

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOMEDİKAL UYGULAMALARA YÖNELİK AMİN GRUPLARINCA
ZENGİN İNCE FİMLERİN KARARLILIKLARININ GELİŞTİRİLMESİ:
PLAZMA POLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE N-HEKZAN ALTTAŞ FİLM
UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice Ferda ÖZGÜZAR

Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet MUTLU

ARALIK 2017

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

.....
Prof. Dr. Osman EROĞUL
Fen Bilimleri Enstitü Başkanı

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığını onaylarım.

.....
Prof. Dr. Osman EROĞUL
Anabilimdalı Başkanı

TOBB ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 151711018 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Hatice Ferda ÖZGÜZAR** 'ın ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**Biyomedikal Uygulamalara Yönelik Amin Gruplarınca Zengin İnce Filmlerin Kararlılıklarının Geliştirilmesi: Plazma Polimerizasyon Yöntemi ile n-Hekzan Alt Taş Uygulaması**" başlıklı tezi **08.12.2017** tarihinde aşağıda imzaları olan jüri tarafından kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mehmet MUTLU**
TOBB Ekonomik ve Teknoloji Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Dilek ÇÖKELİLER SERDAROĞLU**.....
Başkent Üniversitesi(Başkan)

Yrd. Doç. Dr. Zeynep TUTUMLU.....
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, alıntı yapılan kaynaklara eksiksiz atıf yapıldığını, referansların tam olarak belirtildiğini ve ayrıca bu tezin TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Hatice Ferda ÖZGÜZAR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOMEDİKAL UYGULAMALARA YÖNELİK AMİN GRUPLARINCA
ZENGİN İNCE FİMLERİN KARARLILIKLARININ GELİŞTİRİLMESİ:
PLAZMA POLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE N-HEKZAN ALTTAŞ FİLM
UYGULAMASI

Hatice Ferda ÖZGÜZAR

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet MUTLU

ARALIK 2017

Amin gruplarınca zengin ince filmler, biyomoleküllere bağlanma potansiyelleri sebebiyle son yıllarda dikkat çeken konu başlıkları arasında yer almaktadır. Ancak, filmlerin sergiledikleri kararlılık karakteristikleri, biyoteknoloji alanında kullanımlarını kısıtlamaktadır. Bu tez çalışmasında, n-hekzan ön kaplamasının, amin gruplarınca zengin ince filmlerin atmosfer ve sıvı ortamlarda sergiledikleri kararlılık karakteristiğine etkisi araştırılmıştır. Etilendiamin (EDA) filmleri, radyo frekans-düşük basınç (RF-DB) plazma polimerizasyon cihazı kullanılarak, modifiye edilmemiş ve n-hekzan ön kaplaması gerçekleştirilmiş olmak üzere iki farklı gruba ayrılan cam ve kuvars ayar çatalı (QTF) yüzeylerde oluşturulmuştur. N-hekzan ön kaplamasının etilendiamin ince film yapısına etkileri, yüzeydeki fonksiyonel grupları araştırmak adına FTIR-ATR, yüzey kimyasal kompozisyonu araştırılmak üzere XPS, atmosfer ortamında kararlılık çalışmaları Temas Açısı (CA) ve sıvı ortamda kararlılık çalışmaları frekans ölçüm teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Plazma parametreleri her bir karakterizasyon ölçümü göz önüne alınarak ve farklı ortamlarda

sergiledikleri kararlılık karakteristikleri incelenerek optimize edilmiştir. Yıpranma hızı çalışmalarının sonuçlarına göre, 75 Watt değerinin aşağısında ve üzerinde boşalım gücü uygulanan n-hekzan ön kaplamasına sahip etilendiamin ince filmler atmosfer ve sıvı ortamlarında kararlı değilken, 75 Watt boşalım gücü değerine sahip ince filmler her iki ortamda da kararlı bir karakteristik sergilemişlerdir. Etilendiamin ince filmlerinden alınan FTIR-ATR ölçümlerinde, 75 Watt değerinin aşağısında ve üzerinde boşalım gücüne sahip ince film yüzeylerinde amin grupları gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla FTIR-ATR ölçümleri uyarınca, etilendiamin ince film parametresi 75 Watt 5 dakika şeklinde optimize edilmiştir. Çalışma sonucuna ulaşan en iyi örnekler, n-hekzan ön kaplamalı ve ön kaplamasız etilendiamin ince filmler olmuştur. Söz konusu ince filmler üzerinde atmosfer ve sıvı ortamda kararlılık çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar göstermiştir ki; n-hekzan ön kaplaması ile etilendiamin kaplaması arasında güçlü bir bağ oluşmuş ve farklı ortamlarda yüzey kararlılığı sağlanmıştır. Sonuç olarak; n-hekzan ön kaplaması ile gerçekleştirilen plazma polimerizasyon tekniği ile üretilen ince filmlerde, atmosfer ve sıvı ortamında kararlı yapı elde edilmiş ve yıpranma hızı azaltılarak biyoteknoloji uygulamalarına uygun yüzeyler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Plazma polimerizasyon, İnce film, Kuvars ayar çatalı, Amin gruplarınca zengin ince film, Hidrokarbon ince film.

ABSTRACT

Master of Science

**STABILITY ENHANCEMENT OF AMINE-RICH THIN FILMS BY PLASMA
POLYMERIZED N-HEXANE PRE-COATING FOR BIOMEDICAL
APPLICATIONS**

Hatice Ferda ÖZGÜZAR

TOBB University of Economics and Technology
Institute of Natural and Applied Sciences
Biomedical Engineering Science Programme

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet MUTLU

DECEMBER 2017

Amine-rich thin films have a great potential to bind biomolecules for different applications in biotechnology thus, has attracted great attention over the last decades. However, the stability of those films are still challenging which limits their usage in biotechnological applications. Here we investigate the influence of n-hexane (HEX) pre-coating on the stability of amine-rich thin film in air and liquid. Ethylenediamine (EDA) films were deposited on unmodified and n-hexane pre-coated glass and quartz tuning fork (QTF) substrates by radio frequency generated low pressure plasma system. The influence of n-hexane pre-coating on deposited EDA were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) for investigating functional groups, X-ray photoelectron spectroscopy for surface chemical compositions, contact angle measurement for stability in gas (air) and frequency measurement for stability in liquid phases. Plasma parameters were optimised by considering the most stable thin films in each media after characterization and stability studies. Results from aging studies indicate that HEX pre-coating those produced below and above 75 Watt was not stable in both air and liquid but pre-coating films produced at 75 Watt

showed the highest stability. ATR-FTIR spectra which was collected from EDA demonstrated that below and above 75 Watt, amine groups could not be observed on substrate surfaces. Therefore, plasma parameters of the EDA were optimised to 75 Watt 5 minutes on the basis of ATR-FTIR spectra. In conclusion, a strong interaction between the substrate and plasma polymerized thin films was achieved by n-hexane pre-coating which resulted in enhanced film stability and decreased aging of amine-rich film in air and liquid thus can be adapted for various biotechnological applications.

Keywords: Plasma polymerization, Thin film, Quartz tuning fork, Amine-rich thin film, Hydrocarbon thin film.



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimime başladığım günden beri, yeni bir vizyon geliştirmemi sağlayan, bıkmadan , usanmadan eleştirileriyle beni yetiştiren danışman hocam Prof. Dr. Mehmet MUTLU'ya teşekkürlerimi sunuyorum. Başladığım noktayı göz önüne alırsak, şuan bulunduğum noktadaki emekleriniz göz ardı edilemez.

Çalışırken sabah-akşam ayrımını birlikte kaybettiğimiz, yayın ve yapım aşamasında emeği geçen PABMED grubu üyelerinin her birine teşekkür borçluyum. Başından sonuna kadar sabrını korumayı başaran Gizem Kaleli Can'a, her daim desteğini uzaktan yakından hissettiren Gözde Kabay'a, herhangi bir anda herhangi bir sebeple ihtiyaç duyduğum heranda yanımda olmayı başaran sevgi kelebeği Pelin Kömürcü'ye, çalışma ortamının monotonlaşmasına asla izin vermeyen Ahmet Ersin Meydan'a ayrı ayrı teşekkürlerimi sunuyorum. İyi ki varsınız!

Son olarak, bu gelişimin asıl mimarları olan, her daim yanımda olup desteklerini hissettiren geniş aileme, ÖZGÜZAR ailesine yürekten teşekkür ediyorum. Bu emeklerin hepsi sizleri onurlandırmak ve gururlandırmak için harcandı. Önüme çıkan her yol ayrımında sırtımı sıvazlıyor olmasaydınız, yapamazdım.

Son olarak akademik hayatma sağladıkları desteklerinden dolayı TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi ailesine teşekkür ediyorum.

Teşekkür yazımı grubumuzun sloganıyla bitirmek istiyorum; Mehmet MUTLU, biz MUTLU!!!

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
KISALTMALAR	xiv
SEMBOL LİSTESİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. İnce film üretim teknolojileri	3
2.1.1. Buhar fazda büyütme tekniği	4
2.1.1.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)	4
2.1.1.2. Kimyasal buhar biriktirme(CVD)	9
2.1.2. Sıvı fazda büyütme tekniği	9
2.1.2.1. Sol- Jel tekniği	9
2.1.2.2. Kimyasal banyo tekniği	10
2.1.2.3. Elektrokimyasal teknik	10
2.1.3. Katı fazda büyütme tekniği	12
2.1.3.1. Mekanik aşındırma tekniği	12
2.1.3.2. Devitrifikasyon.....	12
2.2. Amin gruplarınca zengin ince film çalışmaları	12
2.2.1 Plazma polimerizasyon tekniği	13
2.2.1.1. Plazmanın yapısı	14
2.2.1.2 Plazma polimerizasyonunu etkileyen parametreler	15
2.2.1.3. Plazma polimerizasyon tekniğinin avantajları.....	16
2.3. Piezoelektrik kristaller	16
2.3.1. Kuartz kristal mikrobals (QCM)	17
2.3.2. Kuartz ayar çatalı (QTF)	18
2.4. Yüzey analiz teknikleri	19
2.4.1. Temas açısı ölçümü	18
2.4.2. X-Işınları fotoelektron spektroskopisi	20
2.4.3. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR-ATR)	20
2.4.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	21
3. MATERYAL ve METOT	23
3.1. Materyal	23
3.1.1. Kimyasal malzemeler	23
3.1.2. Piezoelektrik kuartz kristal malzemeler	24
3.2. Metot	24
3.2.1. Plazma polimerizasyon yöntemi ile ince filmlerin eldesi	24
3.2.2. Yüzey karakterizasyonu	25

3.2.2.1. Direnç ölçümleri	25
3.2.2.2. Temas açısı ölçümleri	26
3.2.2.3. FTIR-ATR ölçümleri	27
3.2.2.4. XPS ölçümleri	27
3.2.3. Yüzeylerin yıpranma hızını belirlemeye yönelik çalışmalar	27
3.2.3.1. Gaz ortam (hava)	27
3.2.3.2. Sıvı ortam (su)	28
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	31
4.1. PlzP (n-Hekzan) ince film kaplı yüzeylerin karakterizasyon sonuçları.....	31
4.1.1. Direnç ölçüm sonuçları	31
4.1.2. Temas açısı ölçüm sonuçları	32
4.1.3. FTIR-ATR ölçüm sonuçları	33
4.1.4. XPS ölçüm sonuçları	35
4.2. PlzP (n-Hekzan) ince film kaplı yüzeylerin yıpranma hızının belirlenmesi.....	36
4.2.1. Gaz ortam (hava) sonuçları	36
4.2.2. Sıvı ortamı (su) sonuçları	38
4.3. PlzP (etilendiamin) ince film kaplı yüzeylerin karakterizasyon sonuçları.....	40
4.3.1. Direnç ölçüm sonuçları	40
4.3.2. Temas açısı ölçüm sonuçları	40
4.3.3. FTIR-ATR ölçüm sonuçları	41
4.3.4. XPS ölçüm sonuçları	44
4.4. PlzP (etilendiamin) ince film kaplı yüzeylerin yıpranma hızının belirlenmesi	45
4.4.1. Gaz ortam (hava) sonuçları	45
4.4.2. Sıvı ortam (su) sonuçları	47
4.5. PlzP (n-Hekzan) ön kaplamalı plzp (etilendiamin) ince film kaplı yüzeylerin karakterizasyon sonuçları	48
4.5.1. Direnç ölçüm sonuçları	48
4.5.2. Temas açısı ölçüm sonuçları	49
4.5.3. FTIR-ATR ölçüm sonuçları	49
4.5.4. XPS ölçüm sonuçları	52
4.6. PlzP (n-Hekzan) ön kaplamalı plzp (etilendiamin) ince film kaplı yüzeylerin yıpranma hızının belirlenmesi	54
4.6.1. Gaz ortam (hava) sonuçları	54
4.6.2. Sıvı ortam (su) sonuçları	56
5. DEĞERLENDİRME	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	71

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi	5
Şekil 2.2: Rezistans ile buharlaştırma yöntemi	6
Şekil 2.3: Endüktif buharlaştırma tekniğinin şematik gösterimi	6
Şekil 2.4: Ark yönteminin şematik gösterimi	7
Şekil 2.5: Elektron demeti ile buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi	7
Şekil 2.6: Sıçratma mekanizmasının şematik gösterimi	8
Şekil 2.7: Sol-Jel kaplama işlem basamakları	10
Şekil 2.8: Kimyasal banyo tekniğinin şematik gösterimi	11
Şekil 2.9: Elektrokimyasal düzeneğin şematik gösterimi	11
Şekil 2.10: Düşük basınçlı rf plazma sisteminin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.11: Kuartz kristal mikrobals(QCM).....	17
Şekil 2.12: Kuartz ayar çatalı(QTF).....	18
Şekil 2.13: Kuartz ayar çatalı SEM görüntüsü.....	18
Şekil 2.14: Temas açısı ölçüm düzeneği şematik gösterimi	19
Şekil 2.15: X-ışınları fotoelektron spektroskopisi şematik gösterimi.....	19
Şekil 3.1: (a)n-Hekzan moleküler formülü, (b) Etilendiamin moleküler formülü.....	23
Şekil 3.2: Frekans ölçüm düzeneği.....	30
Şekil 4.1: n-Hekzan kaplaması ile elde edilen örneklerin direnç ölçüm sonuçları.	31
Şekil 4.2: n-Hekzan kaplaması sonrası temas açısı ölçümleri	32
Şekil 4.3: Düşük basınçlı RF plazma sisteminde 30W boşalım gücünde elde edilen filmin spektrumu.....	33
Şekil 4.4: Düşük basınçlı RF plazma sisteminde 50W boşalım gücünde elde edilen filmin spektrumu	34
Şekil 4.5: Düşük basınçlı RF plazma sisteminde 75W boşalım gücünde elde edilen filmin spektrumu	34
Şekil 4.6: Düşük basınçlı RF plazma sisteminde 30,50 ve 75 W boşalım gücünde elde edilen filmlerin spektrumu	35
Şekil 4.7: Karbon elementinin XPS sonucu	35
Şekil 4.8: (a) n-Hekzan kaplamalı ince filmlere ait birinci gün temas açısı ölçümleri (b) n-Hekzan kaplamalı ince filmlere ait otuzuncu gün temas açısı ölçümleri.....	36
Şekil 4.9: Farklı plazma parametrelerine ait temas açısı ölçümü ile saptanan yıpranma hızı sonuçları. (a) 25W boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları. (b) 50W boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları. (c) 75W boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları. (d) 100W boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları	37
Şekil 4.10: Etilendiamin kaplaması ile elde edilen örneklerin direnç ölçüm sonuçları	40

Şekil 4.11: Ön-kaplamasız Etilendiamin ince filmin temas açısı ölçümü	41
Şekil 4.12: n-Hekzan ön kaplamalı etilendiamin ince filmin temas açısı ölçümü	41
Şekil 4.13: 25W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki etilendiamin filmlerinin spektrumu	42
Şekil 4.14: 50W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki etilendiamin filmlerinin spektrumu	42
Şekil 4.15: 75W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki etilendiamin filmlerinin spektrumu	43
Şekil 4.16: 100W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki etilendiamin filmlerinin spektrumu	43
Şekil 4.17: Etilendiamin ince filmde bulunan karbon elementinin XPS sonucu	44
Şekil 4.18: Etilendiamin ince filmde bulunan azot elementinin XPS sonucu	44
Şekil 4.19: Etilendiamin ile kaplanan ince filmlere ait temas açısı ölçüm sonuçları. (a) Etilendiamin kaplamalı ince filmlere ait birinci gün temas açısı ölçüm sonuçları (b) Etilendiamin kaplamalı ince filmlere ait otuzuncu gün temas açısı ölçüm sonuçları	45
Şekil 4.20: Farklı plazma parametrelerine ait temas açısı ölçümü ile saptanan yıpranma hızı sonuçları (a) 25W boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları (b) 50W boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları (c) 75W boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları (d) 100W boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları	46
Şekil 4.21: n-Hekzan ile modifiye edilen etilendiamin ince film kaplamalarına ait direnç ölçüm grafiği	48
Şekil 4.22: 25 W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki hex ve eda filmlerinin spektrumu.....	50
Şekil 4.23: 50W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki hex ve eda filmlerinin spektrumu	50
Şekil 4.24: 75W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki hex ve eda filmlerinin spektrumu	51
Şekil 4.25: 100W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki hex ve eda filmlerinin spektrumu.....	51
Şekil 4.26: Ön-kaplamalı etilendiamin ince filmde bulunan karbon elementinin XPS sonucu	52
Şekil 4.27: Ön-kaplamalı etilendiamin ince filmde bulunan azot elementinin XPS sonucu	52
Şekil 4.28: n-Hekzan ve etilendiamin ince filmlere ait temas açısı ölçüm sonuçları (a)n-Hekzan ve etilendiamin kaplamalı ince filmlere ait birinci gün temas açısı ölçüm sonuçları (b)n-Hekzan ve etilendiamin kaplamalı ince filmlere ait otuzuncu gün temas açısı ölçüm sonuçları	54
Şekil 4.29: Farklı plazma parametrelerine ait temas açısı ölçümü ile saptanan yıpranma hızı sonuçları. (a) 25W boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları (b) 50W boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları (c) 75W boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları (d) 100W boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları	55

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: İnce film üretim teknikleri.....	4
Tablo 2.2: Fiziksel buhar biriktirme teknikleri.....	5
Tablo 2.3: Fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinin karşılaştırılması	9
Tablo 4.1: n-Hekzan ile üretilen birinci sete ait frekans kayma miktarları (n=3).....	39
Tablo 4.2: n-Hekzan ile üretilen ikinci sete ait frekans kayma miktarları (n=3).....	39
Tablo 4.3: Etilendiamin ile üretilen üç farklı sete ait frekans kayma miktarları (n=3)	48
Tablo 4.4: Sırasıyla n-hekzan ve etilendiamin ile üretilen üç farklı sete ait frekans kayma miktarları (n=3)	56

KISALTMALAR

AKM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma
CA	: Temas Açısı
CVD	: Kimyasal Buhar Kaplama
DB	: Düşük Basınç
EDA	: Etilendiamin
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HEX	: n-Hekzan
PBS	: Fosfatlanmış Tampon Çözelti
PlzP	: Plazma Polimerizasyon
PVD	: Fiziksel Buhar Kaplama
RF	: Radyo Frekans
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopi
QCM	: Kuartz Kristal Mikroterazi
QTF	: Kuartz Ayar Çatalı
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
Δf	Frekans kayma miktarı
f_0	Kristale ait rezonans frekansı
Ω	Direnç
μl	Mikro Litre



1.GİRİŞ

Plazma polimerizasyon tekniği; kaplama kalınlığının kontrolünü ve homojen dağılımlarını mümkün kıldığından günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Őu ana kadar, plazma polimerizasyonu sonucu oluŐturulan ince filmler fiziksel, kimyasal, elektrikselsel ya da biyolojik alanlarda materyaller üretilmesine olanak tanıdığından özellikle biyoteknoloji alanında uygulamaları bulunmaktadır [1-8]. Özellikle, plazma modifikasyonu ile oluŐturulmak istenen ince film kaplamanın, sečilken kimyasal doğrultusunda direkt olarak performansının ve fonksiyonel yapısının sekillendirilebilir olması dikkat çekmektedir [9]. Özetle plazma polimerizasyonu, yüzeyde istenen deđiŐikliđi minimum miktarda kimyasal yardımı ile, atık sorunu olmaksızın, homojen olarak kaplama yapılmasına olanak sağlayan, aynı zamanda yığın yapısına zarar vermeyerek malzemenin özelliğine de zarar vermeyen çevre dostu bir tekniktir. Plazma modifikasyonu aŐamasında kullanılan gaz veya monomer, yüzeyde oynama yapabilme olanağı sunmaktadır. Literatürde plazma modifikasyonu ile iletkenlik artırma üzerine birŐok çalıŐma bulunmasına rağmen yalıtkanlık üzerine çalıŐmalar sınırlıdır.

