duvarları ile yaptığı açı 90^{0} den küçük ise sıvı kapiler yüzeyini ıslatır ve sıvının yüzeyinde iç bükey bir menisküs oluşur. Temas açısı 90^{0} den büyük olması durumunda sıvı kapileri ıslatmaz ve dış bükey bir menisküs oluşur.



Şekil 2.14. Temas açısının ölçülmesi için deney düzeneği



A.Hidrofobik özellik yüksek B.Hidrofilik özellik yüksek

Şekil 2.15. Temas açısı yöntemiyle bir yüzey üzerine damlatılmış su için alınan ölçümler.

2.3.6.3. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) tarihçesi ve yapısı

AFM yüzey topografisini angstrom seviyesinden 100 mikrona kadar ölçebilen bir metoddur. Çok duyarlı cantilever yüzeyi taramasıyla atomik seviyedeki kuvvetleri (nN) ölçebilir. STM'in kardeşidir.

AFM nin tarihçesi 1986'da yine Binnig, Quate ve Gerber'in çalışmalarıyla başlar. STM başarısından sonra atomlar arası kuvvetlere duyarlı olabilecek bir yayın gerçekleştirilebileceğini gördüler.

İğne ve örnek arasındaki akımın yerine yay ve örnek arasındaki atomik kuvvetlerin geri besleme sinyalı olarak olarak kullanabileceği bir mikroskop geliştirdiler. STM den farklı olarak en büyük avantajı örneğin iletken olmasını gerektirmemesidir. Bu yüzden biyolojik örneklerin incelenmesinde rahatça kullnılabilir. Yüzey işleme ve malzeme problemlerinin çözülmesinde geniş kullanımı bulunmaktadır. AFM 10 pm çözünürlükte çalışır ve elektron mikroskoplarının aksine hava ve sıvı

içinde örneklere bakabilir. AFM elektronik, telekominikasyon, biyoloji, kimya, uzay-havacılık, ve enerji gibi endüstrilerde kullanılmaktadır. İnce ve kalın kaplamaların, seramiklerin, kompozitlerin, biyolojik membranların, metallerin ve yarı iletkenlerin yüzeylerini görüntüleyebilmektedir. AFM ile bu yüzeylerin yüzey etkileşim özellikleri, elektriksel yükleri, nanomekanik özellikleri (aşınma, adhezyon-kapiler davranış, korozyon, pürüzlülük v.b.) ölçülebilmektedir.

AFM iğne örnek üzerinde hareket eder ve iğne-örnek arasındaki itme ve çekme kuvvetlerini ölçer. İğne, cantilever denilen yaya tutturulmuştur. Lazer kaynağından gelip cantileverden yansıyan ışın pozisyona duyarlı fotodetektöre gelir. Iki fotodiotun sinyalı arasındaki fark lazer spotunun pozisyonunu belirler. Bu cantileverin yükseklik bilgisi bilgisayara gönderilip x ve y pozisyonuna karşı kaydedilir. AFM çalıştırma yöntemleri 3 tanedir. Bunlar;

i) "Contact Mode" yöntemi ilk geliştirilen yöntemdir. Bu modda cantilever'in ucundaki iğneyle yüzey arasında hafif bir fiziksel dokunma vardır. İyonik itme başrol oynamaktadır. Normal havada cantilever ve yüzeyin temasında örnek yüzeyi nitrojen ve su buharının ince bir tabakasıyla kaplıdır. Bu yüzey gerilimi yüzünden örnek üzerinde ekstra bir güç oluşturmaktadır. Sıvı içinde alınan örneklerde bu olmamakla birlikte sürtünme hatası ortaya çıkmaktadır.

ii) "Noncontact Mode" yönteminde**,** AFM atomik kuvvetlerinin yardımıyla cantileverin eğilmesinden örneğe dokunmadan topografik görüntüyü oluşturur. Bunun için iğne örnekten 50-150 Angstrom uzakta tutulur. Bu uzaklıkta prob ve örnek arasında Wan der Waals kuvvetleri etkin olmaya başlayacaktır. Bu kuvvetler göreceli olarak zayıf olduğu için iğne saniyede 100 000 defa titreşerek bu etkileşimin saptanmasını kolaylaştırır. Bu yöntemin en büyük avantajı iğnenin hasar görmemesi ve yumuşak materyallerin daha doğru ölçülmesidir.

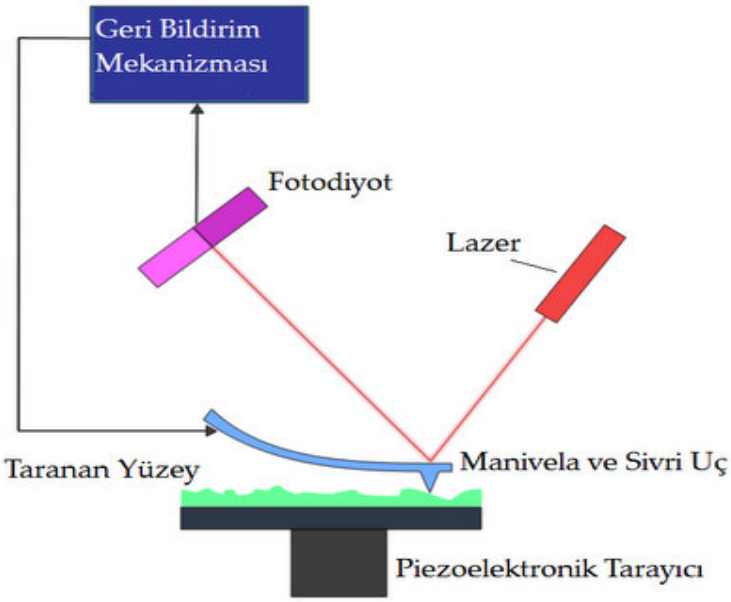
iii. "Tapping Mode" Cantilever kendi rezonans frekansında osilasyon yapar. Bu osilasyon fotodetektör tarafından ölçülür. Örneğe yaklaştığı zaman yüzeyle etkileşim yüzünden enerji kaybederek probun osilasyon şiddeti azalır. Geri döngü mekanizması bu şiddeti sabit tutmak için yüzeyin üzerindeki probun

yüksekliğini değiştirir. Buradan bulunabilecek değişim bize etkileşim miktarı hakkında bilgi verecektir.

Son iki yöntem düşük kuvvet uygulanması nedeniyle DNA protein kompleksleri gibi örnekler için daha uygundur.

Atomik kuvvet mikroskobunda cantilever, fotodetektör, piezoelektrik tarayıcı ve uç bulunmaktadır. Bunlar kısaca şu şekilde açıklanabilir;

- Cantilever en önemli işi yapan parçalardandır. Yay sabiti 0.001 ve 100 N/m arasında değişir ve genellikle 100-400 mikron uzunlukta ve 0.5-5 mikron kalınlıkta silikon veya silikon nitrit kullanılır.
- Fotodedektör lazer kaynağından yansıyıp gelen ışının pozisyonun belirlenmesini sağlar ve yaklaşık 0.1 angstromluk değişimleri ölçebilir.
- Piezoelektrik tarayıcı cantileverin üstün örneği yada, cantileverin altında örneği hareket ettirir. X,Y ve Z yönlerinde 0.5-127 mikron çözünürlükte hareket edebilir.
- Büyük problar küçük yüzey yapılarında (kalın iğneli bir plağın yivlerinde gezememesi gibi) iyi sonuçlar vermemektedir. Bu yüzden bilim adamları daha ince problar üzerinde çalışmaktadır.
- Cantilever çok esnek ve malzemeye uygun olmalıdır.
- İğneler yeterince sivri olmalıdır.
- İğne-örnek pozisyonlaması yüksek çözünürlükte olmalıdır.
- Güçlü bir geri döngü olmalıdır.
- Fotodetektör duyarlı olmalıdır.