İdeal ince filmin sahip olması gereken yüksek stabilite, homojenite ve zamana karşı yüzey morfolojisinde görölmesi istenen değişim vb özellikleri sağlamak amacıyla, yalnızca monomer kullanılarak ya da monomer karıŐımları oluŐturularak aranan özellikler hayata geçirilmektedir [10-12]. Bununla birlikte etilendiamin (EDA) sahip olduğu pozitif yük sayesinde, negatif yüklü biyomoleküllerle (enzim, DNA, canlı hücreler vb) kovalent bağ oluŐturabilen amin gruplarınca zengin ince filmler biyoteknoloji alanında bir adım öne çıkmaktadırlar [11,13-20]. Bunun yanı sıra, amin gruplarınca zengin ince filmler kardiyovasküler stent kaplamalarında [21], steril ve antibakteriyel yüzeylerde [22,23], mezenkimal kökenli hücrelerin farklılaŐtırılma prosedüründe iyileŐme sağlamakta [24,25] ve mikrofiltrasyon da dahil olmak üzere biyosensör uygulamalarının geliŐtirilmesinde kullanılmaktadır [26]. Etilendiamin

(EDA), plazma polimerizasyon tekniği ile üretilen ince filmlerde, en sık kullanılan amin gruplarınca zengin monomerlerden biri olmasına rağmen düşük kararlılık karakteristiği dezavantaj oluşturmaktadır [27].

Sahip olduğu yüksek amin konsantrasyonu, ince film tabakanın kararlılığını olumsuz yönde etkilemekte olup, atmosfer ve sıvı ortamlarda kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu davranışın sebebi, filmin sahip olduğu yüksek amin konsantrasyonunun, aynı zamanda filmin yüzey enerjisinin artması anlamına geldiği ve bu enerjetik yapının çevrede bulunan çeşitli aktif bileşenler için cazibe alanı oluşturduğu, termodinamik denge açısından toplam enerjiyi minimize edici bir davranış sergilemeye başladıkları ve dolayısıyla ince filmin kararlılığını olumsuz yönde etkilediği şeklinde açıklanmıştır [28]. Amin gruplarınca zengin ince film tabakalarında görülen kararlılık probleminin üstesinden gelmek amacıyla, bu çalışmada hidrokarbon (-CH) grupları kullanılarak plazma polimerizasyon yöntemi ile ön kaplama yapılması yoluna gidilmiştir. Hidrokarbon grubunun seçilme sebepleri ise çapraz bağ oluşturma kapasitelerinin yüksek olması, diğer polimer ince filmlerle kıyaslandığında termal ve kimyasal kararlılık karakteristiğinin oldukça yüksek olması gösterilebilir [29]. Ayrıca, bu ön kaplama ile, yüksek amin konsantrasyonu içeren ince film tabakanın kararlılığının artırılması sağlanmış olup, bu durumun ince film modifikasyon çalışmalarında öncelik olduğu unutulmamalıdır. Literatürde, n-hekzan'ın yüzeyde aşınmaya karşı koruyucu [30], elektron tabancası için rezistif yüzey oluşturmak [31] ve neme karşı koruyucu ince film tabaka [32] oluşturmak amacıyla kullanıldığı çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. İlk kez bu çalışmada, hidrokarbon ön kaplama tabakasının amin gruplarınca zengin ince film kararlılığı üzerine etkileri atmosfer ve sıvı ortamlarında araştırılmıştır. Bütün deneyler radyo frekans/ düşük basınç plazma (RF/DB) jeneratörü kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sistem parametreleri karakterizasyon ve yıpranma hızı sonuçlarına göre optimize edilmiştir. Çalışma sonuçları göstermiştir ki, hidrokarbon grupları, amin gruplarınca zengin ince film kaplamalarının kararlılığını artırmak ve uzun vadeli olarak kullanımlarını sağlamak amacıyla ön kaplama aracı olarak kullanılabilir.

2. GENEL BİLGİLER

Bu tez kapsamında enzim, DNA, doku vb. gibi ortamlarda uyum gösteren amin gruplarınca zengin ince filmlere yönelik; ince filmlerin hazırlanması, kararlılık incelemeleri, geliştirilmeleri ve böylelikle biyolojik uygulamalarda kullanımlarının sağlanması adına gerçekleştirilen çalışmalar açıklanmıştır. Bu kapsamda kullanılan üretim yöntemi plazma polimerizasyon (PlzP), kullanılan amin gruplarınca zengin monomer Etilendiamin (EDA), ince film kararlılığını artırmak adına gerçekleştirilen çalışmalar için n-hekzan (HEX) ve son olarak biyomedikal uygulamaların kütle hassas sensörler grubunda çevirici olarak öne çıkan Kuartz Ayar Çatalı (QTF) şeklinde gerçekleştirilen çalışma kapsamında bahsi geçen her bir parametre ile ilgili temel bilgiler verilmiştir.

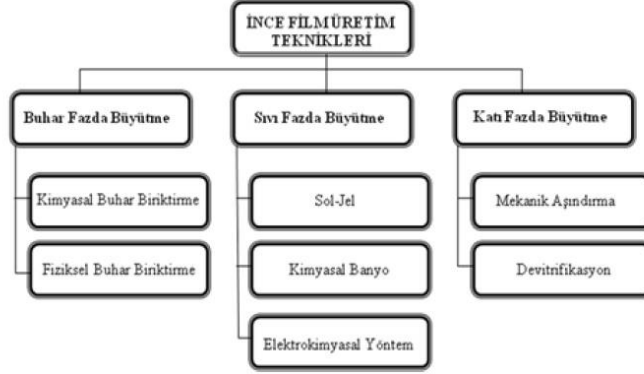
2.1. İnce film üretim teknolojileri

Materyalin sahip olduğu özelliklerden farklı olarak yüzeye yakın bölgede oluşan yığın yapıya film (kaplama ya da katman) denilmektedir. Bir filmin ince film olarak nitelendirilebilmesi için kalınlığının 1 μm ya da aşağısında olması gerekmektedir. Ancak, pratik uygulamalarda kullanılmakta olan ince film kalınlıkları Angstrom (\AA) ile birkaç μm aralığında değişmektedir (genellikle 0,01-10 μm). Özellikle katı fazda ince film teknolojisinde elektronik uygulamalara yönelik teknikler günümüzde sıklıkla uygulanmaktadır [33-42,43-47].

Bilimsel ve endüstriyel alanlarda önemli bir yere sahip olan ince filmler, ilk olarak seramik ve cam yüzeyler üzerinde dekorasyon amaçlı kullanılmışlardır. İlerleyen dönemlerde, cam yüzeyler üzerinde gümüş filmler üretmek adına, gümüş tuzları kullanılmıştır. İlk ince film, 1838'de "elektroliz" yöntemi ile elde edilmiştir. Bu üretimi, 1852'de Bunsen "kimyasal reaksiyon", Faraday "asal gaz içerisinde buharlaştırma", Nahrwold ve Kundt "Joule ısıtma" yöntemleri takip etmiştir [48].

Temelde ince film üretim teknikleri, malzeme yüzeyinin kimyasal ve fiziksel karakteristiklerinin değiştirilmesini sağlayan depolama teknikleri, depolanması istenen malzemenin fazına göre alt gruplara ayrılmaktadır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1: İnce film üretim teknikleri [49].



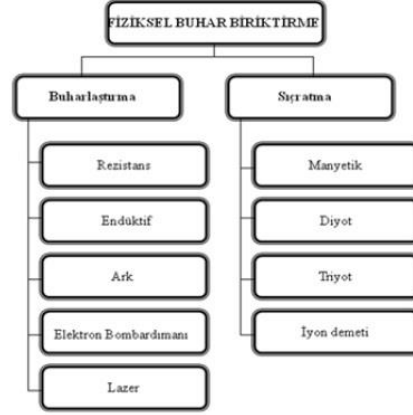
2.1.1. Buhar fazda büyüme tekniği

Kaplamaya ya da malzemeye hiçbir sınırlama getirmeksizin, yüksek kalitede kaplama elde etmeyi sağlayan bu teknik; fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition-PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition-CVD) şeklinde iki alt başlığa ayrılır.

2.1.1.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

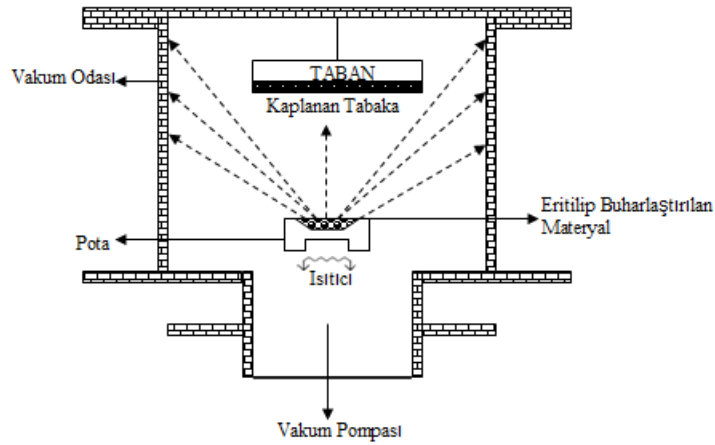
Bu tekniğin uygulama şekilleri; vakum ortamında, ısıtıcı yardımıyla buharlaştırılan kaplayıcı malzemenin, kaplanması hedeflenen malzeme üzerinde ince film katmanı halinde birikmesi ile, yüksek enerji yardımıyla iyonlaştırılan reaktif gazlarla oluşturulan plazma haline getirilen katı fazdaki ham maddenin, kontrollü olarak, kaplanması hedeflenen malzemeye uygulanması olarak gerçekleştirilmektedir. Yarıiletken malzemelere ihtiyacın artması ile gelişen bu teknik ile günümüzde, mikro-elektronik, tıp, oksidasyon ve korozyona karşı korunma gerektiren uygulamalar şeklinde pek çok farklı alanda kullanım sağlanmaktadır (Tablo 2.2) [50-55].

Tablo 2.2: Fiziksel buhar biriktirme teknikleri [49].



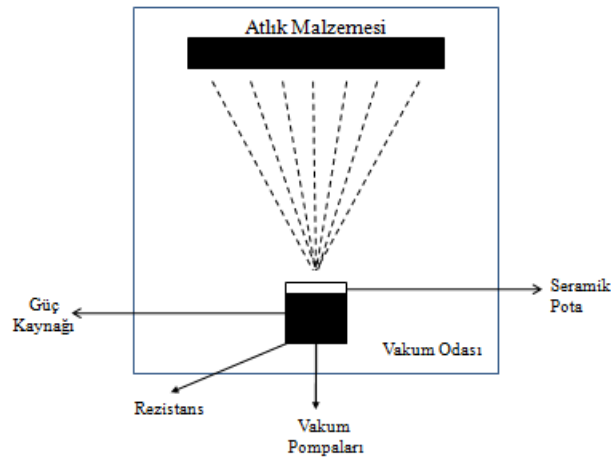
Buharlaştırma

Maddenin kendine özgü erime, kaynama ve buharlaşma sıcaklıkları şeklinde ayırt edici fiziksel özellikleri mevcuttur. Bu teknikte uygulama; kaplama yapılması hedeflenen malzemenin buharlaşmasını sağlamak üzere gerekli sıcaklığa getirilmesine dayanır. Isıtılması yolu ile buharlaşması sağlanan malzemenin, daha soğuk sıcaklık bölgesinde bulunan alttaş üzerine taşınarak yoğunlaştırılması işlemi gerçekleştirilir. Buhar fazına ulaşan malzeme, düşük sıcaklık bölgesine hareket eder ve alttaşlar üzerinde yoğunlaşır. Bu yöntem, asal gaz kullanılan bir ortamda gerçekleştirilebileceği gibi, yüksek vakum altında ki bir ortamda da gerçekleştirilebilir (Şekil 2.1).



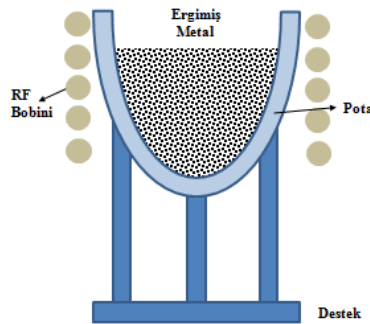
Şekil 2.1: Buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi [56,57].

Rezistans ile buharlaştırma; yönteminde mantık oksidasyona ve sıcaklığa karşı direnci yüksek refrakter bir pota içerisine buharlaştırılması istenen malzemenin yerleştirilmesi ve pota etrafına sarılmış durumdaki rezistans teller ile ısıtma işleminin gerçekleştirilmesine dayanır. Tungsten, molibden ve tantal gibi refrakter malzemelerin pota malzemesi olarak kullanıldığı bu yöntemde, buharlaştırılan maddeler olarakta gümüş, kurşun, bakır, alüminyum ve magnezyum gibi düşük ergime sıcaklığına sahip elementler kullanılır [58]. Bu yöntem; düşük potansiyel ve yüksek akım veren enerji sistemlerinin tercih edildiği, hızlı ve maliyeti düşük bir yöntemdir. Ancak; iyonlaşmanın oldukça düşük düzeyde olması sebebiyle kaplamanın yüzeye bağlanma kapasitesinin düşük, gözenek yapısının ise yüksek olması dezavantajlarını oluşturmaktadır (Şekil 2.2) [59].



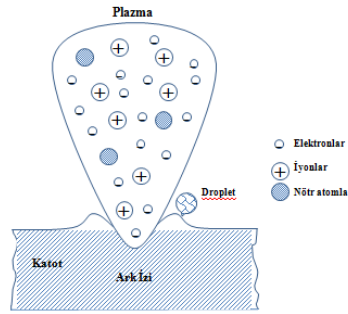
Şekil 2.2: Rezistans ile buharlaştırma yöntemi [59].

Endüktif tekniğinde ise ısı kaynağı; pota etrafına sarılmış olan bakır tellere uygulanan indüksiyon akımıdır. 2100 °C değerine kadar ergime sıcaklığını sağlayan sistemde yüksek maliyet en önemli dezavantajdır (Şekil 2.3) [58].



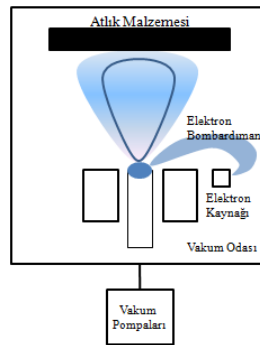
Şekil 2.3: Endüktif buharlaştırma tekniğinin şematik gösterimi [58].

Ark yönteminde ise ark kullanımı ile hedef malzemenin iyonize olması ya da buharlaştırılması sağlanmaktadır. Vakum içerisinde, buharlaştırılması hedeflenen malzeme katot olarak, alt taş ise anot olarak konumlandırılır. Uygulanan yüksek akım (30-300 A) ve düşük voltaj (10-40 V) “ark” oluşumunu sağlar. Bu yöntem; istenilen bileşimle kaplama yapabilmesi, iyonizasyon miktarının yüksek olması, düşük sıcaklıklarda dahi başarılı kaplama imkânı sunması, kaplama gerçekleştirme hızının yüksek olması sebepleri ile ön plana çıkmaktadır. Sistemin sahip olduğu dezavantajların başında ise droplet oluşumuna sebep olan biriktirme prosedürü gelmektedir [56].



Şekil 2.4: Ark yönteminin şematik gösterimi [56].

Elektron demeti ile buharlaştırma yönteminde ise yüksek enerjiye sahip elektron oluşturulmasını sağlayan kaynağın yardımı ile hedef malzemeye yönlendirilen elektronların açığa çıkmasını sağladıkları enerji ile malzemenin buharlaşmasını sağlamalarına dayanır. 4000 °C değerine kadar çıkabilen sıcaklık yardımı ile, yönlendirilebilen elektronlar hedef malzeme üzerinde düzenli bir kaplama sağlayabilmektedirler. Elektron tabancası ya da katot kullanımı ile üretilen elektronlar, manyetik bir alan yardımı ile hızlandırılarak hedefe yönlendirilmeleri sağlanır.

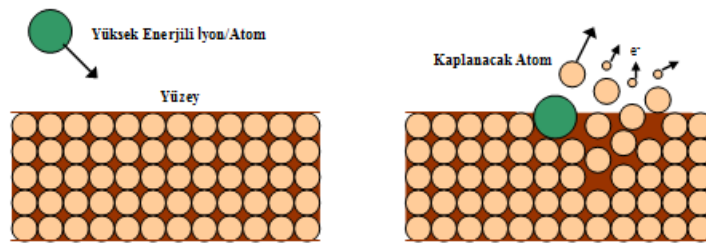


Şekil 2.5: Elektron demeti ile buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi [58].

Lazer ile buharlaştırma tekniğinde ise; buharlaştırma işlemi için lazer kaynak kullanılmaktadır.

Sıçratma

Bu yöntem, kaplaması hedeflenen yüzeyin, plazma ya da iyon tabancası kullanılarak hızlandırılması sağlanan atomik boyuttaki yüksek enerjiye sahip gaz iyonları ile bombardıman edilmesi esasına dayanır. Alttaş üzerine kaplama yapılması ise atomların yüzeyden sıçramasının sağlanması ve hedef malzeme yüzeyinden kopması sağlanan atomların buhar fazına geçmeleri ile gerçekleştirilir. Günümüzde bu teknik; ince film kaplamalarında, yüzey analizlerinde, yüzey temizleme ve aşındırma işlemlerinde kullanılmaktadır [60]. Bu teknik ile oldukça geniş yelpazede malzeme çeşitinin kaplanması mümkündür. Ancak; plazma içerisindeki iyonlaşma etkisinin ve birikme hızının düşük olması, kaplama esnasında alttaş sıcaklığının yükselmesi sistemin kullanımını kısıtlamaktadır. En önemli avantajı ise; farklı buhar basınç ve hızına sahip malzemelerin içeriklerinin değiştirilmeden kaplama yapma imkânı tanınmasıdır. Üretilen kaplamalar yüksek oranda başarı ile alttaş ile bağlanmaktadır. Sonuç olarak bu yöntem ile elde edilen kaplamaların kalite ve yapısı mükemmeldir ancak sınırlı kaplama kalınlığı seçeneği sunuyor olması ve yüksek maliyeti kullanımının yaygınlaşmasında engel teşkil etmektedir. Bu teknik sıçratma kaynağına bağlı olarak; *diyot*, *triyot*, *manyetik alanda sıçratma* ve *iyon demeti ile sıçratma* olarak alt sınıflara ayrılmaktadır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Sıçratma mekanizmasının şematik gösterimi [60].

2.1.1.2. Kimyasal buhar biriktirme(CVD)

Buhar fazında kaplama sağlayan PVD ve CVD yöntemlerinin arasındaki en önemli fark; kaplama malzemesinin PVD yönteminde fiziksel yollarla buhar fazına geçmesinin sağlanması, CVD yönteminde ise çeşitli kimyasal reaksiyonlar aracılığı ile buhar fazın sağlanmasıdır. İki teknik karşılaştırıldığında; PVD yöntemi yüksek biriktirme hızına sahip olması sebebiyle, CVD yönteminde fırlatma gücü avantajı olmasına rağmen bir adım öne çıkmaktadır.

Tablo 2.3: Fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinin karşılaştırılması [49].

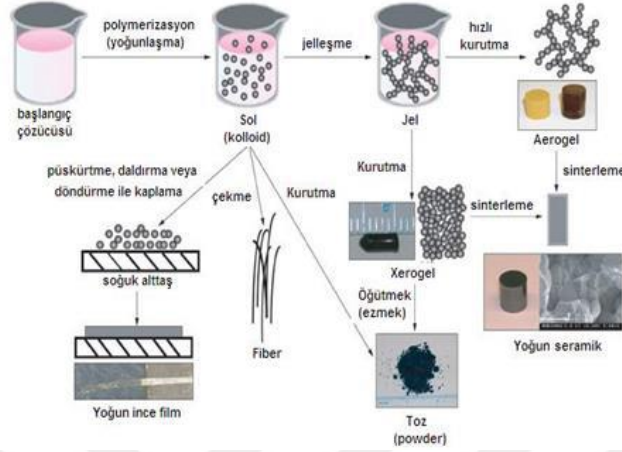
Değişken	Fiziksel Buhar Biriktirme		Kimyasal Buhar Biriktirme
	Buharlaştırma	Sıçratma	
Biriktirme İçin Üretim Mekanizması	Isıl Enerji	Momentum Transferi	Kimyasal Reaksiyon
Biriktirme Hızı	Çok Yüksek Olabilir	Saf Metaller Hariç Düşük	Orta
Biriktirme Cinsi	Atomlar ve İyonlar	Atomlar ve İyonlar	Atomlar
Fırlatma Gücü	Zayıf	İyi	İyi
Metal Biriktirme	Evet	Evet	Evet
Alaşım Biriktirme	Evet	Evet	Evet
Refrakter Bileşiği Biriktirme	Evet	Evet	Evet
Biriktirme Enerjisi	Düşük (0,1-0,5 eV)	Yüksek (1-100 eV)	Plazma Destek KBB ile Yüksek
Alt Malzemeye/Kaplamaya Bombardıman	Normal Şartlarda Yok	Var	Olasılık Var
Arayüzey Gelişimi Kaygısı	Normal Şartlarda Yok	Var	Var (Güçlkle)
Alt Malzeme Isıtılması	Normal Şartlarda Var	Genellikle Yok	Var

2.1.2. Sıvı fazda büyütme tekniği

2.1.2.1. Sol- Jel tekniği

Genel olarak sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu teknik kullanılarak homojen bir ince film kaplaması gerçekleştirmek mümkündür. Düşük ısılarda üretilmesi mümkün olduğundan enerji tüketimi de düşüktür. Sahip olduğu avantajların başında; ince film kaplama yapısının mikro ölçekte kontrol edilebilir olmasıdır. Cismin geometrisinden bağımsız olan bu teknik ile birden fazla kat içeren kaplama yapmakta mümkündür. Ancak malzeme maliyetinin yüksek oluşu, kaplama

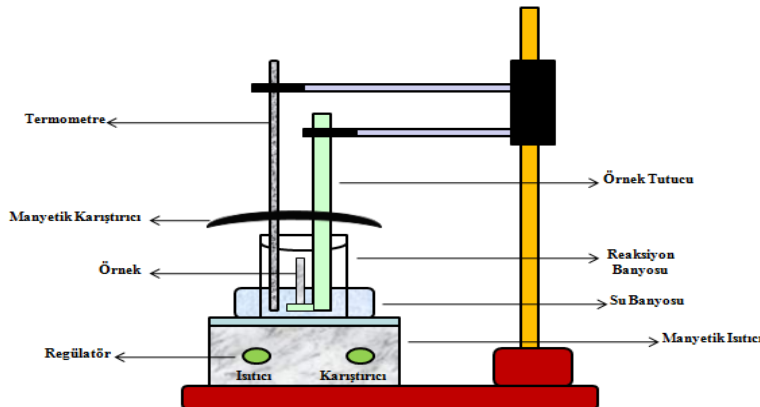
esnasında malzeme kayıplarının yaşanması, toksik kimyasal maddelere ihtiyaç duyulması ve ince film yapılarında karbon kalıntılarının oluşması bu tekniğin dezavantajlarını oluşturmaktadır (Şekil 2.7) [61].



Şekil 2.7: Sol-Jel kaplama işlem basamakları [62-63].

2.1.2.2. Kimyasal banyo tekniği

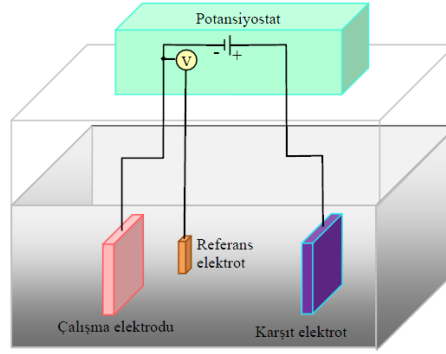
Bu sistem esas olarak; ısıtıcı özelliğe sahip manyetik karıştırıcı, reaksiyon banyosu, su banyosu, alttaş düzeneğinden oluşur. Bu teknik, film oluşturacak iyonların çözelti içerisinde gerçekleştirdikleri reaksiyon hızını düşürme esasına dayanır. Kimyasal banyo tekniğinin diğer tekniklere üstünlük sağladığı noktalar; düşük sıcaklık ve atmosfer basıncında uygulanabilir olması, maliyetinin düşük olması, hızlı ve tehlikesiz bir uygulama olması ve geniş yüzeylere ince film kaplaması yapmak için uygun olması şeklinde sıralanabilir (Şekil 2.8) [64].



Şekil 2.8: Kimyasal banyo tekniğinin şematik gösterimi [64].

2.1.2.3. Elektrokimyasal teknik

Elektrokimyasal (elektroliz) biriktirme yolu ile çözeltilerden ince film oluşturulması, maddenin metalik ya da metali olmayan alttaşlar üzerinde toplanması ile gerçekleştirilir. Bu tekniğin sağladığı avantajların başında büyük alanlarda kaplama yapılmasına olanak tanınması ve istenilen şekillerin oluşturulmasına imkan vermesi gelmektedir. Kullanılan değişkenin akım ya da potansiyel kaynaklı olmasına göre elektroliz yöntemi; akım kontrollü ya da potansiyel kontrollü olmak üzere iki gruba ayrılır. Elektroliz tekniğinde oluşturulan ince film kaplamasını direkt olarak etkileyen parametreler; akım yoğunluğu, depozisyon potansiyeli, elektrolit sıcaklığı, elektrolite katılan maddelerin cinsi ve miktarı, çözelti içerisindeki kimyasal katkı maddeleri şeklinde sıralanabilir (Şekil 2.9) [65,66].



Şekil 2.9: Elektrokimyasal düzeneğin şematik gösterimi [66].

2.1.3. Katı fazda büyütme tekniği

2.1.3.1. Mekanik aşındırma tekniği

Mekanik aşındırma, yüksek enerji içeren sistemde toz partiküllerinin birleşme, kırılma ve tekrar birleşme şeklinde gerçekleşen döngüsüne dayanır. Toz haline getirilen herhangi bir malzemede nanometre boyutunda tanecikler elde edildiği gözlemlenmiştir. Ancak, toz haline getirmek için uygulanan öğütme prosedürü malzemede safsızlığa sebep olduğu, bu sebeple boyut dağılımının ve yüzey özelliklerinin kontrolünün mümkün olmadığı gibi gerekliler sebebi ile tercih edilmemesi mümkündür [67].

2.1.3.2. Devitrifikasyon

Hızlı katılaştırma metodu olarak bilinmektedir. Çekirdeklenme oranını artırarak ve büyüme oranını azaltarak nanoyapılı malzeme sentezlenmesini sağlar.

2.2. Amin gruplarınca zengin ince film çalışmaları

Günümüzde, yüzey zenginleştirilmesi sağlanmak adına belirli kimyasal gruplar kullanılarak fonksiyonelleştirme çalışmaları sıklıkla gündeme gelmektedir. Fonksiyonel hale getirilen bu yüzeyler biyomedikal uygulamalarda öncelikli kullanım tercihidir. Fonksiyonel gruplar yardımı ile belirli moleküllere bağlanma eğilimi gösteren çapraz bağ ajanlarının kullanımı da mümkündür. Yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların artırılmak istenirken, yüzeyde mümkün olan en yüksek konsantrasyonu oluşturmanın her koşulda gerekli olmadığı gözden kaçırılmamalıdır. Yüzey hangi amaçla kullanılacak olursa olsun, yüzeydeki fonksiyonel grupların kontrol edilmesi için güvenilir bir yöntem kullanmak önemlidir. Bu yöntemlerden biri plazma Polimerizasyon (PlzP) yöntemidir. Reaktör içerisine monomer beslemesi gerçekleştirildikten sonra, yörüngelerinden ayrılan elektronlar sisteme verilen enerji sebebi ile oldukça yüksek sayıda aktif gruplar oluşmasını sağlarlar. Bu durumun ötesinde, serbest radikal grupları ve pozitif yüklü iyonlar önem arz eden bir başka parametredir. Bu yöntem ile düşük enerji değerlerinde homojen ince film kaplaması oluşturmak mümkündür [68].

Amin gruplarınca zengin ince film kaplamalarında kullanılan tekniklerden bir diğeri de Vakum- Ultraviyole foto-polimerizasyon tekniğidir. Canlı hücre çalışmalarında, sahip olduğu negatif yükün avantaj oluşturduğu amin gruplarınca zengin ince film çalışmalarında, filmin farklı fazda ki ortam koşullarında sergilediği karakter dezavantaj oluşturmuştur. Yüzeydeki amin grup konsantrasyonunu artırmak adına farklı kimyasallar kullanılmış ve bu durumun ince film karakteristiğine etkisi araştırılmıştır [69].

Yapılan başka bir çalışmada ki yaklaşım ise; nanoparçacıklardan oluşturulan yüzeyde aktif gruplar oluşturmak adına amin gruplarından elde edilen çok katmanlı yapılar analiz edilmiştir. Altın nanoparçacıklarla yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen

yüzeylerde, biyouyumluluğu artırmak adına etilendiamin (EDA) kullanılmıştır. Yukarıda bahsi geçtiği üzere farklı ortam koşullarında sergilenen karakteristik sebebiyle amin gruplarınca zengin katmanların verimi soru işaretleri oluşmasına sebep olmuştur [70].

Literatürde yerini alan başka bir yaklaşım ise; etilen(C_2H_4) grubu kullanılarak birincil amin grupları ile oluşturulan karışımın plazma polimerizasyon tekniği ile ince film haline getirildiği çalışmadır. Düşük basınç- radyo frekans (RF/DB) tipi plazma cihazının kullanıldığı bu çalışma da üretilen filmlerin kararlılığı üzerine analizler gerçekleştirilmiştir. Karbon grubu içeren etilen kullanılması ise amin gruplarınca zengin ince film kaplamasının, karbon grubu içermeyen kaplamaya göre daha yüksek oranda kararlılık gösterdiğini ortaya koymuştur. Ancak ince film kaplamasının farklı ortamlarda sergilediği karakteristik, oluşturulan film kararlılığının geliştirilmesi gerektiğinin düşünülmesine sebep olmuştur [71].

2.2.1. Plazma polimerizasyon tekniği

Genel anlamda plazma maddenin dördüncü hali olarak tanımlanır. Uygulanan sıcaklık yükseldiği müddetçe, moleküllerin sahip oldukları enerji miktarları artacak ve sırasıyla katı, sıvı, gaz ve plazma şeklinde faz değişimleri gözlemlenecektir. Dördüncü fazın ardından, enerji miktarının artmaya devam etmesi durumunda gaz fazındaki moleküller serbestçe hareket eden yüklü parçacıklar haline geçeceklerdir (örn; elektronlar ya da pozitif yüklü iyonlar). Bu hal, plazma fazı olarak tanımlanmaktadır. Kısaca, plazma elektriksel anlamda iletken olmakla birlikte, yapılarında bulunan serbest yüklü karakterler sebebiyle metallere göre daha iletken bir yapıya sahiptirler. Özetle plazma, maddenin en enerjetik halidir. Plazma kendiğinden oluşabildiği gibi üretimi de mümkündür.

2.2.1.1. Plazmanın yapısı

Plazma maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarından oldukça farklı karakteristik sergilemesinden dolayı maddenin dördüncü hali olarak tanımlanmaktadır (Akman,

1993; Li et al., 1997). Genel anlamda plazma, manyetik alan etkisi ya da yükzek sıcaklıkta kuvvetli elektrik alan etkisi ile oluşabileceği gibi kuvvetli bir elektriksel boşalım sebebiyle de oluşabilir. Plazma fazında enerji kazanan serbest haldeki elektronlar, ortamdaki moleküllerle ya da diğer atomlarla çarpışmaları sonucu enerji transferi gerçekleştirirler. Bu transfer sonucu reaksiyona giren parçacıklar, ortamda yeni moleküller, radikaller, atomlar, iyonlar vb yapılarının oluşmasına sebep olurlar (Akman, 1993; Li et al., 1997; Tusek et al., 2001). Plazma, gaz sıcaklığına bağlı olarak sıcak ve soğuk olmak üzere iki farklı başlık altında incelenebilir (Li et al., 1997; Tusek et al., 2001).

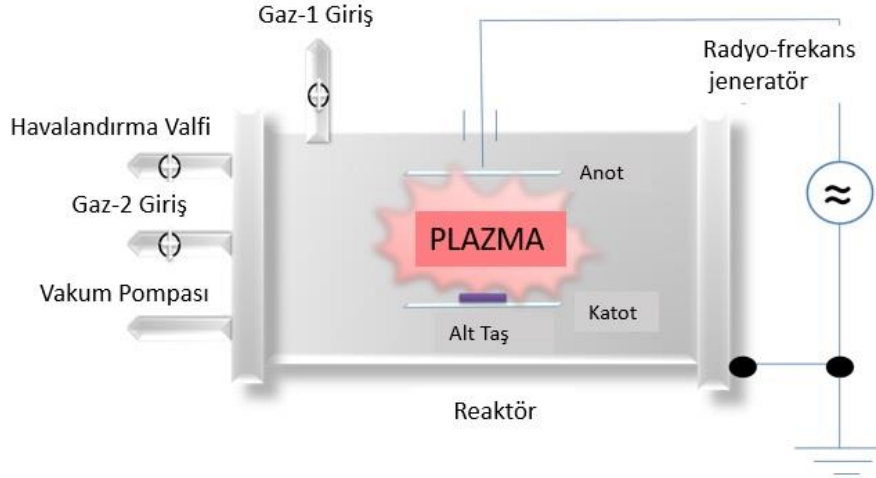
Yüksek sıcaklık plazması; 10^6 K'dan yüksek olan gaz sıcaklığı durumudur. Örnek olarak; füzyon reaksiyonları ve nükleer patlamalar verilebilir.

Düşük sıcaklık plazmasında ise durum 10^6 K'dan düşük sıcaklıktan ibarettir. Bu başlıkta iki grup altında incelenebilir. Öncelikle sıcak plazma; 1000 K değerinden fazla gaz sıcaklığı için geçerlidir. Yüksek güç boşalımları, lamba ışıması ve elektrik arkı gibi örnekler verilebilir. Soğuk plazma da ise 1000 K değerinden düşük gaz sıcaklığı söz konusudur. Düşük basınçta gerçekleştiği müddetçe yük boşalım plazmaları örnek gösterilebilir.

Plazma işlemine maruz kalan materyel yüzeyinde birikme (deposition) ya da kopma (etching) gerçekleşebilir. Bu iki ihtimal arasından herhangi birinin ön plana çıkması için plazma parametrelerinin optimizasyonu yeterlidir. Kontrollü kaplamayı mümkün kılan bu optimizasyon ile, kaplama kalınlığının kontrolü ve kaplamanın homojenitesini sağlamak mümkün olmaktadır (Yasuda,1984; Flosch et al., 1992).

2.2.1.2. Plazma polimerizasyonunu etkileyen parametreler

Plazma polimerizasyonun etkileyen parametrelerin başında elbette sıcaklık gelmektedir. Sonrasında ise kullanılan cihazın reaktör geometrisi, uygulanan boşalım gücü, uygulama süresi, monomerin yapısı ve akış hızı, kullanılan jeneratörün frekans aralığı şeklinde özetlenebilir.



Şekil 2.10: Düşük basınç RF plazma sisteminin şematik gösterimi.

Reaktör geometrisi yapılan kaplamanın direkt olarak homojenitesini etkilerken, uygulanan boşalım gücünün artması durumunda kullanılan monomerin birikme miktarı artacaktır. Boşalım gücü aynı zamanda monomerin yapısında ki bağların kırılmasını sağlayacak yani serbest hale geçen açık uçlu gruplar oluşacaktır. Bu grupların reaktöre yerleştirilen alt taşta kaplama oluşturması da yeni bir yüzey elde edilmesini sağlayacaktır.

Uygulama süresi plazma polimerizasyonu sırasında yatışkın duruma ulaşılmasını sağladıktan sonra amacına ulaşmış olur. Yatışkın durumun sağlanmasının ardından plazma işleminin devam etmesi yapılan kaplamanın kalınlığının artmasına sebep olur.

Kullanılan monomer yapısı ise, düz zincirli, halkalı yapısı, moleküler ağırlığı ve bağ enerjisi vb parametreler ile farklılıklar oluşturacaktır. Bağ yapısı monomerin bağlarının kırılma ihtimali, kırılma önceliği ve oluşacak olan yeni açık uçlu bağlar şeklinde yorumlanacaktır. Akış hızı ise plazma polimerizasyon yapılan reaktör ortamında bulunan monomer miktarını belirlemektedir.

2.2.1.3. Plazma polimerizasyon tekniğinin avantajları

Plazma polimerizasyon tekniği kaplama kalınlığının kontrolünü ve homojen dağılımını sağladığından günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Plazma

polimerizasyonu sonucu oluşturulan ince filmler fiziksel, kimyasal, elektriksel ya da biyolojik alanlarda materyaller üretilmesine olanak tanıdığından özellikle biyoteknoloji alanında uygulamaları bulunmaktadır [72-79]. Özellikle, plazma modifikasyonu ile oluşturulmak istenen ince film kaplamanın, seçilen kimyasal doğrultusunda direkt olarak performansının ve fonksiyonel yapısının şekillendirilebilir olması dikkat çekmektedir [80]. Özetle plazma polimerizasyonu, yüzeyde istenen değişikliği az miktarda kimyasal yardımı ile, homojen olarak kaplama yapılmasına olanak sağlayan aynı zamanda yığın yapısına zarar vermeyerek malzemenin özelliğine de zarar vermeyen, atık sorunu olmaksızın kaplama yapabilen çevre dostu bir yöntemdir. Plazma modifikasyonu aşamasında kullanılan gaz veya monomer, yüzeyde oynama yapabilme olanağı sunmaktadır.

2.3. Piezoelektrik kristaller

Piezoelektrik bir kristalin, yüzeyine fiziksel bir kuvvet uygulanması durumunda, yüzeyleri arasında elektriksel potansiyel farkı oluşur. Söz konusu potansiyel farkın, etki eden kuvvet ile doğru orantılı olduğu bu davranışa “piezoelektrik etki” denir.

Piezoelektrik kristallerin çevirici rolünde kullanıldığı sistemler ikiye ayrılmaktadır; birinci sistemde yüzeyde kütle algılanması, ikinci sistemde ise gerinim ölçümü söz konusudur.

Kristallerde vibrasyon gerçekleşmektedir. Vibrasyon; kristal yapının bünyesinde barındırdığı atomların belirli bir zaman diliminde orijinal konumlarından deformasyona uğradıkları konuma geçmeleri, buradan tekrar orijinal konumlara geçmeleri şeklinde bir döngü sergiledikleri davranış şeklidir. Bu döngülerin birim zamanda tekrarlanma sayısı ise kristalin sahip olduğu rezonans frekansı değerini verir. Kristal yapısındaki negatif ve pozitif yüklü iyonların dağılımı vibrasyon sebebiyle değişir, yani polarize olur. Bu durum da salınım frekansı sebebiyle salınan elektrik alan oluştuğu anlamına gelir.

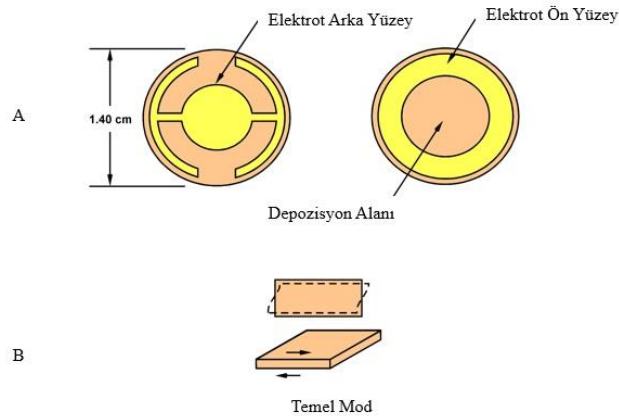
Pratik anlamda en yaygın kullanılan piezoelektrik kristal “kuvars”tır. Üretiminin mevcut olduğu gibi doğal yollarla da elde edilmesi mümkün olan bu madde tamamen okside olmuş bir bileşiktir (silisyum dioksit).

Piezoelektrik kristallerin mikrobalsan sistemi olarak kullanımını ilk kez Lord Rayleigh tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada rezonans durumundaki kristalin kütle değişimine bağlı olarak referans frekansında değişim sergilediği gözlemlenmiştir.1957 yılında ise Saurbey, piezoelektrik kristalin ince film kalınlığını ölçmekte kullanılabileceğini ispatlamıştır. Ampirik bir eşitlik geliştiren Saurbey, kütle değişimi ile frekans kayma miktarı arasındaki bağlantıyı ortaya koymuştur (Guilbault et al., 1988).

Günümüzde yaygın olarak kullanılan piezoelektrik kristal yapıları iki grup halinde kategorize edilmektedir.

2.3.1. Kuartz kristal mikrobalsan (QCM)

Kuartz Kristal Mikrobalsan (QCM) genel anlamda iki tarafında bulunan elektrotların ince bir disk halini alarak AT-kesim sağlayan kuartzlar olarak tanımlanır (Şekil 2.7) [81]. Kuartz kristalin sahip olduğu piezoelektrik özellik ve kristal yapısı gereği, elektrotlar arasına voltaj uygulanması durumunda kristalde kesme gerilimi oluşmaktadır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11: Kuartz kristal mikrobalsan (QCM).