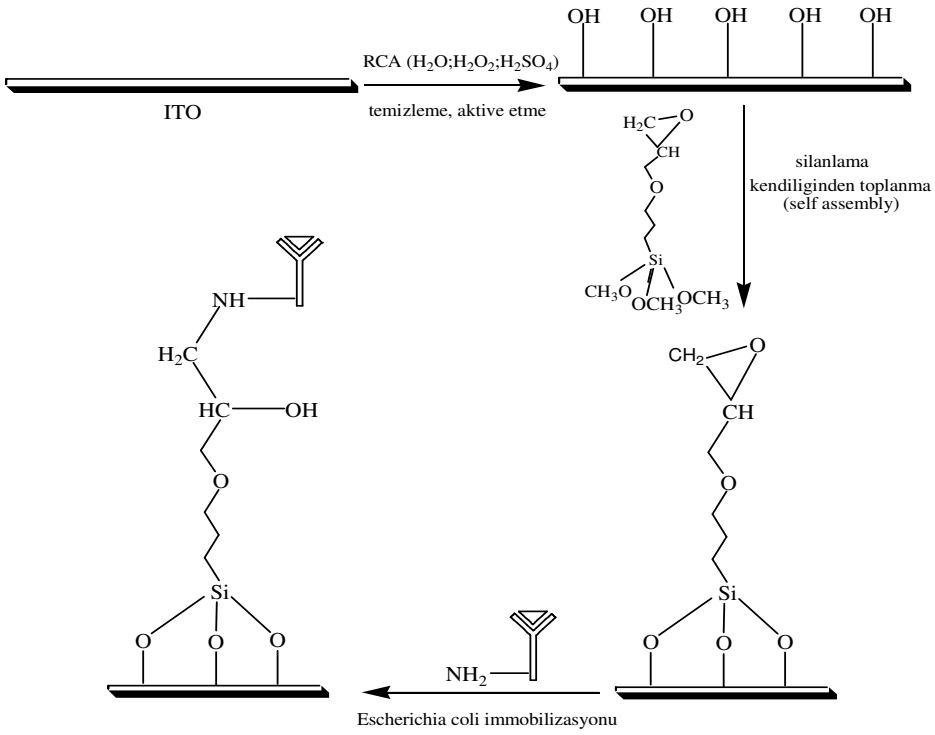


Şekil 2.16. Atomik kuvvet mikroskobu.

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde kendiliğinden toplanan tekli tabakalar (self-assembled monolayers) hazırlamak için değişik çalışmalar yapılmıştır. Yüzeyler çeşitli organik bileşikler kullanılarak modifiye edilip, amaçlarına uygun şekilde farklı yapılar oluşturulmuştur ve daha sonra farklı yöntemlerle karakterize edilmiştir.

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



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

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

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

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

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

Wilson ve Schiffrin, (1995), aminosilanlı cam ve aminosilanlı ITO yüzeyini karşılaştırmışlardır.Silanlanmış yüzey üzerinde sulu çözeltilerin etkisini

izlemişlerdir.Ferrosenatikasidin N-hidroksisüksinimit esterini hazırlayıp indiyum kalay oksit kaplı camı aminosilanlamak için kovalent bir şekilde bağlamışlardır ve florescamine yardımıyla elektrokimyasal özelliklerini çalışmışlardır.

Markovich ve Mandler, (2001), ITO yüzeyi üzerine oktadesilsilan(C_{18}) tekli tabakısını oluşturmuşlardır ve karakterizasyonunu dikkatli bir şekilde çalışmışlardır. Kullandıkları oktadesiltrimetoksisilanı (OTMS) bir monomer olarak C_{18}/ITO'nun oluşumu için geliştirmişlerdir.Elde etmiş oldukları filmleri IR ve AFM aracılığıyla karakterize etmişlerdir.

Bütün bu ölçümler 0,90±0,04 maksimum kesirli yüzey kaplamasıyla düzensiz,fırça tipli tekli tabakanın oluşumu kanıtında elde etmişlerdir.Yüzey alanı silanlama zamanı boyunca kontrol edilmiştir.

Lewis ve Kumacheya, (2005), desenlenmiş iletken substratlar üzerine yüklü polimer kolloid taneciklerinin elektrodepozisyonunu kullanarak kolloid kristalinin büyümesini sağlamışlardır.

ITO yüzeyleri üzerine iletken oyuklar ve yalıtkan yivlerle desenleri oluşturmak için fotolitografi yöntemini kullanmışlardır.Desenlenmiş yüzeyler üzerine büyüyen iki boyutlu kolloid kristalleri içinde uzun mesafe düzenini artırmak için iki yaklaşım kullanmışlardır;

i) Birçok tanecik çaplarıyla orantılı özelliklerle substratların desenlenmesi ve

ii) Tek bir tanecik çapıyla orantılı özelliklerle substratların desenlenmesi

Kolloid kristalin büyümesi üzerine aynı birimle ölçülebilmenin etkisini açıklamışlardır ve desenlenmiş substratlar üzerine elektrodepozisyon esnasında kısıtlı geometri içinde kolloid kristalleşmesinin gerçek zamanda çalışmalarının sonuçlarını sunmuşlardır.

Fu ve ark, (2005), indikatörsüz DNA biyosensörlerini, iki boyutlu 3-mercaptopropyltrimethoxisilane (B2Dmpts) self assembly ile üretmişlerdir.Altın substrat üzerinde altın nano parçacıkları ve oligonüklootitleri çalışmışlardır.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisini,modifiye edilmiş süreci karakterize etmek için kullanmışlardır.

Duncan ve ark,(2004), Sitokrom c' yi; işlevselleştirilmiş,optik olarak saydam indiyum-tin oksit (ITO) elektrotları üzerine kovalent ve elektrostatik tekniklerle immobilize etmişlerdir..Ek olarak ITO elektrotları bifonksiyonel 1-12-dodekan dikarboksilik asit (DDCA) ile modifiye etmişlerdir.

Li ve ark,(2002), mika üzerinde yüksek olarak yönelmiş prolitik grafit (HOPG) ve ITO kaplı cam yüzeyler üzerinde çalışmak için AFM'nin taping modunu uygulamışlardır..Mika üzerinde ve HOPG yüzeylerinde,metanolün ince filmleri ile tekli tabaka ve çoklu tabakayı söylenen sıraya göre gözlemlemişlerdir.

G ve ark,(2001), politiyofene dayalı polielektrolit çoklu tabakalarını, tabaka tabaka ITO cam üzerinde biriktirmişlerdir ve UV-vis spektroskopisi, dönüşümlü voltametri ve iletkenlik ölçümü ile karakterize etmişlerdir. Polikatyon ve polianyon her ikisini de içeren çoklu tabakalarının,aynı politiyofen ana hat üzerinde olduğunu ilk kez belirtmişlerdir.

Hillebrandt ve Tanaka,(2001), oktiltrimetoksisilan(OTMS)'ın kendiliğinden toplanma ile oluşturulmuş tekli tabakalarını ITO elektrot yüzeyleri üzerinde biriktirmişlerdir. Temas açısı ölçümleri sonucunda da aktif yüzeyin hidrofobikliğini ve homojenliğini göstermişlerdir. OTMS tekli tabakalarının elektrokimyasal özelliklerini dönüşümlü voltametri ve impedans spektroskopisi ile analiz etmişlerdir. Buna ek olarak, elektrokimyasal özellikler üzerinde alkil zincir uzunluğunun etkisini oktadesiltrimetoksisilan (ODTMS) molekülünü kullanarak analiz etmişlerdir.

Ozmen ve ark, (2009), albumini ITO yüzeyindeki 3-izosiyanopropiltrietoksisilan (IPTES)'ın kendiliğinden toplanmış tekli tabakası üzerine kovalent olarak immobilize etmişlerdir. İmmobilizasyondan sonra yüzeydeki değişimleri gözlemlemek için temas açısı, fluoresans mikroskobu, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu ve dönüşümlü voltametri yöntemini kullanmışlardır.