Rezonans frekansındaki değişim ağırlık birikimine bağlı olarak değişmektedir. QCM tipik olarak frekans değişimini gözlemlemek amacıyla kullanılan bir araçtır. Sıvı fazda çözelti kullanımına uygun olması sebebi ile farklı fazlarda çalışmalara olanak tanınması bu kristalin sensör olarak tercih edilmesine sebep vermektedir. Sağladığı bu

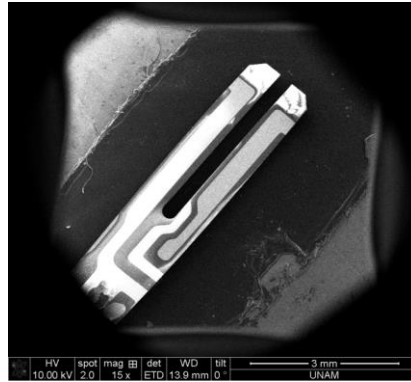
avantaj; sıvı kromatografi tespiti, korozyon gözlemlenmesi ve elektrokimyasal analiz gibi çeşitli tekniklerde kullanılmasına sebep olmaktadır [82].

2.3.2. Kuartz ayar çatalı (QTF)

Sahip olduğu yüksek stabilite, hassasiyet ve düşük güç tüketimi gibi özellikleri sebebiyle Kuartz Ayar Çatalı (QTF), frekans ölçümleri için yaygın olarak kullanılan bir bileşen haline gelmiştir. QTF'in genel yapısı, iki çatalın ilerleyen bir hatta bir araya gelerek tek bir yapı sergileyen ve bu sebeple rezonatör görevi gören bir materyal olarak açıklanabilir (Şekil 2.12, 2.13) [83].



Şekil 2.12: Kuartz ayar çatalı(QTF).



Şekil 2.13: Kuartz ayar çatalı SEM görüntüsü.

QCM ile aynı prensipte çalışan Kuartz ayar çatalının (QTF), yüksek frekans kararlılığı, keskin frekans tepkisi, yüksek hassasiyeti, ölçümlerdeki tekraredilebilirliği, kütle algılama için uygunluğu ve düşük maliyetiyle QCM dahil birçok yöntem ve cihaza kıyasla çok daha uygundur [84-87].

Literatürde QTF in biyosensör olarak kullanımı ile ilgili oldukça az çalışma bulunmaktadır. QTF in biyosensör olarak kullanımı ilk Su ve arkadaşlarının anti-IgG

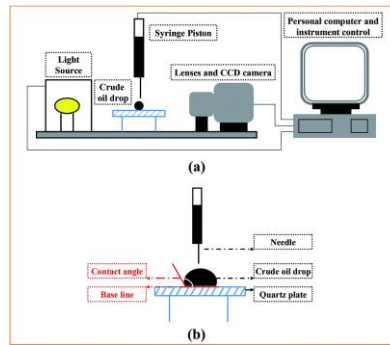
ile dekore edilmiş QTF'lerin IgG karşı cevabı çalışılarak denenmiştir [84]. Daha sonra Vlassov ve arkadaşları tarafından, QTF çatallarının çalışılmıştır [87].

2.4. Yüzey analiz teknikleri

Her bir plazma uygulamasında amaç, isteğe bağlı yüzey modifikasyonunu sağlamaktır. Plazma polimerizasyon işleminin ardından oluşturulan kaplamaların gerek fiziksel gerekse kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan kaplamanın istenen şekilde fonksiyonelleştirilmesi ve immünoensör eldesi için fiziksel ve kimyasal analiz büyük önem arz etmektedir. Sıralanan sebeplerden ötürü kullanılan analiz teknikleri; Temas Açısı Ölçümü (Contact Angle), Direnç Ölçümü, Frekans Ölçümü, XPS, FTIR-ATR, SEM ve Elektron Mikroskobu şeklindedir.

2.4.1. Temas açısı ölçümü

Temas açısı ölçümü, kullanımının kolay olması ve eş zamanlı sonuç alınmasına olanak sağlaması sebebiyle popüler bir ölçüm tekniğidir. Çalışma şekli oluşturulan yüzeye saf su damlatılması ile yüzeyin hidrofilik ya da hidrofobik karakteristik göstermesine olanak tanınmasıdır. Yüzeye farklı kimyasalların damlatılması ile yüzey enerjisinin hesaplanmasına da olanak tanımaktadır (Şekil 2.14).

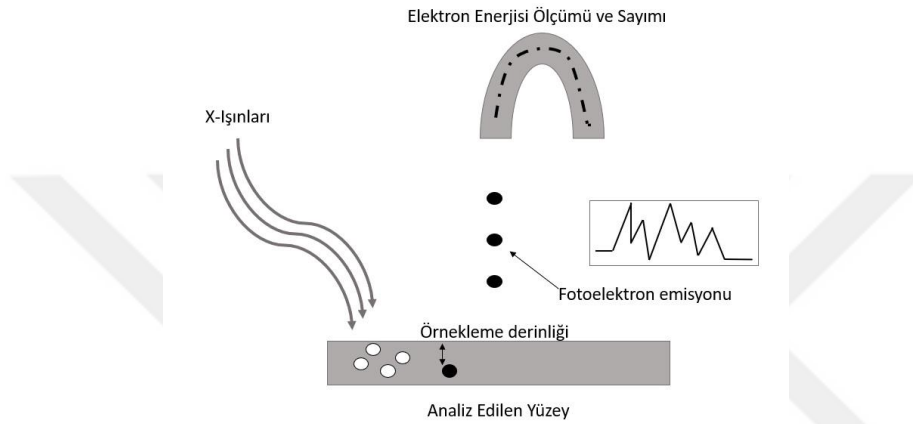


Şekil 2.14: Temas açısı ölçüm düzeneği şematik gösterim [33].

2.4.2. X-Işınları fotoelektron spektroskopisi

Elektron spektroskopisinin temelinde; atom ya da moleküllerin x-ışını bombardımanı sırasında, molekülden ya da atomdan fırlatılan elektronun kinetik enerjisinin

ölçümü yatmaktadır. Olay sırasında oluşan iyon, fırlatılan elektronların, atomun iç kabuklarının herhangi birinden çıkması sebebiyle, uyarılmış iyon olarak adlandırılmaktadır. X-ışınlarına dayalı bu yöntem, x-ışınlarını fotoelektron spektroskopisi (XPS) olarak adlandırılmaktadır. Atomdan fırlatılan elektrona ait kinetik enerji, örneğe gönderilen x-ışını enerjisine ve elektronun örnek maddeye bağlanma enerjisine bağlı olarak değişmektedir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15: X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi şematik gösterim.

Bu ölçüm yöntemi genellikle katı yüzeylerin analizinde kullanılır. Örnek maddenin elektronlar ile bombardımanı sonucu elde edilen pozitif yüklü iyonlar, yüzeyde pozitif yük birikimine sebep olur. Bu durum ise fırlatılan elektronların kinetik enerjilerini azaltabilir ya da elektronların fırlatılmasını engelleyebilir. XPS yönteminde, kimyasal kayma değerleri ve bağlanma enerji değerleri ölçülür.

2.4.3. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR-ATR)

Düşük enerjili İnfrared bölgesindeki ışınların kullanıldığı absorpsiyon spektroskopisine; İnfrared Absorpsiyon Spektroskopisi denir. Gerekli şartlara sahip moleküller IR ışını absorblayarak molekül içi titreşim enerji düzeyleri arasında geçişlere sebep olur.

Dalga boylarının monokromatörler yardımıyla seçilerek ölçümün yapıldığı bu sistemlerde herhangi bir andaki yalnızca seçilen dalga boyuna ait spektroskopik bilgi toplanır. Ancak bazı yöntemlerde monokromatör bulunmamaktadır. Bu şekilde ölçüm gerçekleştiren sistemlerde spektrum frekans ölçeğinde değil zaman ölçeğinde

elde edilir. Bilgisayar aracılığıyla ters fourier dönüşümü alınan veriler, frekans ölçekli bilgilere dönüştürülür. Bu uygulamaya ise Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR) denilmektedir [88,89].

FTIR-ATR (Attenuated Total Reflectance), FTIR'a bağlanan küçük bir modül şeklindedir ve malzeme hazırlama sürecini oldukça kısıtlayan bir metottur. Işın yoğun ortamdan daha az yoğunluktaki ortama geçiş yaptığında yansıma meydana gelir. Yansıyan ışın mikron skalasında malzeme içerisine penetre olur. Penetre olan bu dalgaya "sönen dalga" şeklinde adlandırılır. Daha az yoğun olan ortamda soğurulan bu sönen dalga, zayıflamaya sebep olur ve zayıflayan dalganın tam yansıması olarak adlandırılır (ATR).

2.4.4. Taramalı elektron mikroskopi (SEM)

Yüzey özelliklerinin daha iyi anlaşılmasını amacıyla topografik ve morfolojik bilgi veren yüzey analiz yöntemidir. Bu teknik görüntüyü ışık dalgaları kullanmak yerine elektron kullanarak büyütür. Bu yöntemin sağladığı en büyük avantaj ışık mikroskopuna kıyasla oldukça büyük ölçeklerde, ayrıntılı görüntü sağlamasıdır. Görüntünün siyah beyaz olma sebebi de ışık dalgasının olmamasıdır. Örneğin iletken olması ölçümün gerçekleştirilmesi için elzemdir. Analizi yapılacak yüzey yalıtkan ise, ölçüm öncesi çeşitli yöntemlerle yüzeye altın püskürtülmesi ve iletken bir film oluşturulması uygulanan standart prosedürdür.



3. MATERYAL ve METOT

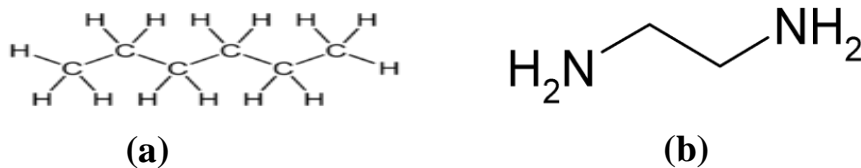
Amin gruplarınca zengin ince film tabakalarının kararlılığını artırma amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada, izlenen yol aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir.

- Öncelikle amin bakımından zengin etilendiamin (EDA) monomeri, plazma polimerizasyon yöntemi ile QTF çatallarının foksiyonelleştirilmesi için prekürsör olarak seçilmiştir.
- Etilendiamin ince filminin sergilediği düşük kararlılık probleminin çözümü için ön-kaplama olarak n-Hekzan (HEX) kullanılmıştır.
- İki monomer için farklı boşalım gücü ve boşalım süresi parametreleri çalışılarak optimizasyon yapılmıştır.
- Modifikasyonu gerçekleştirilen QTF ve cam yüzeyler fiziksel ve kimyasal karakterizasyona tabi tutulmuş ve elde edilen veriler ışığında beklenen performansı gösteren örneklerin tespiti sağlanmıştır.

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal malzemeler

Bu çalışmada plazma polimerizasyon aşamasında kullanılan n-(hekzan) Merck (Almanya) (Şekil 3.1a), etilendiamin ($M_w = 57,09 \text{ g mol}^{-1}$) Sigma-Aldrich (ABD) firmasından temin edilmiştir (Şekil 3.1b). Kimyasal aktivasyon aşamasında kullanılan gluteraldehit ($M_w = 100,12 \text{ g mol}^{-1}$) AppliChem (Almanya), fosfat tampon çözeltisi ise Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından alınmıştır. Tez çalışmasında kullanılan bütün kimyasallar analitik standartlardır.



Şekil 3.1: (a) n-Hekzan moleküler formülü, (b) Etilendiamin moleküler formülü.

Alttaş olarak çalışma boyunca cam yüzey (lam) ve kuvars ayar çatalı (QTF) kullanılmıştır. 32.768 kHz rezonans frekansına sahip olan QTF'ler Shoulder Crystal (Çin) den temin edilmiştir. 2 mm kalınlığındaki lamlar Interlab (Türkiye) dan satın alınmıştır.

Plazma polimerizasyon işlemi RF/DB (13.56 MHz) (150 mm çaplı, 320 mm uzunluğa sahip) kullanılarak (Pico model, Diener gmbH, Almanya) gerçekleştirilmiştir.

3.1.2. Piezoelektrik kuartz kristal malzemeler

Ticari olarak temin edilen Kuartz ayar çatalları, bir vakum başlığına sahip yapıdadır. Bu yapısı ile, 8 mm yüksekliğinde 3 mm çapında, iki uçlu bir elektronik bileşeni tutan metal bir silindir gibi görünmektedir. Ayar çatalı bu silindirin içinde korunaklı olarak üretilmektedir. Bu nedenle, laboratuvarımızdaki modifikasyon işlemlerine başlama öncesinde QTFler, silindir korumanın alt kısmından mekanik bir kesme işlemi ile ayrılmaktadır.

QTF yapının çatal kısımlarında gümüş elektrotlar bulunmaktadır. Bu elektrotlarda, zıt kutupların elektrotları çatalların komşu kenarlarına yerleştirilmiştir. Bu elektrotların uyarımı sonrası çatal düzleminde vibrasyon oluşmaktadır. Çatallardaki kristalin bu yönelimi ve elektrotların konumu yani geometrisi ile QTF 32,768 kHz lik rezonans frekansı üretecek şekilde oluşturulmaktadır.

3.2. Metot

3.2.1. Plazma polimerizasyon yöntemi ile ince filmlerin eldesi

Plazma modifikasyonu yapılmadan önce olası kirliliklerin önüne geçmek amacıyla 100 Watt boşalım gücü ve 30 dakika maruz kalma süresinde oksijen plazması (yüzey aşındırma) uygulanmıştır. Bunun yanısıra her monomer (hekzan-etilendiamin değişimi) değişiminden önce yine bu temizleme işlemi uygulanmıştır.

Aşındırma işlemi sonrası alttaş (cam yüzey ve/veya QTF) elektrotların arasına yerleştirilmiş ve vakum pompası çalıştırılarak içerideki basınç düşürülmüştür.

Sonrasında reaktör içerisine 15 dakika boyunca monomer beslemesi yapılarak reaktör içi yıkanmıştır. Daha sonra basınç 0,15 mbar basınca düşürülmüştür. İstenilen basınca inildikten sonra farklı güç ve maruz kalma sürelerinde (25-100W güç- 1-10dk maruz kalma süresi) boşalım uygulanmıştır. Daha sonra yüzey vakum altında tutularak enerjetik radikaller sönmüştür. Son olarak, 15 dakika boyunca reaktöre argon beslenerek yıkama yapılmıştır. Hem n-hekzan hem etilendiamin monomerleri için yukarıda belirtilen işlem sırası izlenmiştir.

Bu çalışmada hidrokarbon grubunun (HEX) tercih sebepleri; yüksek çapraz bağlanma, yüksek termal ve kimyasal stabiliteleri iken amince zengin grup (EDA) tercihi ise biyoteknoloji alanında sıklıkla kullanılmakta olmasıdır. PlzP işlemleri n-hekzan (hidrokarbon grup) ve etilendiamin (amin grup) monomerleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Etilendiamin kaplamalar, n-hekzan ön kaplamalı ve n-hekzan ön kaplamasız olmak üzere iki farklı grup şeklinde oluşturulmuşlardır.

3.2.2. Yüzey karakterizasyonu

Plazma Polimerizasyon tekniği ile üretilen tüm ince film yüzeyleri farklı tekniklerle amaçlanan hedef doğrultusunda karakterize edilmiş ve herbir yüzeye ait sonuçlar aşağıda sunulmuştur. Bu karakterizasyon; yüzey direncinin ölçülmesi, yüzeydeki kimyasal ya da fiziksel yapının incelenmesi ve yüzey enerjisinin analizi şeklinde kategorize edilmiştir. QTF ve cam yüzey olmak üzere iki farklı alttaş kullanılan bu çalışmada; direnç ölçümü ve ince film yüzeyinin sıvı ortamdaki davranışları QTF alttaşı üzerinde incelenmiştir. FTIR-ATR, XPS, Temas açısı ve ince filmlerin hava ortamında sergiledikleri yıpranma hızları ise cam yüzeyler üzerinde incelenmiştir.

3.2.2.1. Direnç ölçümleri

Plazma; maddenin en enerjik hali olarak tanımlanmaktadır. Maddenin katı, sıvı ve gaz fazından sonra enerji artırımının devam etmesi halinde elektronlar yörüngelerinden çıkarak pozitif ve negatif yüklü serbest elektronlar haline gelmektedirler. Bu nedenle plazma polimerizasyon işlemi gerçekleştirilen malzemenin iletkenliğinin artması beklenmektedir. QTF alttaşları herhangi bir

modifikasyon olmaksızın 0.01 M Ω değerinde sonuç vermektedir. Teorik olarak iletkenliğin artması beklendiğinden, bu bilginin doğruluğunu sağlamak adına modifikasyon işlemi sonrası direnç ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Plazma polimerizasyonu tekniğiyle gerçekleştirilen n-hekzan, n-hekzan ön kaplamalı ve ön kaplamasız etilendiamin ince filmleri ile kaplanan QTF örneklerinin direnç ölçüm ön çalışmaları řu şekilde açıklanabilir; QTF'lerin yüzeyi önce saf su ardından etanol içerisinde temizlenerek kuruması beklenmiştir. Daha sonra belirlenen koşullarda kaplamalar yapılarak direnç ölçümleri alınmıştır.

Modifiye edilen QTF'lerin sıvı ortamdaki iletkenliklerini test etmek için 5% (w/v) NaCl çözeltilisi içerisindeki dirençleri ölçülmüştür [18]. Bu ölçüm her bir örnek için üç kez tekrarlanmış, ortalamaları alınarak standart sapma değerleri de hesaplanmıştır.

3.2.2.2. Temas açısı ölçümleri

Plazma modifikasyonu uygulanmış olan cam ve QTF örnekler için plazma parametreleri 25-100 Watt aralığında güç ve 1-10 dakika aralığında uygulama süreleri olarak optimize edilmiştir. İnce film tabakalarının hava ve sıvı ortamlardaki davranışlarını zamana karşı incelemek adına, cam yüzeyler temas açısı ölçümleri için, QTF'ler ise hava ve sıvı ortamlarda frekans ve direnç ölçümleri için seçilmişlerdir.

Öncelikle, hava ortamındaki stabilizasyon değerleri cam yüzeylere temas açısı tekniği uygulanarak elde edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda, modifiye edilmeyen cam yüzeyler, tek basamaklı EDA kaplamasına sahip cam yüzeyler, yalnızca hekzan kaplamasına sahip cam yüzeyler ve son olarak hekzan ön kaplamasına sahip ve devamında EDA kaplamasına maruz bırakılan cam yüzeyler hazırlanmıştır. Modifiye edilen filmleri incelemek adına kullanılan temas açısı tekniğinde, cam yüzey üzerine yaklaşık 12 μ l hacimli su damlaları bırakılmıştır. Statik temas açısı ölçümleri her bir grup için 10 kez tekrarlanmış, ölçümlerin ortalaması alınmış ve her bir örnek grup için standart sapma miktarları hesaplanmıştır.

3.2.2.3. FTIR-ATR ölçümleri

PlzP yöntemi farklı boşalım gücü (25,50,75 ve 100 Watt) ve farklı boşalım süreleri (1,5,10 dakika) belirlenerek gerçekleştirilmiştir. Her bir parametre için plazma sistemi içerisine cam yüzeyler ve QTF örnekler yerleştirilmiştir. Oluşturulan her bir ince film 24 saat içerisinde FTIR-ATR ölçümü için kullanılmıştır.

3.2.2.4. XPS ölçümleri

Temas açısı, stabilite ve ATR-FTIR sonuçlarına göre seçilen en iyi ince filmlerin XPS ölçümleri alınmıştır. Her bir parameter için 1x1 cm²'lik cam yüzeyler oluşturulmuştur. XPS tekniği ile ince film yüzeyinde bulunan C ve N atomlarının muhtemel bağ yapılarının incelenmesi ve böylelikle yüzeyde PlzP yöntemi ile oluşturulan her bir grubun saptanması amaçlanmıştır.

3.2.3. Yüzeylerin yıpranma hızını belirlemeye yönelik çalışmalar

Plazma polimerizasyon tekniği ile üretilen ince film yüzeylerin zamana karşı sergiledikleri davranışlar atmosfer ve sıvı olmak üzere iki farklı ortamda incelenmiştir. Bu analizler cam yüzey üzerine kaplanan ince filmler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Söz konusu kaplamalar, daha önceki analizler için hazırlandıkları üzere burada da üç farklı grup olarak gerçekleştirilmiştir. N-hekzan kaplamalı ince film, n-hekzan ön kaplamalı ve n-hekzan ön kaplamasız olmak üzere iki farklı grupta üretilen Etilendiamin ince filmleri şeklinde üretim söz konusudur.

3.2.3.1. Gaz ortam (hava)

Plazma polimerizasyonu, yığın yapıyı etkilemeden nano ölçekte ince bir film kaplamamıza olanak sağlasada, fonksiyoneller hale getirilmiş yüzeyin atmosferle etkileşimi sonucu birçok değişim oluşabilmektedir. Üretilen filmlerdeki zincir segmentlerin arayüz kuvvetleri tarafından yönlendirilen hareketlilik ince filmin dinamikliğine neden olmaktadır.

İnce filmler atmosfere çıkarıldıktan sonra termodinamik yasalara göre enerjik olarak olumsuz fonksiyonel gruplar ya polimere gömülür ya da polimer zincirlerinin dönme ve translasyonel hareketi yoluyla termodinamik olarak tercih edilen gruplar yüzeye çıkacak şekilde yeni bir düzenleme gerçekleşmektedir. Fakat yüksek çapraz bağlanmanın söz konusu olduğu durumlarda bu davranışın görülme olasılığı da düşmektedir. Plazma polimerizasyon yöntemiyle elde edilen ince filmlerin yüksek derece çapraz bağlı olduğu bilinen bir gerçektir. Bu sebeple, elde edilen ince filmlerin stabil olması beklenmektedir.

Temas açısı ölçümleri ince filmlerin atmosferle etkileşimi sonucu oluşan değişimlerin takip edilebilmesini sağlayacak en iyi analiz yöntemlerindedir. Birçok analiz yöntemi için kalın filmlere ihtiyaç varken temas açısı ölçümü için en üst kaplamadaki değişimi algılamamız mümkündür.

Bunun yanısıra, bu teknik kullanılarak her bir ince filmin oluşturulduğu gün itibariyle 1., 7., 15. ve 30. gün olmak üzere ölçüme tabi tutulmuşlardır. Böylece ince film yüzeylerinde bulunan hidrokarbon gruplarının zaman içerisinde değişen karakteristikleri incelenmiştir. Ölçüm sonunda sergilediği stabil yapı ve yüzeye hedeflenen grupların tutunumunun sağlanması gerekçeleri ile en iyi örnek seçimi gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.2. Sıvı ortam (su)

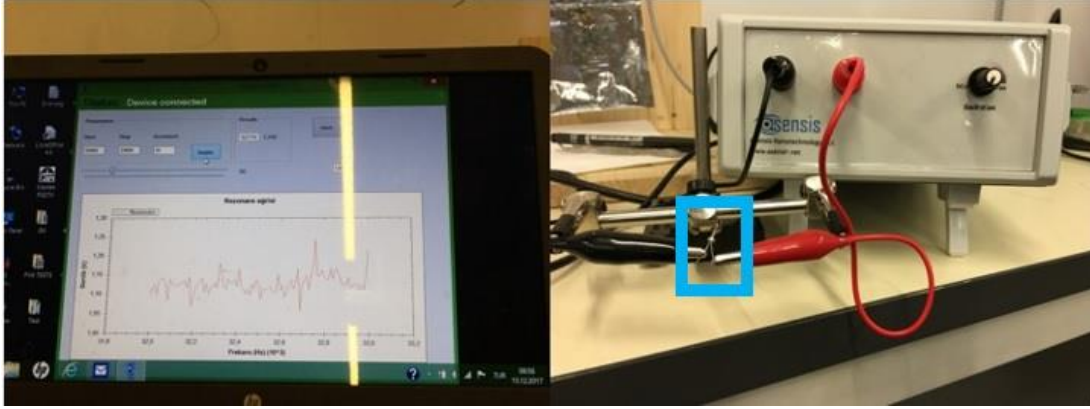
Sıvı ortamda stabilite ancak film ile alt taş arasında güçlü bir bağ sağlanması durumunda mümkün olabileceğinden, özellikle biyoteknoloji alanında kullanılacak uygulamalar için sıvı ortam içerisindeki davranışların incelenmesi önem taşımaktadır.

Bu çalışmada sıvı ortamdaki stabilite çalışmalarının zamana bağlı değişimleri oldukça yüksek hassasiyete ($\mu\text{g/mL}$) sahip olan QTF dönüştürücüsünün alt taş olarak kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Kuvars kristal mikroterazi (QCM) ile aynı çalışma mantığına sahip olan QTF, üzerine yüklenen kütle artışı durumunda ölçülecek frekans değeri düşüşünün aynı şekilde zamana karşı oluşacak olan degradasyon durumunda da yaşanacağı şeklinde özetlenebilir. Ticari olarak elde edilen bütün QTF örnekleri 32.7684 kHz rezonans frekans değeri gösterecek şekilde

kalibre edilmiş ve sonrasında vakumlanmıştır. Vakumdan çıkarma işlemi sonrasında, havaya maruz kalması durumunda elde edilen rezonans frekans değerlerinde yaklaşık olarak 10.29 ± 2.52 Hz değişim gözlenmiştir ($n=50$). Bütün stabilite ölçümlerinde, frekans değerinde 10 Hz'lik değişimin anlamlı bir değişim olmadığı varsayılmış, sıvı ortamdaki stabilite ölçüm sonuçları bu varsayıma göre yorumlanmıştır.

Bu çalışmada, frekans değeri ölçümleri, örneklerin 1 dakikalık tamponlanmış fosfat çözeltisine (PBS) daldırılmadan önce (baz frekans değeri) ve daldırıldıktan sonra gerçekleştirilmiştir. Tampon çözelti ile QTF örneği arasında herhangi bir etkileşim olmadığı, uygulama sonrasında frekans değişiminin 12.64 ± 0.66 Hz aralığında -ki bu aralık standart hata aralığındadır- olmasının gösterilmesi ile ispatlanmıştır. Plazma polimerizasyonunun ardından frekans değişimleri ölçülmüş ve sonrasında tampon çözelti yardımıyla sıvı ortamındaki değişimleri de ölçülerek örneklerin davranışları incelenmiştir.

Hava ortamındaki stabilite ölçümlerinin yanı sıra, tamponlanmış fosfat çözeltisi (Ph:7.4) kullanılarak sıvı ortamdaki stabilite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sıvı ortamda, ince filmler yalnızca yüzeylerindeki fonksiyonel grupların polar bir ortamda yeniden düzenlenmesi sebebi ile değil ayrıca alt tabaka ile ince film arasında, yüzeyde ki zayıf bağlı moleküllerin sebep olabileceği bağlar sebebiyle de etkileşimler söz konusu olacaktır. Temas açısı ölçümleri zamana karşı ince film yüzeylerin farklılaşmasında ya da bu yüzeylerde bulunan bağımsız moleküllerin sıvı ortamındaki değişimlerin tespitinde yetersiz olduğundan, QTF örnekleri sıvı ortamdaki stabilite testleri için kullanılmıştır. QTF alt taşının kütle hassas doğasından faydalanarak sıvı ortamdaki muhtemel kütle kayıpları frekans değişimi yardımı ile elde edilmiştir. Bütün kaplama koşulları için kütle kaybına bağlı frekans ölçümleri sırası ile gerçekleştirilmiştir. QTF örnekler öncelikle 1-60 dakika aralığında frekans ölçümleri yapılmıştır. Bu basamağı 1 dakikalık tamponlanmış fosfat solüsyonuna maruz bırakılmaları izlemiştir. Sonrasında ise yeniden 1-60 dakika aralığında frekans ölçümleri yapılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Frekans ölçüm düzeneği.



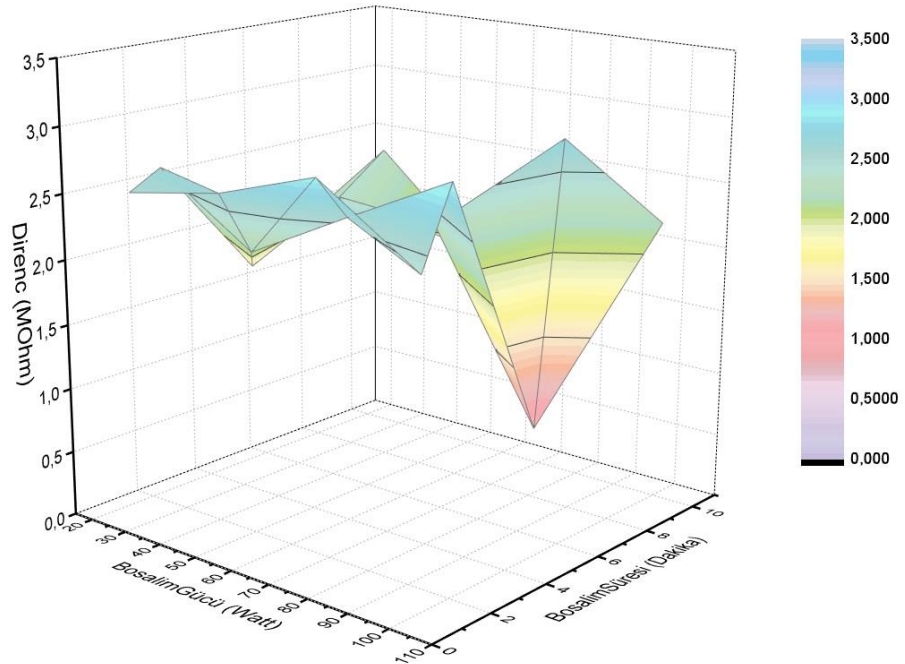
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. PlzP (n-Hekzan) ince film kaplı yüzeylerin karakterizasyon sonuçları

4.1.1. Direnç ölçüm sonuçları

Öncesinde değinildiği üzere modifiye edilmeyen QTF direnç ölçüm değerinin 0.01 M Ω olduğunu biliyoruz. Plazma modifikasyonu sonrasında her bir parametre için farklı direnç değerleri elde edilmesine rağmen en düşük direnç değeri 1,2 M Ω şeklinde analiz edildiğinden, PlzP tekniğinin alttaşlara ait iletkenlik değerini artırdığı doğrulanmıştır.

Tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi için başvuru düşük basınçlı radyo frekans plazma sistemi ile elde edilen QTF'lerin direnç ölçümleri Şekil 4.1'de gösterilmektedir.

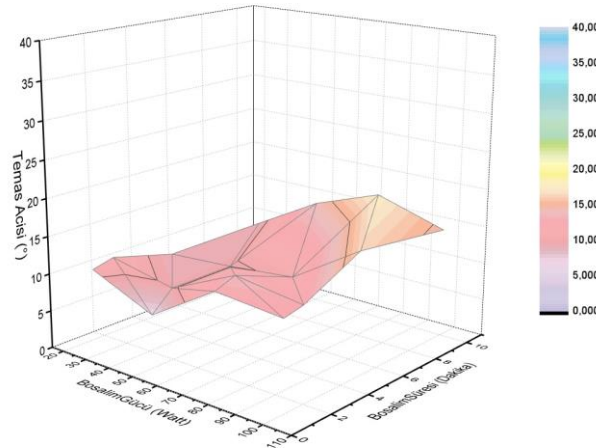


Şekil 4.1: n-Hekzan kaplaması ile elde edilen örneklerin direnç ölçüm sonuçları.

Elde edilen verilere göre en yüksek direnç değerleri 100-Watt boşalım gücü ve 2 dakika boşalım süresinde ve 75-Watt boşalım gücü 1 dakika boşalım süresinde gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra direnç ölçüm sonuçları her bir boşalım gücü için kategorize edilecek olursa 75-Watt boşalım gücü öne çıkmaktadır. 25 ve 50-Watt boşalım gücü örnekleri ise görülen en düşük direnç ölçümlerine sahiptirler.

4.1.2. Temas açısı ölçüm sonuçları

Temas açısı ölçümleri için alttaş olarak lam kullanılmıştır. Kaplanmamış lamların temas açısı $30.00^\circ \pm 5.54^\circ$ ($n = 15$) olarak ölçülmüştür. Plazma polimerizasyonu ile n-Hekzan modifikasyonu sırasında herhangi bir kirlilik olmadığı durumda ilk kırılan bağ C-C bağları olacaktır. Böylelikle, reaktör içi $-CH_3$ veya $-CH$ radikallerini içerecektir. Bu grupların apolar yapısı sebebiyle teoride yüzeyinin hidrofobik olması beklenmektedir. Plazma gücü artırıldıkça C-H bağlarında kırılarak daha farklı radikallerin oluşumu gözlemlenecektir. Fakat Şekil 4.2' de görüldüğü gibi bütün parametrelerde lam yüzeyleri baz ölçümüne göre daha hidrofilikleşmiştir. Deney sırasında havadan gelecek kirliliğin önüne geçilmek için 15 dakika vakumlama ve 15 dakika monomer yıkaması yapılmıştır. Fakat buna rağmen içeride hava kalma olasılığı bulunmaktadır. O-O bağ enerjisi C-C bağ enerjisine kıyasla daha düşüktür. İçeride hava kalma durumunda n-hekzan kaplamasının yanı sıra oksijen ile yüzey aşındırma gerçekleşebilir. Sonuç olarak hidrofilikleşme gözlemlenebilir.



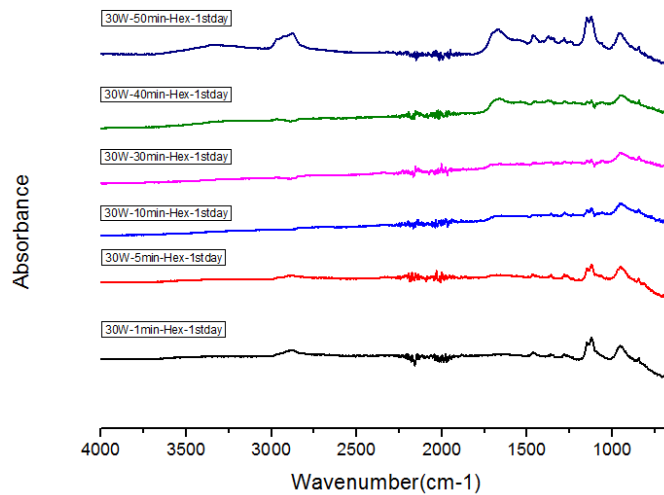
Şekil 4.2: n-Hekzan kaplaması sonrası temas açısı ölçümleri.

Maruz kalma süresini sabit tutup (1 dakika) plazma gücünün etkisine baktığımızda, 25W, lam yüzeyinin temas açısını 10,6°'ye düşürmüştür. Bu düşüş oksijen aşındırmasından veya –CO grubundan kaynaklanabilir. Plazma gücü 50W a çıkarıldığında 7,0°, 75W 12,6° ve 100 W 11,8° olarak ölçülmüştür. Sonuçlarda açıkça görüldüğü üzere güçteki değişimin temas açısında değişime sebep olmadığı açık olarak görülmüştür. Plazmaya maruz kalma süresinin artırmak ise bütün güçlerde anlamlı bir değişime sebep vermemiştir.

4.1.3. FTIR-ATR ölçüm sonuçları

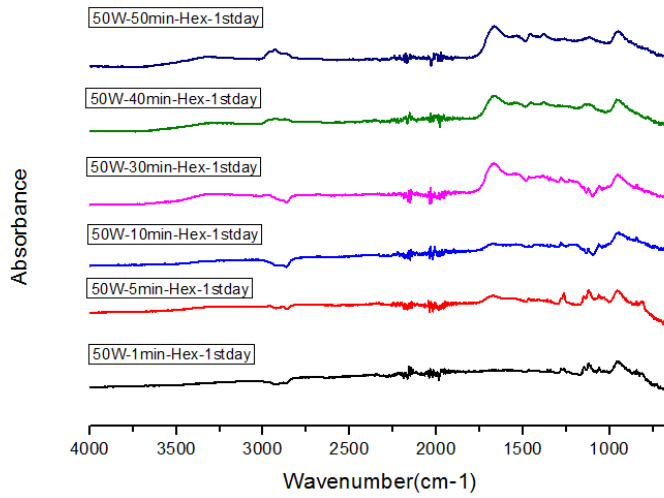
Plazma sonucu elde edilen filmin moleküler yapısı ATR-FTIR ile takip edilmiştir. 30 Watt boşalım gücü uygulanarak elde edilen filmlerde C-H gerilme titreşimi sonucu 2951, 2913 ve 2868 cm^{-1} de, C-H bükülmesi sonucu 1455 cm^{-1} de pikler gözlemlenmiştir. 1662 cm^{-1} de ise C=C gerilme piki görülmektedir.

Bunun yanı sıra, temas açısı ölçümünde bahsedilen oksijen safsızlığı kaynaklı –OH grubu oluşumu 3337 cm^{-1} de, C-O oluşumu ise 1278 cm^{-1} de gözlemlenmektedir. Sürenin artışı ile piklerin şiddetinde artış gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, uygulama süresinin artışı ile kaplama kalınlığının da artmasıdır [Şekil 4.3].

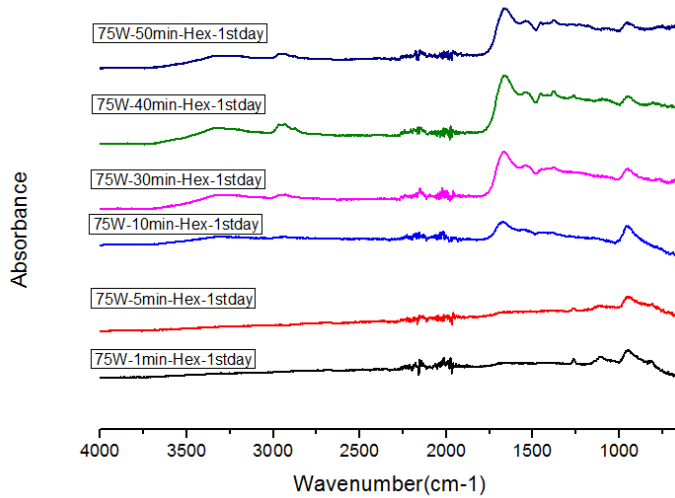


Şekil 4.3: Düşük basınç RF-plazma sisteminde 30W boşalım gücünde elde edilen filmin spekturumu.

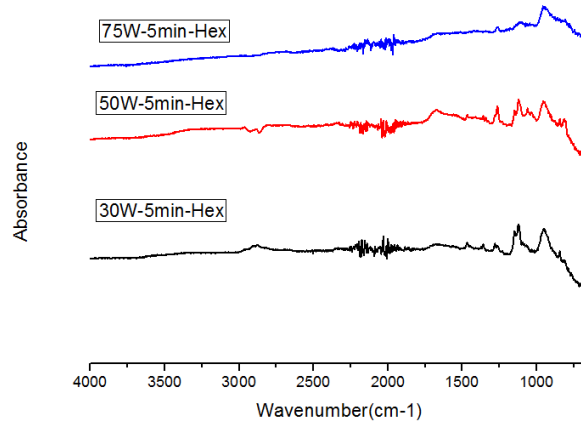
50 Watt ve 75 watt boşalım gücünde, boşalım süresinin filmin moleküler yapısına etkisi ise Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 de verilmiştir. Spektrumlarda da açıkça görüldüğü gibi uygulama süresi arttıkça karakteristik hekzan pikleri bu boşalım güçlerinde de gözlemlenmiştir. Uygulama süresi düştükçe (1, 5 ve 10 dakika), C-H gerilme pikleri (2951 , 2913 ve 2868 cm^{-1}) gözlemlenmemektedir [Şekil 4.6]. Temas açısındaki hidrofilikleşmenin sebebinin de yüzeydeki bu değişiklikten kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.4: Düşük basınç RF-plazma sisteminde 50W boşalım gücünde elde edilen filmin spektrumu.



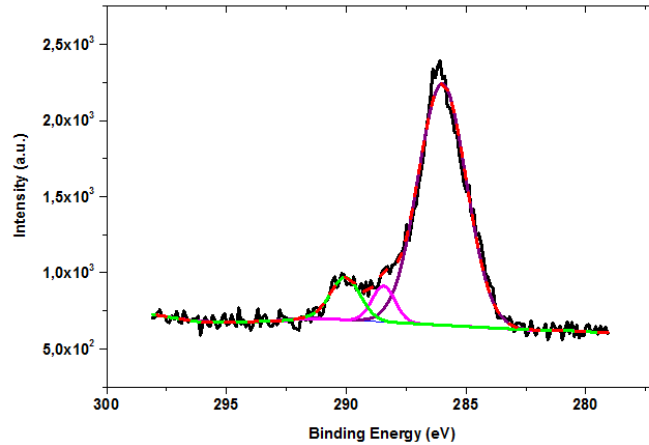
Şekil 4.5: Düşük basınç RF-plazma sisteminde 75W boşalım gücünde elde edilen filmin spektrumu.



Şekil 4.6: Düşük basınç RF-plazma sisteminde 30, 50 ve 75W boşalım gücünde elde edilen filmlerin spektrumu.