Boo ve Kım, (2001), gözenekli Pt filmlerini elektrokimyasal olarak hazırlamak için ITO elektrodunu silika ile kaplamışlardır.-0.6 V. (Ag/AgCl) potansiyel

uyguladıklarında silika kaplı ITO elektrodu üzerine Pt biriktirmişlerdir. SEM ile silika kaplı ITO yüzeyi üzerinde oldukça gözenekli Pt filminin oluştuğunu gözlemlerken, silika kaplı olmayan ITO yüzeyi üzerinde gözenekliliğin olmadığını gözlemlemişlerdir ve filmin gözenekli oluşunu AC impedans spektroskopisi ile analiz etmişlerdir.

Walcarius ve Kuhn, (2008), son zamanlarda ilgi gören katı elektrotlar üzerine kaplanan gözenekli ince filmlerin elektrokimyasal analizinin önemini vurgulamışlardır. Elektriksel olarak iletken olan ve elektriksel iletkenliği olmayan düzenli tabakaların kullanılmasıyla yeni nano malzemelerin üretilebileceğini belirtmişlerdir.Kolloidal malzemelerin kendiliğinden bir araya gelmesiyle (surfaktan veya nano parçacıklar) film oluşumu üzerinde durmuşlardır ve daha sonra bu filmlerin elektrokimyasal davranışını tanımlayarak elektrokimyasal sensör ve biyosensör olarak kullanılabilmesinin mümkün olup olmadığını tartışmışlardır.

Kim ve ark, (2004), ITO yüzeylerini aziridin ile modifiye etmişlerdir. Spektroskopik analiz ve deneylerin kontrolü ile yüzeyin modifiye olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Yapmış oldukları çalışmada azidirin-modifiyeli yüzeyin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı birçok uygulama alanının bulunduğunu ifade etmişlerdir.

Pejcic ve De Marco, (2006), 35 yılı aşkındır kullanılan EIS ile ilgili bazı çalışmaları anlatmışlardır. Analitlerin birçoğunun tesbiti için elektroanalitik sensörlerin (potansiyometrik, amperometrik, elektrokimyasal biyosensörler, v.b.) geliştirilmesinin gerekli olduğuna değinmişlerdir. Sonuç olarak da EIS'nin birçok sensörün karakterizasyonunda önemli rol oynadığını belirtmişlerdir. Ayrıca yük transfer oranı, iyon değişimi, difüzyon gibi elektrot-elektrolit arayüzünde meydana gelen temel proseslerde bilgi edinmek için EIS'ni kullanmışlardır.

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

4. MATERYAL VE METOT

4.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Yüzey Olarak Kullanılan substrat;

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

Yüzeyleri Aktifleştirmek İçin Kullanılan Çözücüler;

Aseton, %99, Merck

Diklormetan, %99, *Merck*

Hidroklorik asit (HCl), %37, Merck

Amonyak (NH_3), %25, Merck

Hidrojen Peroksit (H_2O_2), %30, Merck

Ultra saf su (18 mΩ)

Kendiliğinden Toplanma İçin Kullanılan Kimyasallar;

Silanlama Reaktifleri:

Oktiltrietoksisilan (OTES), Fluka

Poli Stiren, Sigma-Aldrich

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

Yıkama Maddeleri:

Etanol, %99, *Merck*

Toluen, %99, Merck

Çözücü:

Kuru toluen, %99,5,*Merck*

Elektroanalitik İçin Kullanılan Kimyasallar;

İzopropanol, Merck

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

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

Asetik asit, %100, Merck

4.2. KULLANILAN ALET VE CİHAZLAR

4.2.1. Su Temas Açısı (Contact Angle)

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

4.2.2. Dönüşümlü Voltametri (CV)

İndiyum kalay oksit kaplı cam yüzeyimizin karakterizasyonu ve ITO yüzeyi üzerine oluşturduğumuz farklı silanlamaların karakterizasyonunda potensiostat/galvonostat 263A modeli kullanılarak ITO çalışma elektrotumuz, Pt tel karşıt elektrotumuz, Ag/AgCl sulu ortam referans elektrotu kullanılarak voltamogramlar alındı.

4.2.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

İndiyum kalay oksit kaplı cam yüzeyimizin karakterizasyonu ve ITO yüzeyi üzerine oluşturduğumuz farklı silanlamaların karakterizasyonunda PCI4/750 potentiostat/galvanostat (Gamry Instruments, PA, USA) modeli kullanılarak 1 mM ferrosiyanit / 1 mM ferrisiyanit redoks çifti çözeltisinde, 0.1 Hz–75 kHz hızında ölçümler alındı.

4.2.4. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

İndiyum kalay oksit kaplı cam yüzeyi ve normal cam yüzeyimizin topografisini angstrom (Å) mertebesinden 100 mikrona (μ) kadar moleküler düzeyde yüzey görüntüleme amacıyla kullanılan ve ucu 500 nm olan hassas bir iğnenin yüzeyi

taramasıyla, yüzeyin yüksek çözünürlüklü 3-boyutlu görüntüleri ve faz görüntüleri NanoMagnetics Instruments Ltd.-Beytepe/Ankara şirketinde NanoMagnetics Atomik Kuvvet Microskobu ile tapping modda alındı.

4.2.5. Vakum Etüvü

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

4.2.6. Ultra saf su Cihazı

İndiyum kalay oksit kaplı cam yüzeylerini temizlemek ve aktifleştirmek için Millipore Milli-Q Plus (18.2 MΩ.cm) cihazı kullanılarak ultra saf su ve deiyonize su elde edildi.

4.2.7. Ultrasonik Su Banyosu

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

4.3. KULLANILAN ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

4.3.1. Yüzeyleri aktifleştirmek için kullanılan çözeltilerin hazırlanması

İndiyum kalay oksit kaplı cam yüzeyi için RCA1: 5;1;1 / H_2O;NH_3(%25);H_2O_2(%30) hazırlandı ve kullanıldı.

4.3.2. Silanlama çözeltilerinin hazırlanması

4.3.2.1. Oktiltrietoksisilan(OTES) çözeltisinin hazırlanması

10 mM lık, 40 mL oktiltrietoksisilan(OTES) çözeltisi hazırlamak için 130 μL OTES alındı ve 40 mL hacme kuru toluen ile tamamlandı.

4.3.2.2. 3[2 (2Aminoetilamino) etilamino]propiltrimetoksisilan (AEAPTS) çözeltisinin hazırlanması

10 mM lık, 40 mL (AEAPTS) çözeltisi hazırlamak için 103 µL AEAPTS alındı ve 40 mL hacme kuru toluen ile tamamlandı.

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

4.3.3. Poli Stiren kolloidinin hazırlanması

% 1 lik poli stiren hazırlanırken çözücü olarak su kullanılmıştır.

4.3.4. Elektroanalitik Ölçümler için çözeltilerin hazırlanması

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

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

5. DENEYSEL KISIM

5.1. SUBSTRATLARIN TEMİZLENMESİ VE AKTİFLEŞTİRİLMESİ

Destek maddesi olarak kullandığımız indiyum kalay oksit cam yüzeylerimiz üzerine immobilize yapmak için substratlarımızın temiz ve aktifleştirilmiş olmalıdır. Bunun için ITO camlarımızı öncelikle uygun boyutlarda kesip (3.75x0.8cm) behere yerleştiriyoruz. Daha sonra beher içerisine deterjanlı deiyonize su ilave edilip, beher ultrasonik banyoya konularak yarım saat ultrasonik banyoda camların temizlenmesi sağlanmıştır. Ultrasonik banyo, çok yüksek genlikli ses dalgaları oluşturur. Bu ses dalgaları sıvı içerisinde duran dalgalara sebep olurlar. Girişim neticesinde oluşan tepeler ve düğümler, solü sıkıştırır ve bırakır. Bırakma sırasında sıvıda birçok küçük baloncuk oluşur. Sıkıştırma sırasında bu balonlar sönerler ve bu sırada meydana gelen kuvvet, kirlilikleri yüzeyden söker. Ultrasonik banyo, taşıyıcı üzerindeki yarıklara veya köşelere sıkışmış olan kirlerin temizlenebilmesi açısından, taşıyıcı temizliğinde önemli bir safhadır. Ultrasonik banyoda deterjanlı su muamelesinden sonra, camlar 3 kez ardı ardına deiyonize su ile 15 dk ultrasonik banyoda muamele işlemine devam edilir. Daha sonra aynı işlem aseton ile 15 dk yapılır.

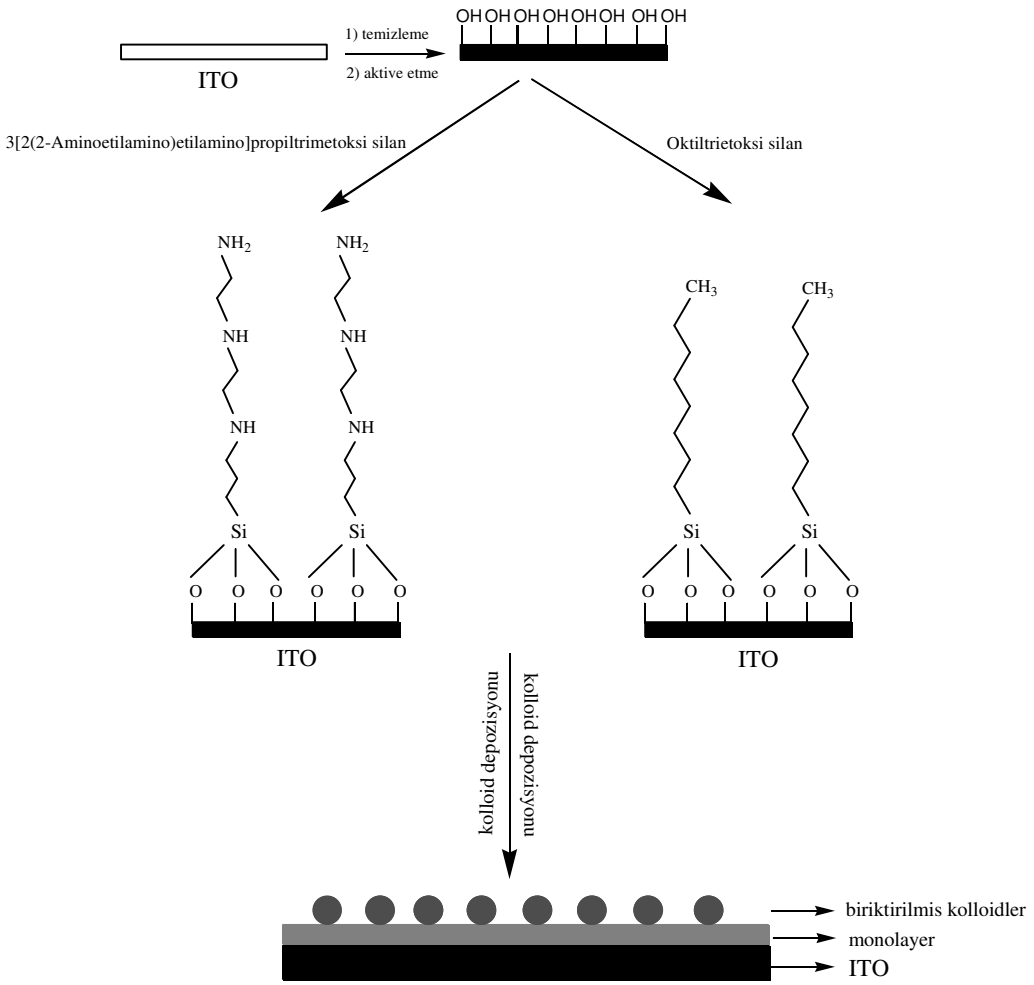
İndiyum kalay oksit kaplı cam yüzeyler RCA1: 5;1;1 / H_2O;NH_3(%25);H_2O_2 (%30) çözeltisiyle ultrasonik banyoda 40 ºC de 30 dk muamele edilir. Daha sonra camlar deiyonize su ile yıkanır ve bu şekilde camlarımızın yüzeyi aktif hale gelmiş olur. Bu işlemin daha kalıcı olması ve camların aktifliğini artırmak için camlar 4 saat vakumlu etüvde 80 ºC de tavlamaya bırakılır.

5.2. CAM YÜZEYLERİMİZİN SİLAN ÇÖZELTİLERİ İLE MUAMELE EDİLMESİ

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

5.3. SİLANLANMIŞ YÜZEYE POLİ STİREN KOLLOİDİNİN BİRİKTİRİLMESİ

Bu çalışmanın bu aşamasında hidrofilik ve hidrofobik yapıdaki silanlanmış yüzeyler kullanılmıştır. 0,1 M lık polistiren kolloidini hazırlayıp hazırlamış olduğumuz kolloidal çözeltiyi petri kabında bulunan silanlanmış yüzeyler ve modifiye olmamış ITO üzerine aktarıp 1 saat bekletiyoruz. Daha sonra camlarımız azot atmosferinde kurutuldu. Tüm bu aşamalar Şekil 2.17.'de açık olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.1. ITO yüzeyi üzerine silan bileşiklerinin ve kolloid depozisyonunun aşamaları.

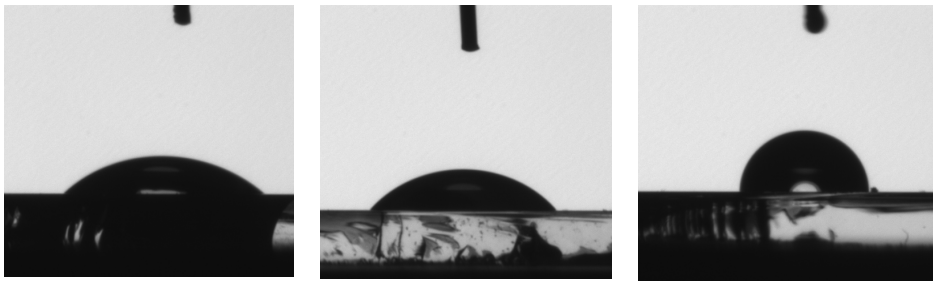
5.4. KENDİLİĞİNDEN TOPLANAN TEKLİ TABAKALARIN KARAKTERİZASYONU

5.4.1. Su Temas Açısı (Contact Angle) ile Yüzey Karakterizasyonu

Farklı yapıdaki silan moleküllerinin kaplı olduğu ITO yüzeylerinin hidrofilik ve hidrofobik özelliklerinin tayini su temas açısı metodu ile ölçülmüştür. ITO yüzeyleri üzerine hidrofilik yapıda olan AEAPTS ve hidrofobik yapıda olan OTES silan bileşikleri kendiliğinden toplanma ile bağlanmıştır. ITO yüzeyimizin temas açısı değeri 43,01 olup bu değer ITO yüzeyin hazırlanışı ve alındığı firmaya ayrıca temizleme metoduna göre değişir. AEAPTS hidrofilik yapıda olduğu için ölçüm değerleri küçük çıkarak suyun yayılımına izin vermiştir. OTES ise hidrofobik yapıda olmasından dolayı suyun yayılımına izin vermemiştir. Temas açısı ölçüm değerleri Tablo 5.2'de verilmiştir.