4.1.4. XPS ölçüm sonuçları

n-hekzan ince filmin temas açısı ölçümleri ve ATR-FTIR spektra sonuçlarına göre, her parametrenin karakterizasyon sonuçlarının yakın çıkması eniyileştirmenin stabilite sonuçlarına göre belirlenmesine sebebiyet vermiştir. Yıpranma hızı çalışmalarına göre seçilen en iyi uygulama koşullarında üretilen filmin XPS analizi yapılarak yüzey kimyası belirlenmiştir. C elementinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu Şekil 4.7 de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: Karbon elementinin XPS sonucu.

C-1s'in dekonvolüsyon pikleri, 290,04, 288,44 ve 286,10 Ev olmak üzere üç bileşene ayrılmıştır. 290,04 eV dekonvolüsyon piki COOH grubunun varlığını işaret etmektedir. 288,44 eV de beliren pik karbonil grubunun varlığını gösterirken (C=O-),

286,10 eV bölgesinde gözlemlenen pik COC/COH gruplarını işaret etmektedir. XPS sonuçlarında gözlemlenen polar gruplar, kaplama sonrasındaki hidrofilikleşme davranışının sebebini açıklamaktadır.

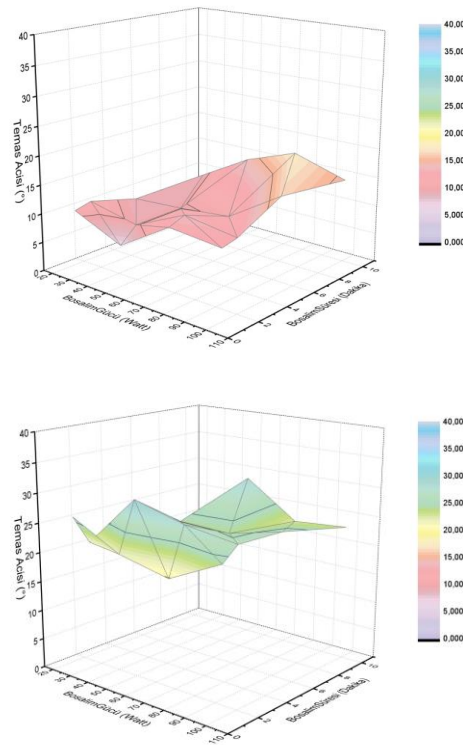
n-hekzan ince filmlerin XPS ölçümleri sırasında azot elementine rastlanmamıştır.

4.2. PlzP (n-Hekzan) ince film kaplı yüzeylerin yıpranma hızının belirlenmesi

4.2.1. Gaz ortam (hava) sonuçları

Plazma polimerizasyon yöntemi ile üretilen ince film yüzeyler oluşturuldukları gün itibariyle otuzuncu günlerine kadar temas açısı ölçümü gerçekleştirilmiş ve böylelikle zamana karşı ince film yüzeylerin davranış şekilleri gözlemlenmiştir (Şekil 4.8).

(a)

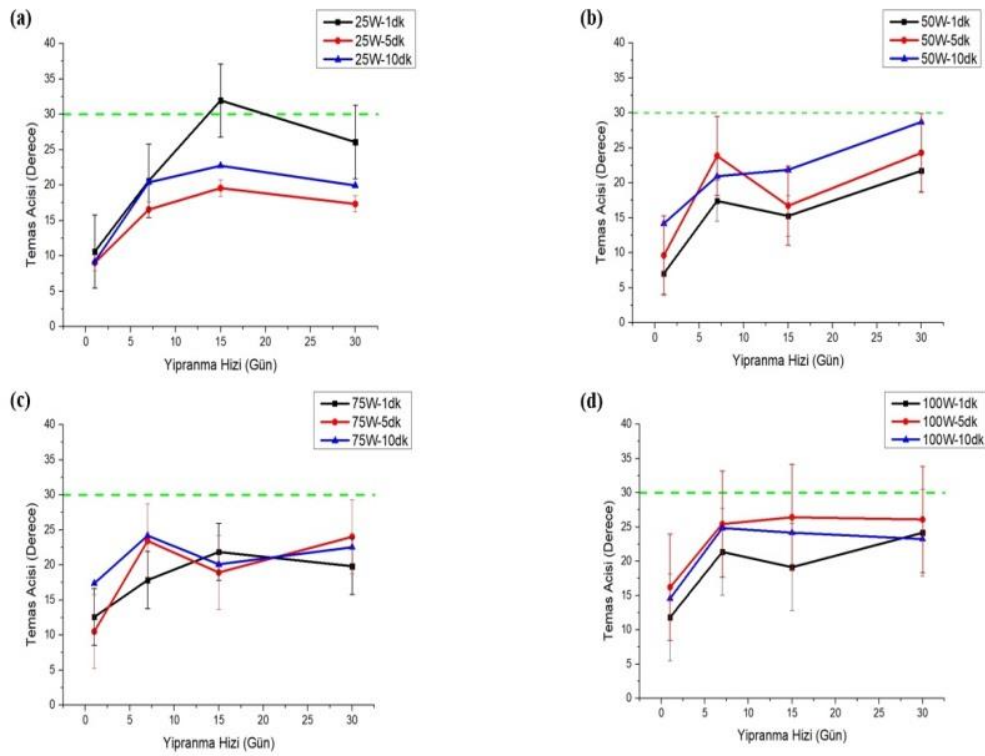


Şekil 4.8: (a) n-Hekzan kaplamalı ince filmlere ait birinci gün temas açısı ölçümleri.

(b) n-Hekzan kaplamalı ince filmlere ait otuzuncu gün temas açısı ölçümleri.

Bu çalışmada, modifiye edilmeyen cam yüzeyler yardımıyla temas açısı ölçümü için baz alınan bir değer hesaplanmıştır. Kullanılan örnek sayısının 15 olduğu baz değeri için elde edilen sonuç 30.00° olup standart sapması 5.54° olarak hesaplanmıştır. Figür 1'e bakıldığında n-Hekzan kaplamasına sahip ince filmlerin her biri ilk gün hidrofilik karakteristik göstermişlerdir. Otuzuncu güne gelindiğinde iki toplamda yalnızca iki örnek hidrofobik karakteristik göstermiştir. Bu durum otuz günün sonunda hala kararlı halde hidrofilik karakteristik gösteren ince filmlere sahip olduğu ve stabilite probleminin yaşanmayacağı şeklinde yorumlanmıştır.

İnce film yüzeylerin birinci, yedinci, onbeşinci ve otuzuncu gün temas açısı ölçümlerini her bir boşalım gücüne göre gruplandırarsak, Şekil 4.9'da gördüğümüz sonuç elde edilecektir.



Şekil 4.9: Farklı plazma parametrelerine ait temas ölçümü ile saptanan yıpranma hızı sonuçları. (a) 25-Watt boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları. (b) 50-Watt boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları. (c) 75-Watt boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları. (d) 100-Watt boşalım gücüne sahip yıpranma hızı sonuçları.

Temas açısı ölçümleri sıvı-katı ara yüzündeki değişimleri gözlemlemek amacıyla otuz gün boyunca sürdürüldü. Şekil 4.19'da gösterildiği üzere, 25-Watt güç

uygulanan tüm örneklerin temas açısı ölçüm değerleri $10.00^{\circ} \pm 0.96^{\circ}$ olarak bulunmuştur (n=10). Yedinci günlerinde ise, tüm temas açısı ölçüm değerleri 20° ye kadar yükselmişlerdir. Kısaca, 1 dakika boyunca plazma uygulamasına maruz kalan örnek onbeşinci gününde baz değerine ulaşırken, geriye kalan 5 ve 10 dakika örnekleri ancak otuzuncu günün sonunda baz değerine ulaşmışlardır. 50-Watt güç uygulanan örneklerin ise $10.00^{\circ} \pm 2.58^{\circ}$ (n=10) gibi bir açı değerine sahip oldukları gözlemlenmiştir.

Otuzuncu günün sonunda bütün örnekler baz değerine ulaşmışlardır.

75 ve 100 watt güç değeri uygulanan örneklerin ise birinci gün temas açısı ölçüm değerleri yaklaşık olarak 15° olarak ölçülmüştür. Fakat 1 dakika örneği dışında, 100 watt güç değerine sahip olan örnekler 30° ye ulaşmışlardır. 75 watt 5 dakika örneği ile karşılaştırıldığında, diğer uygulama süresine sahip örnekler daha başarılı stabilite değerlerine de sahiptirler. Sonuç olarak, 75w 1 dakika, 75 w 10 dakika ve 100w 1 dakika örnekleri, mevcut tüm örnekler arasında otuz gün boyunca en iyi stabilite değerlerine sahip olduklarını göstermişlerdir.

Plazma işleminde düşük basınç plazma sisteminin kullanılmasının sebebi ortamdan safsızlıkların uzaklaştırılıp daha stabil film eldesinin sağlanmasının amaçlanmasıdır. Fakat kullanılan vakum pompası reaktörün basıncını 0.15 mbar a kadar indirebilmektedir. Bu durumda, içeride oksijenin bulunması beklenen bir durumdur. Plazma işlemi sırasında, n-hekzan plazma haline getirilirken ortamda bulunan oksijenin plazma haline gelmesi olasıdır. Bu kaotik ortamda, kullanılan prekürsörün yanı sıra farklı radikal grupların oluşumu da mümkündür.

4.2.2. Sıvı ortamı (su) sonuçları

QTF örnekler öncelikle 1-60 dakika aralığında frekans ölçümleri yapılmıştır. Bu basamağı 1 dakikalık tamponlanmış fosfat solüsyonuna maruz bırakılmaları izlemiştir. Sonrasında ise yeniden 1-60 dakika aralığında frekans ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonuçları aşağıda gösterilmektedir.

Elde edilen verilere göre, plazma polimerizasyonu ile üretilen ince filmler içerisinde 75-Watt güce maruz bırakılan örnekler en yüksek stabilite değerlerine sahip olmaları nedeniyle, en ideal örnekler olarak seçilmişlerdir. Bunun yanı sıra temas açısı ölçümlerinin de dikkate alınması durumunda 75-Watt 10 dakika örneğinin hava ve sıvı ortamda en iyi stabilite değerlerine sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

Tablo 4.1: n-Hekzan ile üretilen 1. sete ait frekans kayma miktarları(n=3).

Plazma Parametresi	Baz Frekans Değeri(Hz)	PBS Frekans Değeri(Hz)	Δf Frekans Kayma Miktarı(Hz)
25W 1'	32.769±0.0	32.768±0.5	1.4
25W 2'	32.772±0.1	32.769±0.3	2.4
25W 5'	32.775±0.6	32.775±1.5	0.2
25W 10'	32.774±2.1	32.776±0.7	-1.4
50W 1'	32.772±0.0	32.776±1.3	-4.1
50W 2'	32.760±0.9	32.763±1.9	-2.1
50W 5'	32.759±0.7	32.764±2.3	-5.3
50W 10'	32.759±2.0	32.761±3.5	-1.0
75W 1'	32.773±1.2	32.784±1.3	-11.4
75W 2'	32.764±1.5	32.778±4.8	-14.0
75W 5'	32.769±0.9	32.768±0.8	1.2
75W 10'	32.767±0.5	32.769±0.1	-1.9
100W 1'	32.812±0.3	32.814±0.5	-2.0
100W 2'	32.768±0.2	32.772±1	-3.5
100W 5'	32.769±2.2	32.773±0.3	-3.2
100W 10'	32.779±1.5	32.778±0.1	1.5

Tablo 4.2: n-Hekzan ile üretilen 2. sete ait frekans kayma miktarları(n=3).

	Baz Frekans Değeri(Hz)	PBS Frekans Değeri(Hz)	Δf Frekans Kayma Miktarı(Hz)
25W 1'	32.770±0.5	32.772±0.2	-1.8
25W 2'	32.775±0.2	32.776±1.0	-0.4
25W 5'	32.769±0.5	32.774±0.8	-4.5
25W 10'	32.775±0.3	32.777±0.7	-2.8
50W 1'	32.772±0.0	32.772±0.1	-0.2
50W 2'	32.766±1.1	32.773±0.5	-7.2
50W 5'	32.769±0.0	32.767±0.3	1.9
50W 10'	32.784±0.7	32.779±1.0	4.5
75W 1'	32.768±0.1	32.770±0.4	-2.0
75W 2'	32.769±0.9	32.778±0.1	-9.1
75W 5'	32.772±0.7	32.774±1.1	-2.2
75W 10'	32.777±0.3	32.777±1.6	-0.2
100W 1'	32.775±0.7	32.769±0.3	5.8
100W 2'	32.769±0.2	32.774±1.1	-4.8
100W 5'	32.777±0.6	32.783±0.8	-5.9
100W 10'	32.779±1.5	32.778±0.1	1.5

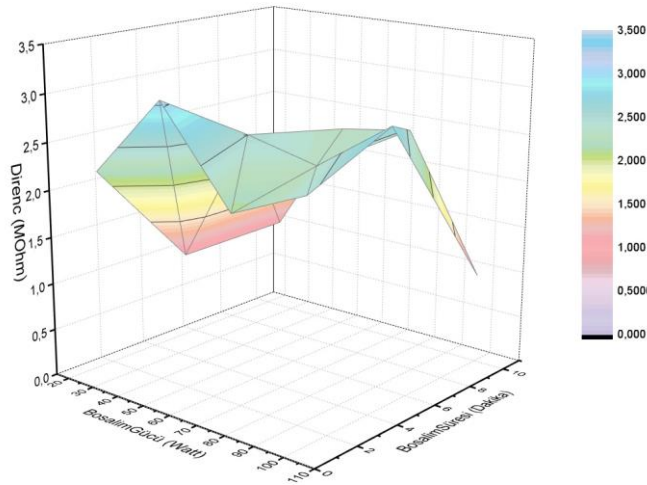
4.3. PlzP (etilendiamin) ince film kaplı yüzeylerin karakterizasyon sonuçları

4.3.1. Direnç ölçüm sonuçları

Öncesinde değinildiği üzere modifiye edilmeyen QTF direnç ölçüm değerinin 0.01 MOhm olduğunu biliyoruz. Plazma modifikasyonu sonrasında her bir parametre için farklı direnç değerleri elde edilmesine rağmen en düşük direnç değeri 0.985 MOhm şeklinde analiz edildiği için, iletkenliğin arttığı doğrulanmıştır.

Tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi için başvuru düşük basınçlı radyo frekans plazma sistemi ile elde edilen QTF'lerin direnç ölçümleri Şekil 4.10'da gösterilmektedir.

Elde edilen direnç değerleri yorumlandığında; en yüksek değerin 50w 1 dakika örneğinde, en düşük değerin ise 100w 10 dakika örneğinde ortaya çıkmıştır.

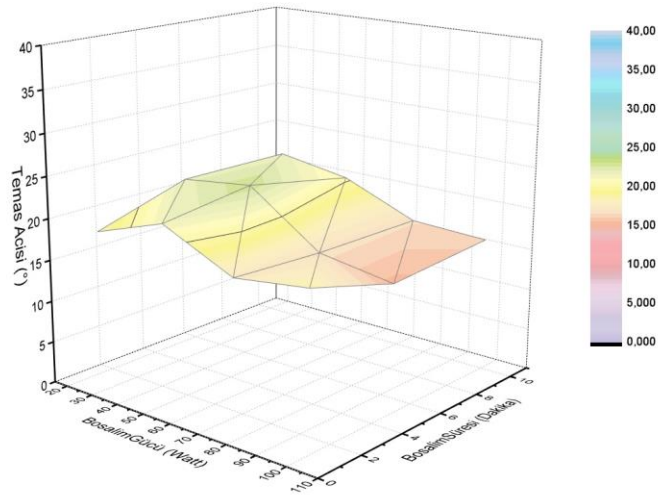


Şekil 4.10: EDA kaplaması ile elde edilen örneklerin direnç ölçüm sonuçları.

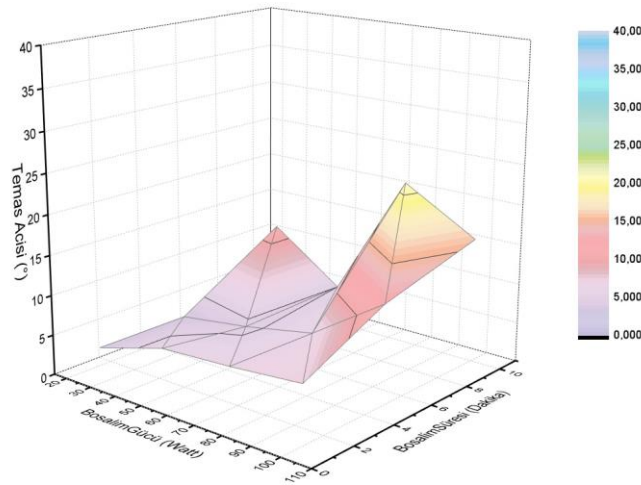
4.3.2. Temas açısı ölçüm sonuçları

Plazma polimerizasyon sonucu elde edilmiş etilendiamin ince film, içerisinde amin grubu barındırmasından dolayı hidrofilik özellik göstermesi beklenmektedir. Kaplamalar cam yüzeylere yapılmıştır. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12, sırasıyla PlzP(EDA) ve PlzP(hex+EDA) modifiye edilmiş yüzeylerin plazma parametrelerine karşı temas

açısı ölçümlerini vermektedir. Grafiklere göre, her iki modifikasyonda da yüzey hidrofilik özellik göstermektedir. Fakat, önce hekzan ardından EDA ile modifiye edilmiş yüzeyler sadece EDA ile modifiye edilmiş yüzeylere kıyasla daha hidrofilik olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.11: Ön-kaplamasız etilendiamin ince filmin temas açısı ölçümü.

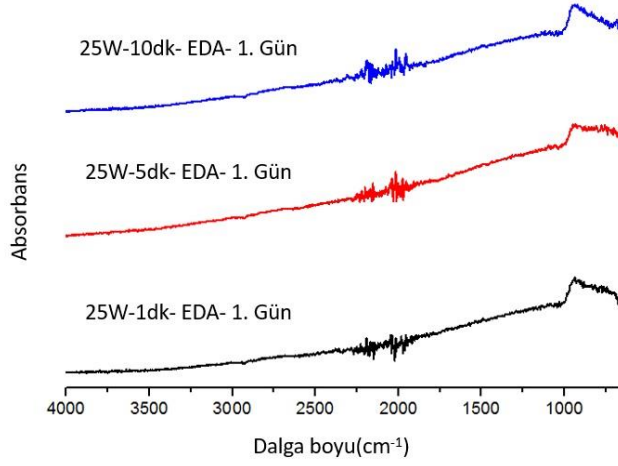


4.12: n-Hekzan ön-kaplamalı etilendiamin ince filmin temas açısı ölçümü.

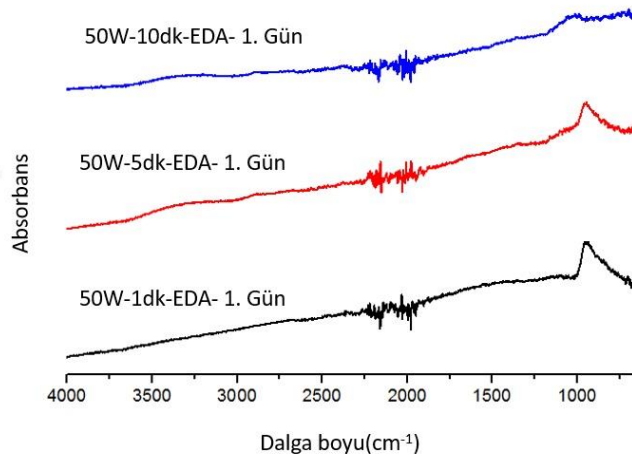
4.3.3. FTIR-ATR ölçüm sonuçları

Etilendiamin ile modifiye edilen yüzeylerin birinci gününe ait FTIR-ATR ölçüm sonuçları aşağıda gösterilmektedir.

Şekil 4.13'te görüldüğü üzere yüzeyde herhangi bir amin modifikasyonuna rastlanmamıştır. Bunun sebebi, 25 W boşalım gücünün EDA da bulunan en zayıf bağı (C-N) kırmak için yetersiz olmasıdır. 25 W boşalım gücündeki temas açısındaki düşüşün sebebinin ise yüzeylerin hidrofilleşmesi ile oksijen aşındırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

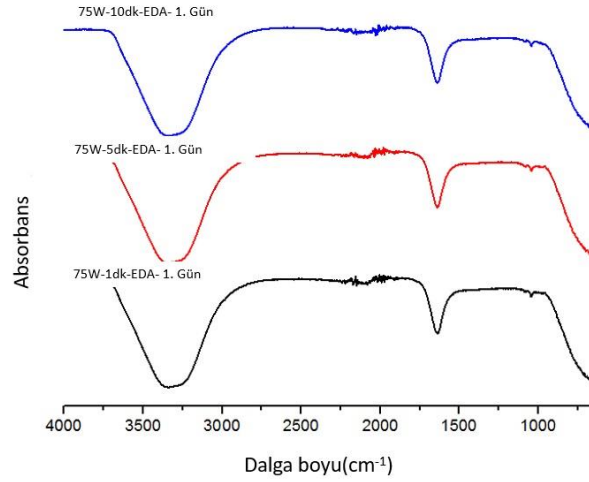


Şekil 4.13: 25 W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki EDA filmlerinin spektrumu.