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

Numune	CA[L]	CA[R]	CA[M]
Aktif ITO yüzeyi	44,38	41,63	43,01
ITO-AEAPTS yüzeyi	49,76	49,89	49,83
ITO-OTES yüzeyi	89,49	90,2	89,84

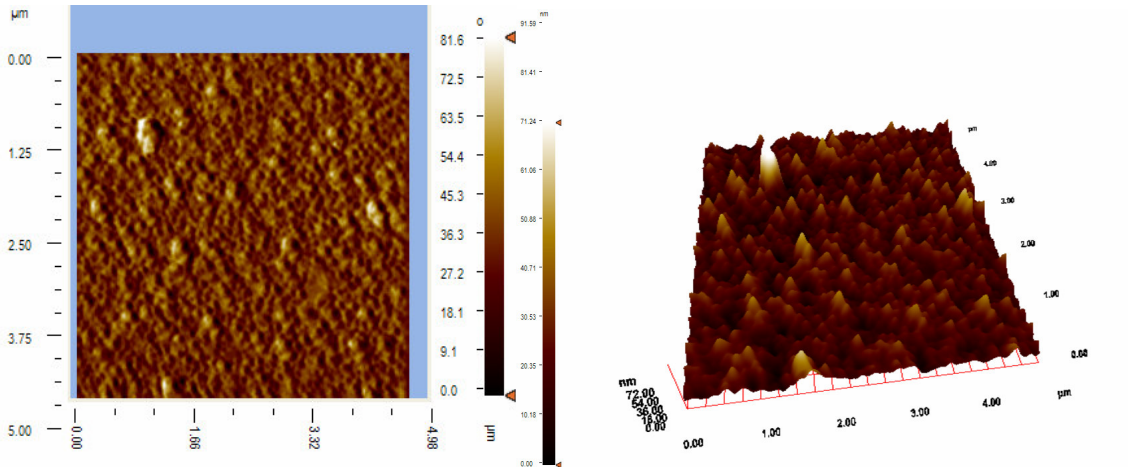


(a) **(b)** **(c)**

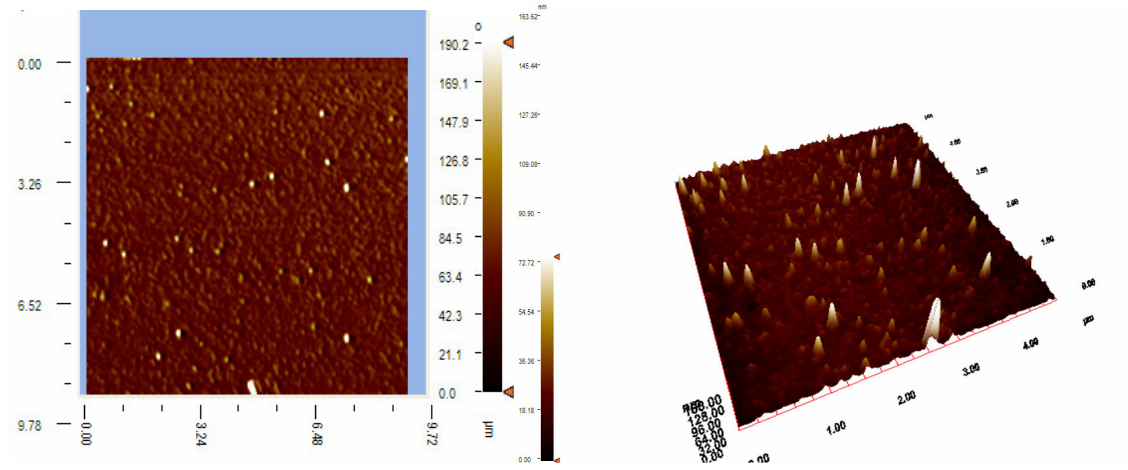
Şekil 5.2. ITO yüzeyleri üzerinde su damlacığının ölçülen temas açıları (a) Aktif ITO yüzeyi, (b) ITO-AEAPTS yüzeyi, (c) ITO-OTES yüzeyi.

5.4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile Karakterizasyon

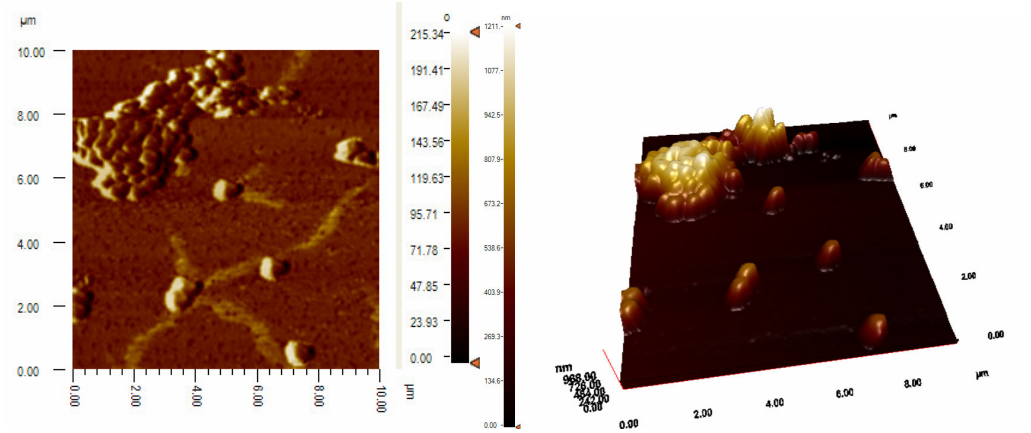
Yüzeylerin topografisini angstrom (Å) mertebesinden 100 mikrona (µ) kadar moleküler düzeyde görüntülemek için AFM kullanılmıştır ve örnek çift yüzlü karbon bant yardımıyla örnek tutucuya yerleştirilmiştir. Daha sonra yüzeylerin faz görüntüsü ve 3 boyutlu topografisi tapping modda 10 µm lik alanda tarama yapılarak alınmıştır (Şekil 5.4). Aktif ITO yüzeylerindeki pürüzlülük yüzeyler modifiye edildikten sonra silan molekülünün yapısına göre artış göstermiştir (Yang ve ark., 2005). Bu artış değerleri tablo 5.3' de görülmektedir.



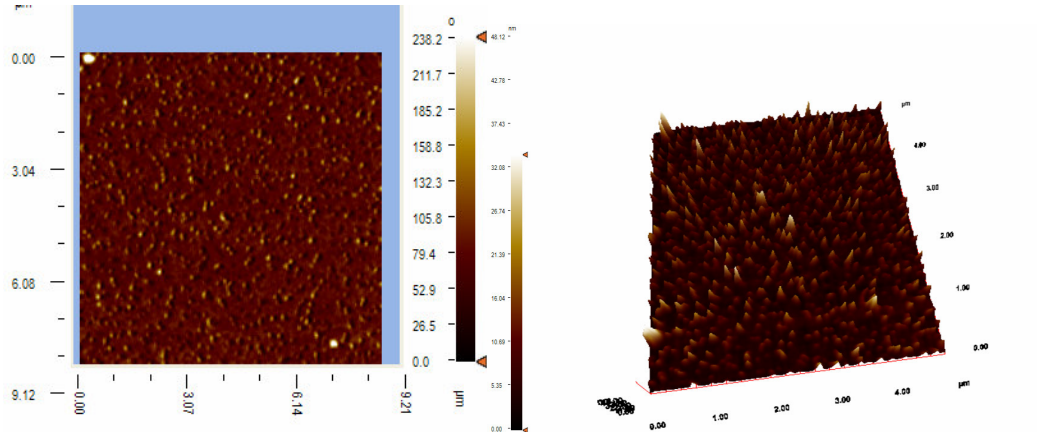
(a)



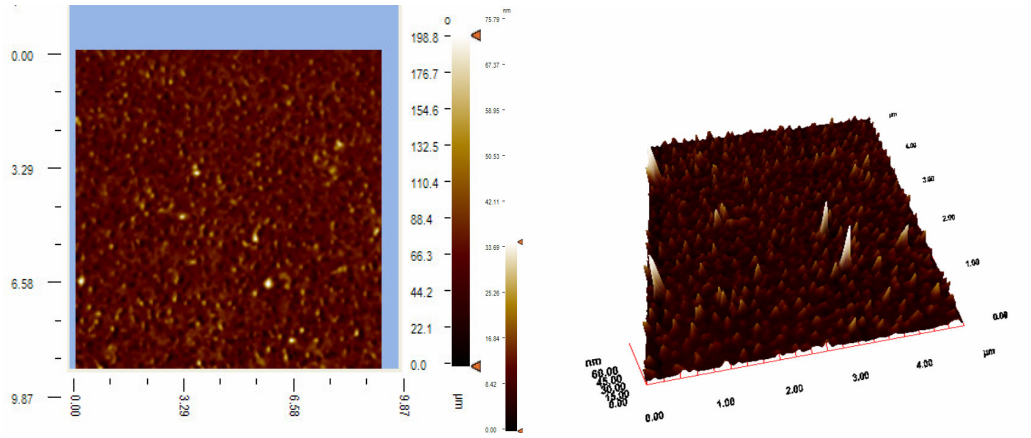
(b)



(c)



(d)



(e)

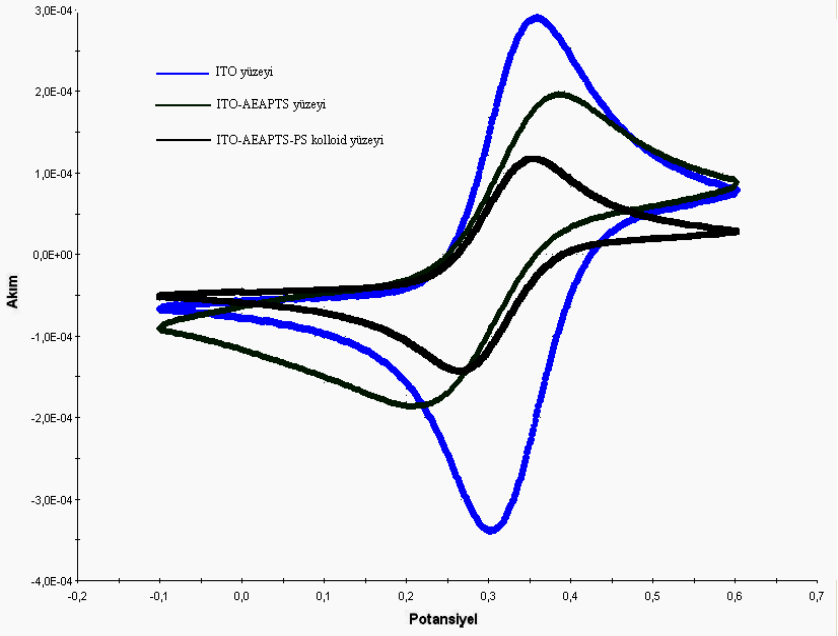
Şekil 5.3. Faz ve 3 boyutlu AFM görüntüleri (a) ITO yüzeyi, (b) ITO-AEAPTS yüzeyi, (c) ITO-AEAPTS-PS kolloid yüzeyi, (d) ITO-OTES yüzeyi, (e) ITO- OTES-PS kolloid yüzeyi.

Tablo 5.3. ITO yüzeyler üzerinde AFM Pürüzlülük değerleri.

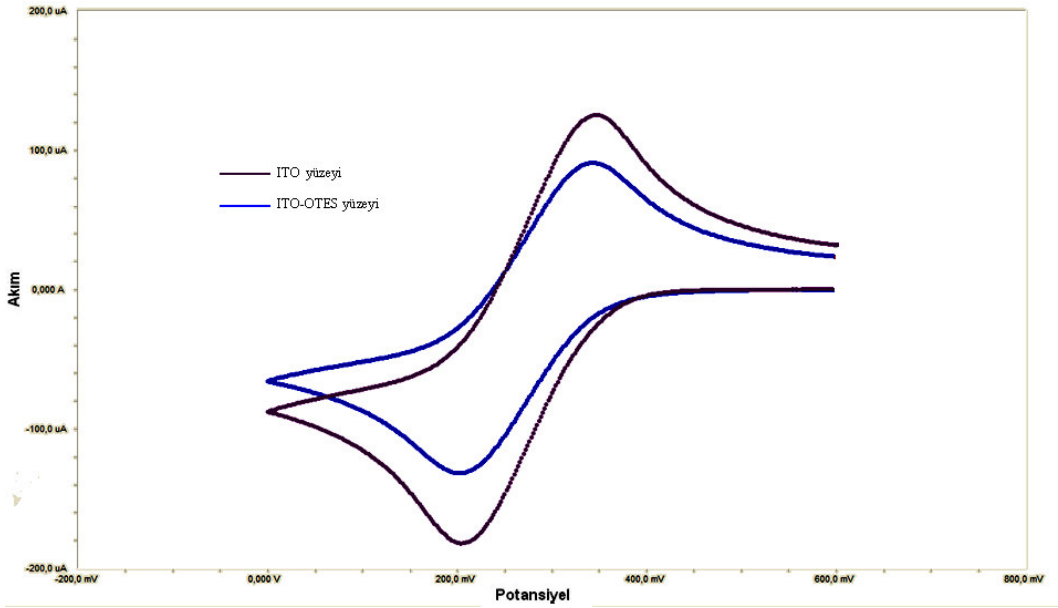
Numune	R_a (nm)	RMS (nm)
Aktif ITO	40,813	42,1847
ITO-AEAPTS	57,1855	57,5424
ITO-AEAPTS-kolloid	431,9081	450,9669
ITO-OTES	16,5111	16,9107
ITO-OTES-kolloid	24,0193	24,2906

5.4.3. Dönüşümlü Voltametri ile Karakterizasyon

Aktif ITO yüzeyimiz ve silanlanmış olan ITO yüzeylerimiz sulu ortam redoks probu olan potasyum ferrisiyanitin (HCF) pH 2'de BR tamponundaki çözeltisinde dönüşümlü voltametride voltamogramları alınmıştır. Deneylerimiz üç elektrotlu sistemde gerçekleşmiştir. Bu sistemde çalışma elektrotu olarak ITO yüzeyi, karşıt elektrot olarak Pt tel, sulu ortam referans elektrotu olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Yalın ITO yüzeyi, AEAPTS modifiye edilmiş ITO yüzeyi, AEAPTS ve PS kolloidi modifiye edilmiş ITO yüzeyinin 100 mV/sn tarama hızında dönüşümlü voltametrisi alınarak elde edilen voltamogramlar Şekil 5.5' de gösterilmiştir. ITO yüzeyinin modifiye edilmesinin elektrot yüzeyindeki elektron transferini engellemediği görülmüştür. Ancak anodik ve katodik pik akımları ITO yüzeyinin modifiye edilmesi ile azalmaktadır. Bu azalma elektron transfer hızının azaldığını göstermektedir (Markovich ve Mandler., 2001). Bunun yanısıra ileri ve geri pik potansiyelleri arasındaki fark da ITO yüzeyinin modifiye edilmesiyle artmıştır. Dönüşümlü voltametri alınırken yalın ITO kullanıldığında elektrot tepkimesinin tersinir olduğu, modifikasyon sonucunda ise yarı tersinir olduğu görülmektedir. Bu durum, heterojen elektron transfer reaksiyonunun yavaşladığının bir göstergesidir (Shakila ve Pandian., 2007). Yalın ITO yüzeyi ve OTES modifiye edilmiş ITO yüzeyinin 100 mV/sn tarama hızında dönüşümlü voltametrisi alınarak elde edilen voltamogramlar Şekil 5.6'da gösterilmiştir. ITO yüzeyinin OTES ile modifiye edilmesinden sonra ITO nun iletken özelliğinde azalma olmuştur.