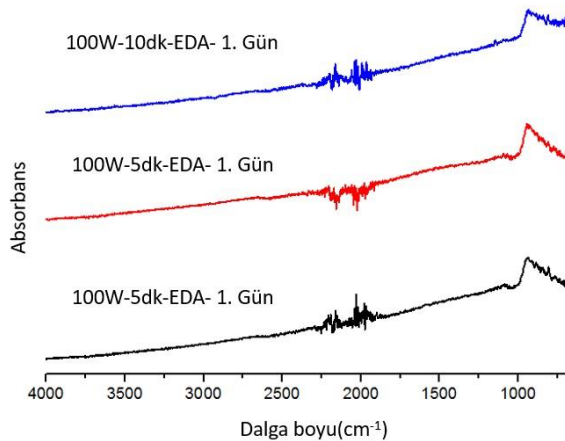
Şekil 4.14: 50 W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki EDA filmlerinin spektrumu.

50 W boşalım gücü spektrumu 25 W boşalım gücüne benzer sonuç vererek C-N arasındaki bağı kırabilecek enerjiye henüz ulaşamadığını göstermektedir. 50 W boşalım gücündeki temas açılarının 25 W ile benzer çıkması, oksijen aşındırmasından kaynaklı olabileceğini yeniden gündeme getirmektedir (Şekil 4.14).



Şekil 4.15: 75 W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki EDA filmlerinin spektrumu.

75 W boşalım gücünde başarılı bir şekilde amin bakımından zengin filmin eldesi sağlanmıştır. 3297 cm⁻¹, 1635 cm⁻¹ ve 1049 cm⁻¹ pikleri sırasıyla birincil amin (N-H) gerilmesi, amin (N-H) bükülmesi ve C-N gerilmesini temsil etmektedir (Sekil 4.15).



Şekil 4.16: 100 W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki EDA filmlerinin spektrumu.

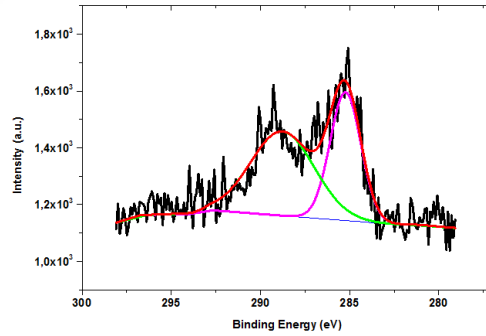
Şekil 4.16'da 25 ve 50W spektrumuna benzer bir spektrum gözlemlenmiştir. Yüzeyde herhangi bir fonksiyonel grup görülmemektedir. Oksijen aşındırma durumunun burada da gerçekleştiği düşünülmektedir.

4.3.4. XPS ölçüm sonuçları

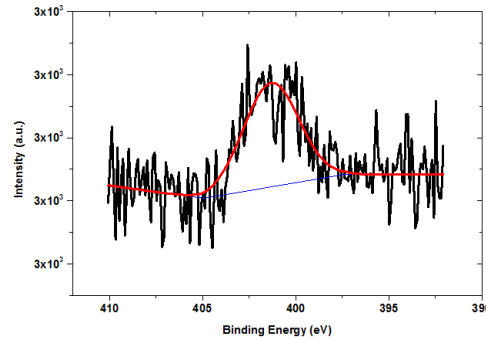
ATR-FITR sonuçlarına göre etilendiamin için en iyi plazma gücü 75W seçilmiştir. XPS ölçümleri bu parametrelerle üretilmiş ince filmler ile yapılmıştır.

Ön-kaplamalı etilendiamin ince filmlerinin C-1s spektrumu analiz edildiğinde, CO (COC / COH) veya C-NH, OC = O (COOH) ve shake-up uydu piki gözlemlenmiştir. Bu pikler sırasıyla, 285.57, 289.90 ve 293.55 eV'da gözlemlenmiştir. Keskin shake-up uydu piki π - π * geçişinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.17).

Ön-kaplamasız etilendiamin ince filmlerin C-1s spektrum analizinde ise, C-O or C-NH group and the C=O- grupların pikleri gözlemlenmiştir. Bu pikler sırasıyla 285.77 eV and 288.77 eV'de gözlemlenmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.17: Etilendiamin ince filmde bulunan karbon elementinin XPS sonucu.



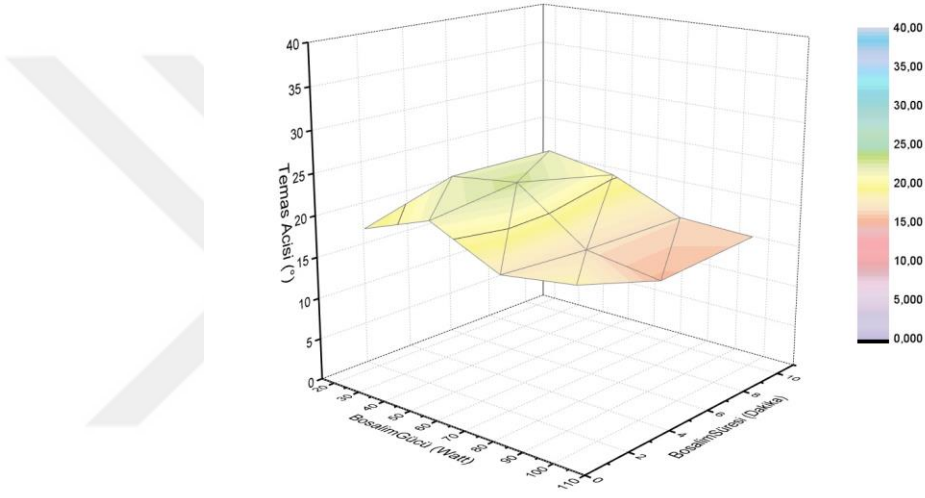
Şekil 4.18: Etilendiamin ince filmde bulunan azot elementinin XPS sonucu.

4.4. PlzP (etilendiamin) ince film kaplı yüzeylerin yıpranma hızının belirlenmesi

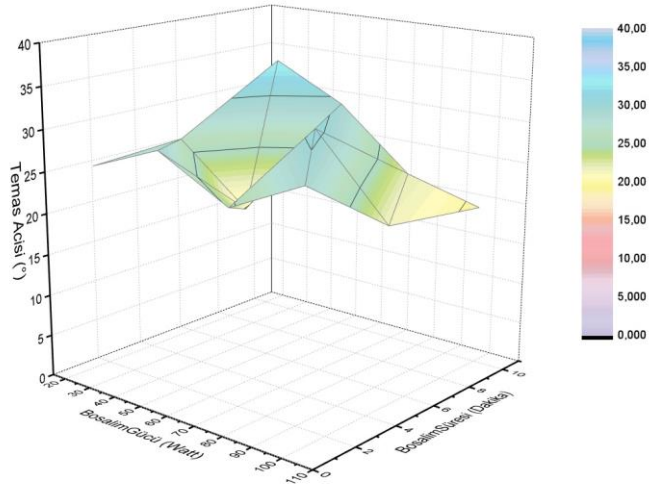
4.4.1. Gaz ortam (hava) sonuçları

Beklendiği üzere stabilite problemi gösteren EDA ile modifiye edilen yüzeylere ait hava ortamında gerçekleştirilen yıpranma hızı çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmektedir.

(a)

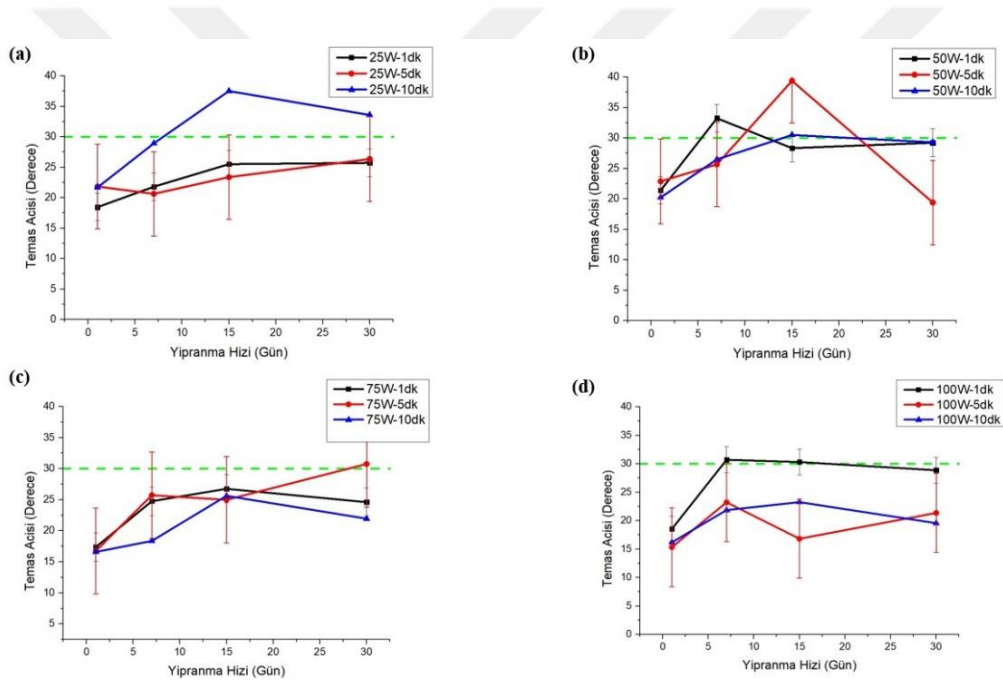


(b)



Şekil 4.19: EDA ile kaplamalı ince filmlere ait temas açısı ölçüm sonuçları. (a) EDA kaplamalı ince filmlere ait birinci gün temas açısı ölçüm sonuçları. (b) EDA kaplamalı ince filmlere ait otuzuncu gün temas açısı ölçüm sonuçları.

Şekil 4.19’da gözlemlendiği üzere, birinci gün temas açısı ölçüm sonuçları, baz değerine kıyasla hidrofilik karakter sergilemektedir. N-Hekzan kaplamalı ince filmlere kıyasla daha yüksek değerlerde açı elde edilmiştir. Otuzuncu günün sonunda altı adet örnek hidrofobik karaktere ulaşmış, geri kalan diğer filmlere ait temas açısı ölçümleri ise baz değerine oldukça yaklaşmıştır. Bu durum yalnızca EDA kaplamasına sahip ince filmlerin stabilite problemlerine sebep olduklarını göstermektedir. Uzun vadede kullanımın söz konusu olması ihtimalinde amince zengin ince filmler beklentiyi karşılamayacaktır (Şekil.4.20).



Şekil 4.20: Farklı plazma parametrelerine ait temas ölçümü ile saptanan yıpranma hızı sonuçları. (a) 25-Watt boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları. (b) 50-Watt boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları. (c) 75-Watt boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları. (d) 100-Watt boşalım gücüne sahip yıpranma hızı sonuçları.

Temas açısı ölçümleri sıvı-katı ara yüzündeki değişimleri gözlemlemek amacıyla otuz gün boyunca sürdürüldü. Şekil 4.20’de gösterildiği üzere, 25-Watt güç uygulanan tüm örneklerin temas açısı ölçüm değerleri $16.88^{\circ} \pm 1.93^{\circ}$ olarak bulunmuştur (n=10). Yedinci günlerinde ise, tüm temas açısı ölçüm değerleri 32° ye

kadar yükselmişlerdir. Kısaca, 10 dakika boyunca plazma uygulamasına maruz kalan örnek onbeşinci gününde baz değerine ulaşırken, geriye kalan 1 ve 5 dakika örnekleri ancak otuzuncu günün sonunda baz değerine ulaşmışlardır. 50-Watt güç uygulanan örneklerin ise $15.92^{\circ} \pm 2.11^{\circ}$ (n=10) gibi bir açı değerine sahip oldukları gözlemlenmiştir. İlk günde hidrofilik karakteristik gösteren bu örnekler yedinci gün itibariyle 1 dakikalık ölçümün, onbeşinci gün itibari ile ise 1 ve 5 dakikalık ölçümlerin baz değerine hidrofobik karakterlerini ön plana çıkarmışlardır. Otuzuncu günün sonunda bütün örnekler baz değerine ulaşmışlardır.

75-watt güç değeri uygulanan örneklerin ise birinci gün temas açısı ölçüm değerleri yaklaşık olarak $16.92^{\circ} \pm 0.21^{\circ}$ ölçülmüştür. Yedinci ve onbeşinci günlerde de hidrofilik karakter sergilemeye devam eden örnekler arasından, 5 dakikalık örnek otuzuncu gün sonunda hidrofobik karakter göstererek elenmiştir.

100-watt boşalım gücü değeri uygulanan örnekler ise ilk gün ortalama yaklaşık olarak $17^{\circ} \pm 0.59^{\circ}$ ölçülmüştür. Birinci gün tüm örnekler hidrofilik karakter sergilerken, yedinci gün itibariyle 1 dakikalık örnek hidrofobik karakter sergilemeye başlamıştır. Otuzuncu günün sonuna kadar hidrofilik karakterlerini koruyan 5 ve 10 dakikalık örnekler ön plana çıkmaktadır. Sonuç olarak, 75w 10 dakika ve 100w 5 dakika örnekleri en stabil iki örnek olarak saptanmıştır.

4.4.2. Sıvı ortam (su) sonuçları

Etilendiamin ile modifiye edilen yüzeylerin sıvı ortamda yıpranma hızına ilişkin çalışma sonuçları aşağıda gösterilmektedir.

Tablo 4.3'de görüldüğü üzere, EDA kaplamalarının stabilite problemleri örnek seçilme yoluna gidilmesine sebep olmuştur. Diğer kaplama gruplarında olduğu gibi aynı parametreler ve aynı sayıda örnek üretilmiş ancak sıvı ortamda stabilizasyon saptanamadığından en iyi koşul seçilmiştir. 75W boşalım gücüne ait örneklerin frekans kayma değerleri her üç sette de farklı örnekler tarafından sağlanabilmektedir. Yalnızca frekans ölçümleri ele alındığında 5 dakika ve 10 dakika örnekleri, 1 dakika örneklerinden daha başarılı sonuçlar elde etmişlerdir.

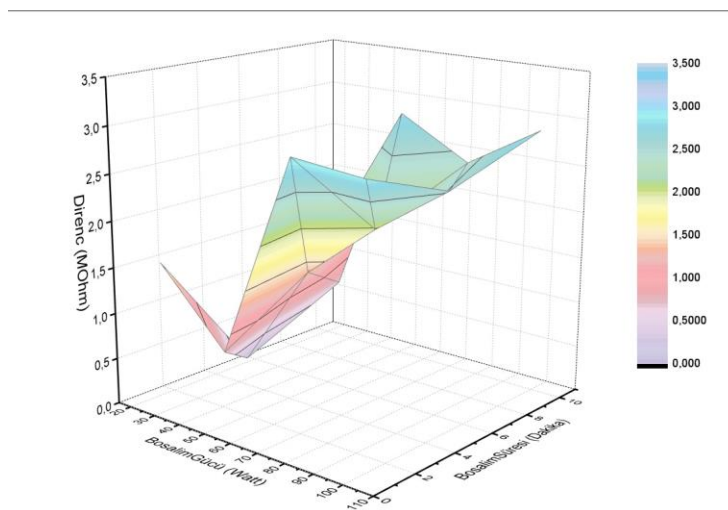
Tablo 4.3: EDA ile üretilen üç farklı sete ait frekans kayma miktarları(n=3).

	Plazma Parametresi	Baz Frekans Değeri(Hz)	PBS Frekans Değeri(Hz)	Δf Frekans Kayma Miktarı(Hz)
SET-1	75W 1'	32.769±0.3	32.769±2.5	0.0
	75W 5'	32.768±0.5	32.772±0.2	3.3
	75W 10'	32.773±0.3	32.773±0.5	0.0
SET-2	75W 1'	32.781±0.7	32.791±0.3	10.2
	75W 5'	32.764±0.4	32.772±1.7	8.1
	75W 10'	32.772±0.2	32.774±0.8	2.0
SET-3	75W 1'	32.794±9.1	32.788±0.7	5.2
	75W 5'	32.768±0.9	32.768±4.3	0.0
	75W 10'	32.767±0.7	32.768±1.5	1.9

4.5. PlzP (n-Hekzan) ön kaplamalı PlzP (etilendiamin) ince film kaplı yüzeylerin karakterizasyon sonuçları

4.5.1. Direnç ölçüm sonuçları

Ön-kaplamalı etilendiamin ince filmlerin tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi için başvurulan düşük basınçlı radyo frekans plazma sistemi ile elde edilen QTF'lerin direnç ölçümleri Şekil 4.21'de gösterilmektedir.



Şekil 4.21: n-Hekzan ile modifiye edilen etilendiamin ince film kaplamalarına ait direnç ölçüm grafiği.

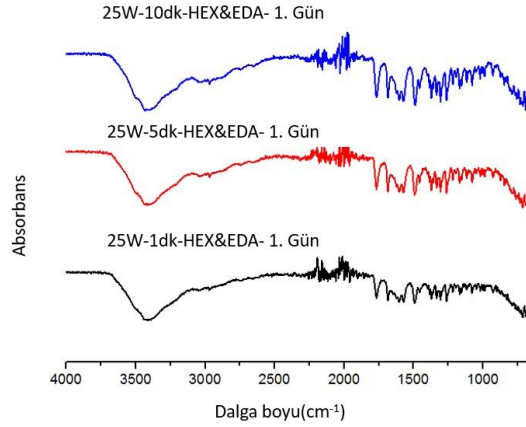
Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki n-Hekzan ile modifiye edilen Etilendiamin ince filmlerin direnç ölçüm anlamında belirli bir düzen saptanmamıştır. Yalnızca Etilendiamin ya da yalnızca n-Hekzan ince film yüzeyleri göz önüne alındığında, daha yüksek ve daha düşük direnç değerleriyle karşı karşıya gelmiş bulunmaktayız. Şekil 4.21’de gösterilen direnç değerleri kendi içlerinde analiz edilecek olurlarsa; en yüksek değer 75 W boşalım gücü ve 1 dakika boşalım süresi örneğinde saptanırken, en düşük direnç değerine sahip olan örnek 25 W boşalım gücü ve 1 dakika boşalım süresine ait örnekte saptanmıştır. Bu durumun yanı sıra 75W boşalım gücüne sahip farklı boşalım süresindeki örnekler ise, tüm koşullara ait sonuçlara kıyasla ortalamanın üzerinde değerler göstermişlerdir.

4.5.2. Temas açısı ölçüm sonuçları

Bu başlığa ait sonuçlar, Etilendiamin ile modifiye edilen cam yüzeylerin temas açısı ölçüm sonuçlarında karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

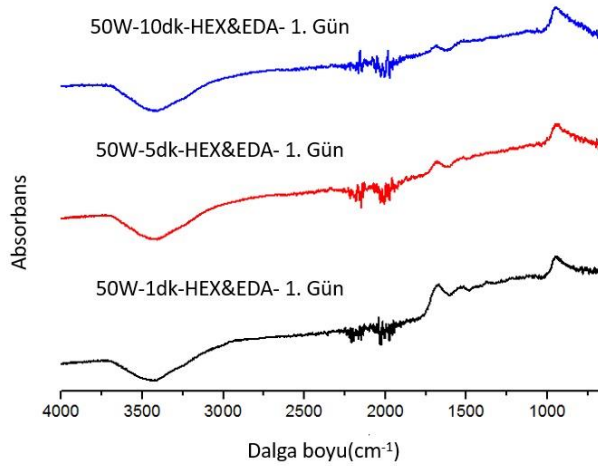
4.5.3. FTIR-ATR ölçüm sonuçları

Plazma polimerizasyonu sonrasında yüzeydeki kimyasal değişimler ATR-FTIR ile takip edilmiştir. Bu aşamada, farklı boşalım güçleri ve sürelerindeki sırasıyla hex ve EDA modifikasyonu sonucunda oluşturulan örneklerin yüzeylerinde hidrokarbon ve amin gruplarının tespiti yapılmıştır.



Şekil 4.22: 25 W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki hex ve EDA filmlerinin spektrumu.