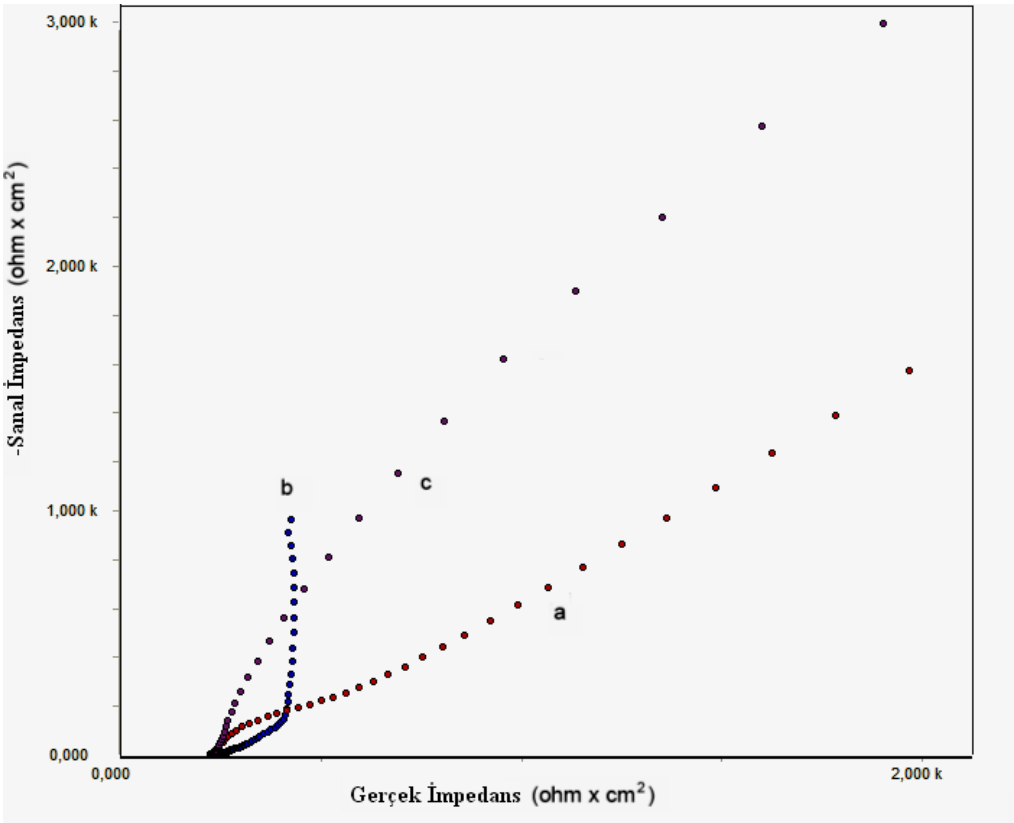
Şekil 5.4. ITO yüzeyi ,ITO-AEAPTS ve ITO-AEAPTS-PS kolloidi yüzeyinin 10^{-3} M $K_3Fe(CN)_6$ içeren Britton-Robinson çözeltisindeki (BR) (pH=2) 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları.



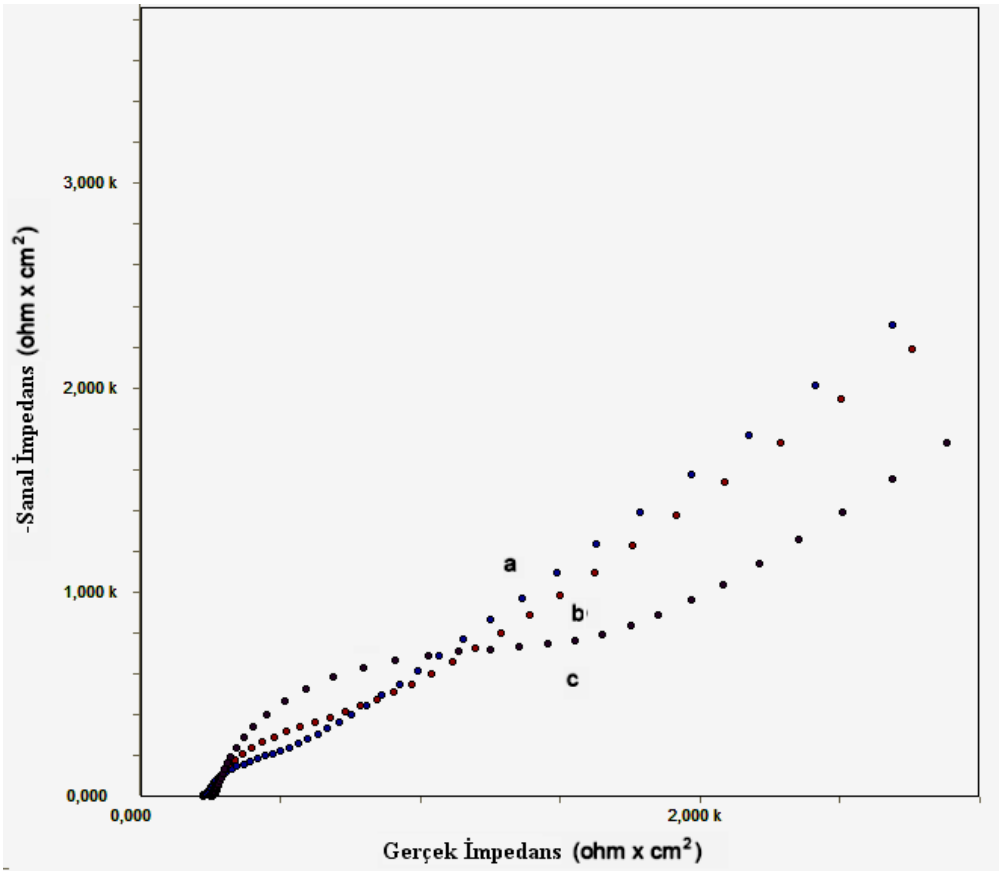
Şekil 5.5. ITO yüzeyi ve ITO-OTES yüzeyinin 10^{-3} M $K_3Fe(CN)_6$ içeren Britton-Robinson çözeltisindeki (BR) (pH=2) 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları.

5.4.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ile Yüzey Karakterizasyonu

ITO yüzeyi modifiye edildikçe elektron transferine karşı direncin arttığı Şekil 5.7 ve Şekil 5.8' de görülmektedir. Yani elektron transfer hızında azalma olmuştur. Elektrokimyasal impedans ile karakterizasyon bize film yoğunluğu hakkında da bilgi verir. Film yoğunluğu arttıkça elektron transferine karşı dirençte de artma gözlenir. Bu çalışmada ITO yüzeyi üzerine hidrofilik ve hidrofobik yapıda olan silan moleküllerinin modifiye olması dolayısıyla film yoğunluğunu arttırmış ve bunun sonucunda da ITO elektron transferine karşı direncin artmasını sağlamıştır.



Şekil 5.6. 0.1 M KCl da çözünmüş $K_{3/4}Fe(CN)_6$ varlığında (a) Aktif ITO yüzeyi, (b) ITO-AEAPTS yüzeyi, (c) ITO-AEAPTS-PS kolloidi yüzeyi.



Şekil 5.7. 0.1 M KCl da çözünmüş $K_{3/4}Fe(CN)_6$ varlığında (a) Aktif ITO yüzeyi, (b) ITO-OTES yüzeyi, (c) ITO-OTES-PS kolloidi yüzeyi.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada ITO yüzeylerine hidrofilik ve hidrofobik yapıda olan silan bileşikleri bağlanmış ve yüzeylerin karakterizasyonu incelenmiştir. Daha sonra silan kaplı ITO yüzeylerine kolloid biriktirilmeye çalışılmıştır.

Bulunan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir;

1. Yüzeyleri modifiye etmeden önce yüzeylerin temizlenmesi ve aktifleştirilmesi film oluşumunu önemli ölçüde etkilemektedir. Bu yüzden yüzey çalışması yapacak kişilerin bu aşamada daha dikkatli çalışması gerekmektedir.

2. Kendiliğinden toplanma prosedüründe silan çözeltilerinin derişimi tabakaların tekli ya da çoklu olmasını etkilemektedir.

3. Suyun yüzeye temas açısının büyüklüğü yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik olmasının bir ölçütüdür. Bu bağlamda, temas açısı ölçümleri bize modifiye etmiş olduğumuz ITO yüzeylerinin yapısı hakkında bilgi vermiştir.

4. Elektron transferine eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığının tesbitinde dönüşümlü voltametri önemli bir tekniktir.

5. Elektrokimyasal ölçümlerde, birçok karmaşık işlem dizisinde bile (elektron transferi , kütle transferi, kimyasal reaksiyon mekanizması gibi) olumlu sonuçlar veren EIS modifiye elektrotların yüzey özellikleri için dönüşümlü voltametri tekniğine göre daha etkili bir yöntemdir. Çünkü bu yöntem, film yoğunluğunu ve elektron transfer kinetiğini dönüşümlü voltametri tekniğine göre daha iyi değerlendirir.

6. Atomik Kuvvet Mikroskobu yüzeylerimizin topografik özelliklerini incelemede çok iyi bir karakterizasyon tekniği olup, yüzeylerin pürüzlülüğünden kaynaklanan değerler yüzeylere bağlanan maddeler hakkında bilgi vermektedir.

7. Katı yüzeyler üzerine hazırlanmış olan kolloidal dizinler kimyasal ve biyokimyasal sensörler, optik malzemeler ve filtreler, optoelektronik aygıtlar ve düzenli mikrogözenekli maddelerin elde edilmesini sağlamaktadır.

7. KAYNAKLAR

Arya, S.K, Prusty, A.K., Singh, S.P., Solanki, P.R., Pandey, M.K., Data, M., Malhotra, B.D., 2007, Cholesterol biosensor based on N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl-trimethoxysilane, Analytical Biochemistry, 602, 244-251.

Asıldağ, M. 2006, Laktik Asitin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
bilayer two dimensional 3—mercaptopropyltrimethoxisilane onto a gold substrate, Biochemical Engineering Journal , 23 , 37-44.

Boo, H., Kım, H.,2001, Electrochemical Preparation of Nano Size Porous Platinium Films and Their Properties, Analytical Sciences, 17,151-742.

Chong, L.W., Lee, Y.L.,Wen, T.C.,2007, Surface Modification of indium tin oxide anodes by self-assembly monolayers: Effects on interfacial morphology and charge injection in organic light-emitting diodes,Thin Solid Films, 515,2833-2841 Control of Protein Monolayers at Indium Tin Oxide Surfaces for the Reagentless

Duncan, H.P., Hedges., David, J., Richardson and David, A.Russel, 2004, Electrochemical Films and Their Properties,Analytical Sciences,17,151-742

Fu, Y., Yuan, R., Xu L., Chai, Y., Zhong, X., Tang, D., 2005, Indicator free DNA hybridization detection via EIS based on self-assembled gold nano particles and

Guan, F., Chen, M., Yang, W., Wang, J., Zhang, R., Yang, S., Xue, Q., 2004, Fabrication of patterned polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry, Applied Surface Science, 230, 131-137.

Güney, H. 2006, Geniş Band Aralıklı ZnO'nun Elektrokimyasal Yöntemlerle Tek Kristal Büyütülmesi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.

Hillebrandt, H., Tanaka, M., 2001, Electrochemical Characterization of Self-Assembled Alkylsiloxane Monolayers on Indium-Tin Oxide (ITO) Semiconductor Electrodes, J. Phys. Chem. B, 105, 4270-4276

Kim, C., Hong, S.Y., Kim, M., Park, S.M., Park, J.W., 2004, Modification of indium-tin oxide (ITO) glass with azidirine provides a surface of high amine density, Journal of Colloid and Interface Science, 277, 499-504

Lewis P.C., Kumacheva E., 2005, Colloidal Crystallization Accomplished by Electrodeposition on Patterned Substrates, Journal of Dispersion Science and Technology, 26 ,259.

Li Wong, Yanghai Song, Algua Wu, Zhuang Li, Bailin Zhang,Erkang Wong, 2002. Study of methanol adsorption on mica, graphite and ITO glass by using tapping mode of atomic force microscopy, Applied Surface Science, 199, 67-73.

Markovich I., Mandler D., 2001, Preparation and characterization of octadecylsilane monolayers on indium-tin oxide (ITO) surfaces, Journal of electroanalytical chemistry , 500 ,453.

Moore, E., Connell, D.O., Galvin, P., 2006, Surface characterisation of indium-tin oxide thin electrode films for use as a conducting substrate in DNA sensor development, Thin Solid Films, 515, 2612-2617.

Moses, S., Brewer, S.H., Kraemer, S., Fuierer, R.R., Lowe, L.B., Agbasi, C., Sauthier, M., Franzen, S., 2007, Detection of DNA hybridization on indium tin oxide surfaces, Sensors and Actuators B, 125, 574-580.

Opticial Biosensing of Nitric Oxide, Langmuir, 20, 1901-1908

Ozmen,M., Can, K., Ersoz, M., 2009, Immobilization of albumin on indium-tin oxide (ITO) Surface via isocyanate linkage, Journal of Electroanalytical Chemistry, 633,228-234

Özmen, M. 2006, Titanyum Dioksit (TiO_2) İnce Filmi Üzerine Çeşitli Organik Bileşiklerin İmmobilizasyonu ve Uygulamaları, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.

Pejcic, B., De Marco,R.,2006, Impedance spectroscopy: Over 35 years of electrochemical sensor optimization, Electrochimica Acta, 51, 6217-6229

Shakila V., Pandian, K. 2007, Preparation of gold nanoislands on various functionalized polymer-modified glass and ITO for electrochemical characterization of monolayer assembly of alkanethiols, J Solid State Electrochem, 11: 296–302

Ulman, A., 1996, Formation and structure of self-assembled monolayers, Chem. Rev., 96, 1533, 1554.

Walcarius, A., Kuhn, A., 2008, Ordered porous thin films in electrochemical analysis, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 27, No. 7.

Wilson R., Schiffrin D.J., 1995, Use of Fluorescamine for the Spectrofluorimetric Investigation of Primary Amines on Silanized Glass and Indium Tin Oxide-coated Glass ", Analyst, 120, 175.

Yang L., Li Y., 2005, AFM and impedance spectroscopy characterization of the immobilization of antibodies on indium-tin oxide electrode through self-assembled monolayer of epoxysilane and their capture of Escherichia coli O157:H7, Biosensors and Bioelectronics, 20, 1407.

Zotti, G., Schiavon, G., Zecchin, S., Berlin, A., Giro, G., 2001, Optical, electrochemical and conductive properties of polythiopene multilayers on ITO/ glass electrodes, Synthetic Metals, 121, 1381-1382.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	: Elif KAYMAK
Doğum Yeri	: Seydişehir
Doğum Yılı	: 01.01.1984
Medeni Hali	: Bekar
E-mail Adres	: kimya.elifkaymak@gmail.com
Yabancı Dil	: İngilizce

Eğitim Durumu

2007 – 2010	: *Yüksek Lisans* Konya Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
2003 – 2007	: *Lisans* Niğde Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
1998 - 2002	: *Lise* Selçuklu Dolapoğlu Anadolu Lisesi