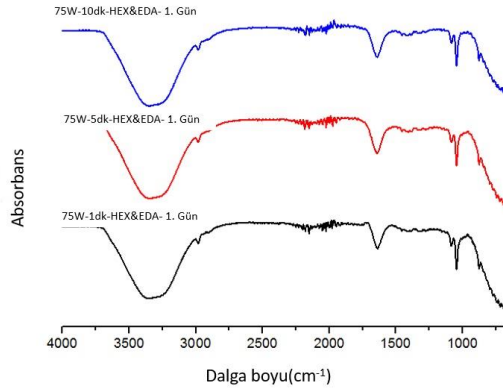
25W boşalım gücü için görülen, C-H gerilme titreşimleri $2951, 2913$ ve 2868 cm^{-1} , C=C gerilmesi 1662 cm^{-1} ve C-H bükülmesi 1455 cm^{-1} piklerinde gözlemlenmiştir. Bu piklerin yanı sıra 3330 cm^{-1} aralığında geniş C-H ve O-H gerilemsi ve 1750 cm^{-1} de keskin C=O gerilmesi gözlemlenmiştir. Fakat, amin gruplarına dair herhangi bir karakteristik pik gözlemlenmemiştir (Şekil 4.22).



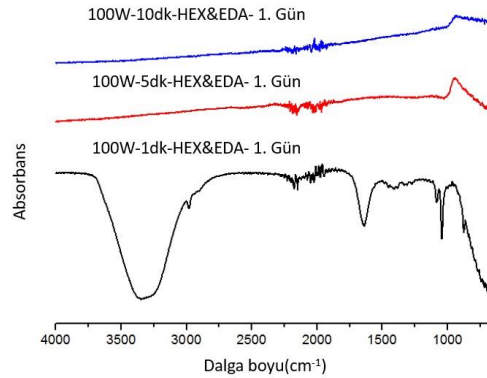
Şekil 4.23: 50 W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki hex ve EDA filmlerinin spektrumu.

50 W boşalım gücüne ait spektrumda sadece 3370 cm^{-1} civarında geniş O-H gerilme titreşimi ve 1590 cm^{-1} de C=C gerilme titreşimi gözlemlenmektedir. Yüzeydeki diğer piklerin yok olmasının sebebi filmin yüzeyden oksijen plazma ile aşındırılmasından kaynaklanabileceği şeklinde yorumlanmıştır. 3370 cm^{-1} aralığında görülen pikin varlığı yalnızca EDA ile kaplanan örneğin spektrumuyla paralel sonuç vermekte, görüşü desteklemektedir (Şekil 4.23).

Aşağıda görüldüğü üzere en iyi sonuç veren 75W boşalım gücüdür. Spektrumda amin grubuna ait karakteristik pikler olan; 3297 cm^{-1} birincil amin (N-H) gerilmesi, 1635 cm^{-1} amin (N-H) bükülmesi ve 1049 cm^{-1} C-N gerilmesini keskin şekilde sergilemektedir (Şekil 4.24).



Şekil 4.24: 75 W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki hex ve EDA filmlerinin spektrumu.

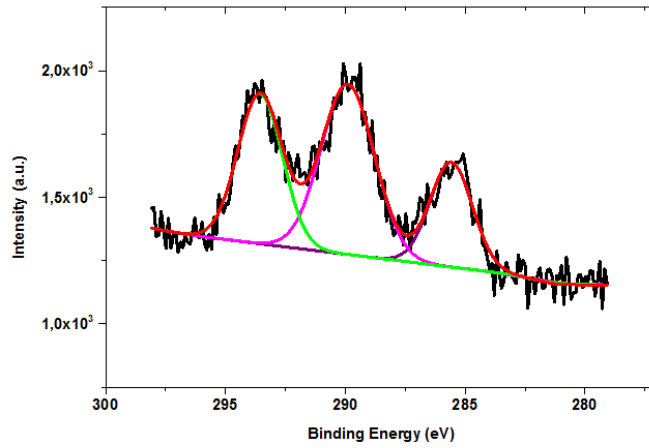


Şekil 4.25: 100 W boşalım gücünde farklı boşalım sürelerindeki hex ve EDA filmlerinin spektrumu.

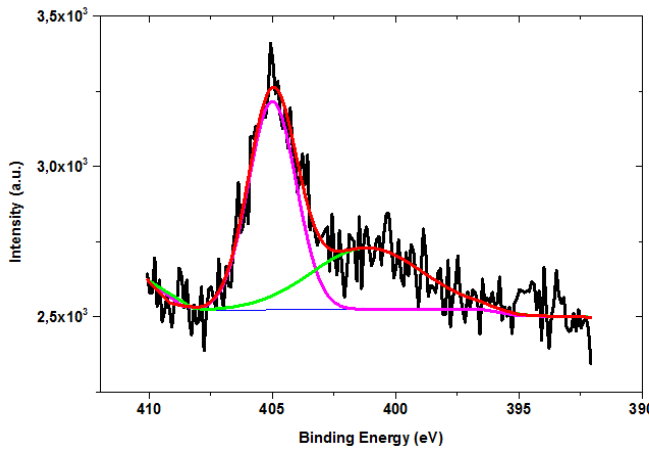
100W boşalım gücünde ise 1 dakikalık örnekte amin grupları gözlemlenirken artan süreye bağlı filmde oluşan aşındırmalarla açıklanan bir durum söz konusudur. Genel olarak FTIR-ATR spektrumlarına bakıldığında plazma polimerizasyon tekniği ile amin bakımından zengin ince film eldesi için 75W gücün gerektiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle hava ve su ortamında gerçekleştirilen yıpranma hızı çalışmaları; 75W 1,5 ve 10 dakika boşalım süresi parametreleri için yapılmıştır (Şekil 4.25).

4.5.4. XPS ölçüm sonuçları

Ön-kaplamalı etilendiaminin N-1s spekturumuna baktığımızda, 01.16 eV'de C-N bağı ve 405.01 eV'de N-O bağı gözlemlenmektedir (Şekil 4.26).



Şekil 4.26: Ön-kaplamalı Etilendiamin ince filminde bulunan karbon elementinin XPS sonucu.



Şekil 4.27: Ön-kaplamalı Etilendiamin ince filminde bulunan azot elementinin XPS sonucu.

Ön-kaplamalı örneklerle kıyasla ön-kaplamasız etilendiamin in filmlerde 401.32 eV de sadece C-N bağı gözlemlenmektedir (Şekil 4.27).

n-hekzan ile ön-kaplamalı etilendiamin ile ön-kaplamasız etilendiamin arasında ortak pikler bulunmaktadır. XPS, ATR-FTIR gibi ölçüm sırasındaki penetrasyonun derinliği sebebiyle yüzey kimyasından daha çok malzemenin yığın yapısıyla ilgili bilgi vermektedir. Diğer önemli nokta ise sadece ön kaplamalı etilendiamin örneklerinde shake up uydu piki gözlemlenmiştir. Bu pik ince filmin uzatılmış konjugasyon karakterini gösterir. Bu durumda filmin doymamış veya aromatik yapıların varlığına işaret etmektedir.

4.6. PlzP (n-Hekzan) ön kaplamalı plzp (etilendiamin) ince film kaplı yüzeylerin yıpranma hızının belirlenmesi

4.6.1. Gaz ortam (hava) sonuçları

n-Hekzan ve EDA ile modifiye edilen yüzeylerin hava ortamındaki yıpranma hızını incelemek amacı ile ince filmlerin oluşturdukları günü izleyen, 1., 7., 15. Ve 30. Güne ait elde edilen ölçüm sonuçları aşağıda gösterilmektedir.

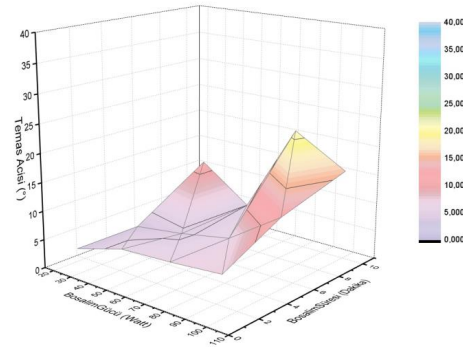
Hex ve EDA kaplama örneklerinin her biri birinci gün temas açısı ölçümlerinde hidrofilik karakteristik göstermiştir. Her bir örnek yedinci, on beşinci ve otuzuncu günler de hidrofilik karakteristiklerini korumaya devam etmişlerdir; yalnızca 75W 10 dakika örneği otuzuncu günün sonunda hidrofobik karakteristik göstererek elenmiştir. Her bir durumda n=10 sayısının sağlandığı göz önüne alınırsa hex ve EDA nın sırasıyla kullanıldığı bu örnekler stabilite anlamında en başarılı sonucu vermiş olmaktadır (Şekil 4.28).

Şekil 4.29'a bakıldığında görülüyor ki; her bir boşalım gücü ayrı olarak ele alınırsa 25W örneklerinin birinci gün ortalama temas açısı ölçüm değerleri yaklaşık olarak $8.27^{\circ} \pm 3.12^{\circ}$ değerindedir. Otuzuncu günün sonunda bütün örnekler hidrofilik yapılarını korumayı başarmakla birlikte temas açısı ölçüm değerleri yaklaşık olarak $15.14^{\circ} \pm 3.61^{\circ}$ değerindedir. 50W örneklerinde ise $8.91^{\circ} \pm 3.48^{\circ}$ değerleri elde edilmiştir. Otuzuncu günün sonunda ise yine bütün örnekler hisrofilik yapılarını korumayı sürdürmekle birlikte $16.54^{\circ} \pm 3.62^{\circ}$ değerine yükselmişlerdir. 75W

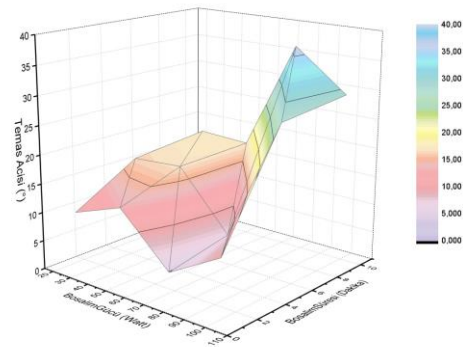
örneklerinin herbiri birinci gün hidrofilik karakteristik göstererek ortalama $10.22^{\circ} \pm 5.1^{\circ}$ değerinde sonuç vermişlerdir. Ölçümün yedinci gününde hidrofobik karaktere ulaşan 75W 10dakika örneği otuzuncu günün sonunda da bu yapıyı sürdürerek ortalama temas açısı ölçüm değerini $16.78^{\circ} \pm 2.96^{\circ}$ aralığına yükselmiştir. Diğer tüm örnekler otuzuncu günün sonuna kadar hidrofilik yapılarını korumuşlardır. Son olarak 100W örneklerinde $9.13^{\circ} \pm 2.96^{\circ}$ aralığında sonuç alınmıştır. Her bir örnek otuzuncu günün sonuna kadar hidrofilik yapılarını korumuşlar ve ortalama değer $22.75^{\circ} \pm 4.48^{\circ}$ aralığına çıkmıştır.

Sonuç olarak ilk elenen 75W 10 dakika örneği ile otuzuncu günde baz değerine oldukça yaklaşan 100W 5 dakika ve 100W 10 dakika değerleri dışında ki her bir örnek ideal stabilite sergilemişlerdir.

(a)



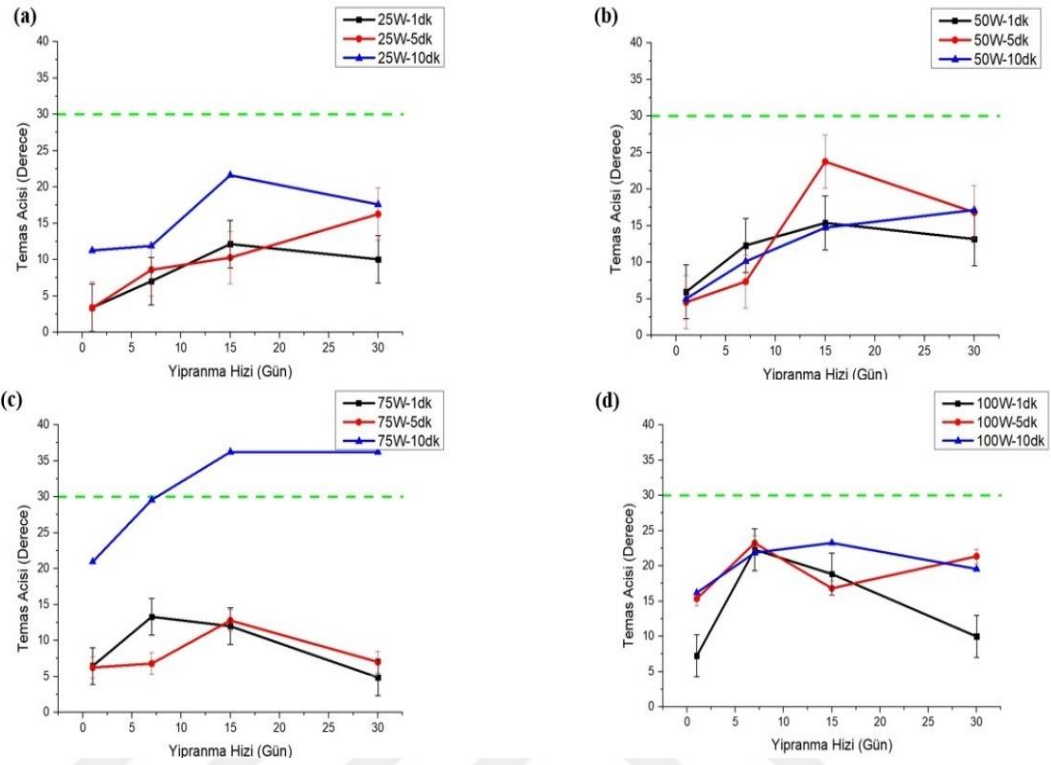
(b)



Şekil 4.28: hex ve EDA ile kaplamalı ince filmlere ait temas açısı ölçüm sonuçları.

(a) hex ve EDA kaplamalı ince filmlere ait birinci gün temas açısı ölçüm sonuçları.

(b) hex ve EDA kaplamalı ince filmlere ait otuzuncu gün temas açısı ölçüm sonuçları.



Şekil 4.29: Farklı plazma parametrelerine ait temas ölçümü ile saptanan yıpranma hızı sonuçları. (a) 25-Watt boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları. (b) 50-Watt boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları. (c) 75-Watt boşalım gücüne ait yıpranma hızı sonuçları. (d) 100-Watt boşalım gücüne sahip yıpranma hızı sonuçları

4.6.2. Sıvı ortam (su) sonuçları

Oluşturulan örnekler arasından istenilen koşulları sağlayan örnekler seçilerek, Tablo 4.4'te sonuçları gösterilmektedir.

Tablo 4.4 sonuçlarına göre 75W 1dakika örneği iki farklı sette de stabil olmadığına işaret eden değerlerde sapmalar yaşamıştır. Her bir setteki verilere göre en stabil sonuç veren örnek 75W 10 dakika örneğidir. Ancak temas açısı ölçüm sonuçlarına göre istenilen süre zarfında yüzeyinin başlangıçta sahip olduğu karakteristiği koruyamadığından, önceki basamakta elenmiştir. Geriye kalan 75W 5 dakika örneği ise; her bir sette oldukça düşük frekans kayma miktarlarına sahip olduğundan ideal

örnek olarak seçilmiştir. Temas açısı ölçüm sonuçlarına göre de ideal örnekler arasında bulunan 75W 5 dakika örneği, frekans kayma değerleri ile de yerini sağlamlaştırmıştır.

Tablo 4.4: Sırasıyla hex ve EDA ile üretilen üç farklı sete ait frekans kayma miktarları(n=3).

	Plazma Parametresi	Baz Frekans Değeri(Hz)	PBS Frekans Değeri(Hz)	Δf Frekans Kayma Miktarı(Hz)
SET-1	75W 1'	32.769±0.6	32.769±0.3	0.8
	75W 5'	32.775±1.9	32.784±0.5	1.3
	75W 10'	32.769±0.1	32.769±0.1	0.0
SET-2	75W 1'	32.778±4.5	32.772±1.8	5.7
	75W 5'	32.768±0.1	32.768±0.1	0.0
	75W 10'	32.769±0.7	32.769±0.4	0.2
SET-3	75W 1'	32.769±1.7	32.772±1.2	2.5
	75W 5'	32.772±0.1	32.772±0.1	0.0
	75W 10'	32.770±0.6	32.771±0.5	0.2





5. DEĞERLENDİRME

Tüm bu veriler ele alındığında, yüksek stabilizasyon değerine sahip EDA ince filmleri, öncelikli kaplamanın n-hex kullanılarak gerçekleştirilmesiyle elde edilmiştir. İnce filmlerin hava ortamında ki davranışlarının incelenmesi için cam yüzey (lam) alt taşlar, sıvı ortamdaki davranışlarının incelenmesi için ise QTF alt taşları kullanılmıştır. Plazma parametrelerinin optimizasyonunun ardından en yüksek stabilite değerine sahip olan plazma polimerizasyonu ile üretilen ince filmler 75W 5 dakika ve 75W 10 dakika n-hekzan ve EDA kaplamaları olarak saptanmıştır. QTF kütle hassas piezoelektrik tabanlı bir dönüştürücü olduğundan, ilk kez, bu çalışmada sıvı ortam içerisinde ki oldukça düşük değerlerde kütle artışının ve zamana karşı degradasyona uğrayan kaplama miktarının frekans değişimi ile tespiti için kullanılmıştır. Zamana karşı davranış üzerine yapılan çalışmalar göstermiştir ki; n-hekzan kullanılarak yapılan ön kaplama, alt taş ile EDA ince filmi arasındaki etkileşimi artırmış, böylelikle hava ve sıvı ortamda filmin korunumu sağlanmıştır. Daha da önemlisi, uzun vadede amince zengin filmlerin stabilizasyonu sürdürülmüş ve n-hekzan ön kaplaması gibi kolay ve etkili bir yöntem geliştirilerek biyomedikal alanında amin gruplarınca zengin ince filmlerin kullanımına yönelik yeni bir bakış açısı sağlanmıştır.



KAYNAKLAR

- [1] **M. Mutlu, S. Mutlu, M.F. Rosenberg, J. Kane, M.N. Jones, P. Vadgama,** Matrix surface modification by plasma polymerization for enzyme immobilization, *J. Mater. Chem.* 1 (1991) 447. doi:10.1039/jm9910100447.
- [2] **Y. Şen, U. Bağci, H.A. Güleç, M. Mutlu,** Modification of Food-Contacting Surfaces by Plasma Polymerization Technique: Reducing the Biofouling of Microorganisms on Stainless Steel Surface, *Food Bioprocess Technol.* 5 (2012) 166–175. doi:10.1007/s11947-009-0248-1.
- [3] **D. Çökeliler, S. Erkut, J. Zemek, H. Biederman, M. Mutlu,** Modification of glass fibers to improve reinforcement: A plasma polymerization technique, *Dent. Mater.* 23 (2007) 335–342. doi:10.1016/j.dental.2006.01.023.
- [4] **S. Mutlu, D. Çökeliler, A. Shard, H. Goktas, B. Ozansoy, M. Mutlu,** Preparation and characterization of ethylenediamine and cysteamine plasma polymerized films on piezoelectric quartz crystal surfaces for a biosensor, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 1249–1255. doi:10.1016/j.tsf.2007.06.074.
- [5] **D. Çökeliler, M. Mutlu,** Performance of amperometric alcohol electrodes prepared by plasma polymerization technique, *Anal. Chim. Acta.* 469 (2002) 217–223. doi:10.1016/S0003-2670(02)00663-3.
- [6] **H.A. Güleç, K. Sarioğlu, M. Mutlu,** Modification of food contacting surfaces by plasma polymerisation technique. Part I: Determination of hydrophilicity, hydrophobicity and surface free energy by contact angle method, *J. Food Eng.* 75 (2006) 187–195. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.04.007.
- [7] **R. Förch, A.N. Chifen, A. Bousquet, H.L. Khor, M. Jungblut, L.-Q. Chu, Z. Zhang, I. Osey-Mensah, E.-K. Sinner, W. Knoll,** Recent and Expected Roles of Plasma-Polymerized Films for Biomedical Applications, *Chem. Vap. Depos.* 13 (2007) 280–294. doi:10.1002/cvde.200604035.
- [8] **E. Tur, B. Onal-Ulusoy, E. Akdogan, M. Mutlu,** Surface modification of

polyethersulfone membrane to improve its hydrophobic characteristics for waste frying oil filtration: Radio frequency plasma treatment, *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (2012) 3402–3411. doi:10.1002/app.34400.

- [9] **C. Zhao, L.-Y. Li, M.-M. Guo, J. Zheng**, Functional polymer thin films designed for antifouling materials and biosensors, *Chem. Pap.* 66 (2012) 323–339. doi:10.2478/s11696-012-0147-1.
- [10] **F.F. Shi**, Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization Synthesis, structural characterization, properties and applications, *Surf. Coatings Technol.* 82 (1996) 1–15. doi:https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02621-5.
- [11] **O. Kylián, A. Choukourov, H. Biederman**, Nanostructured plasma polymers, *Thin Solid Films.* 548 (2013) 1–17. doi:10.1016/j.tsf.2013.09.003.
- [12] **A. Michelmore, D.A. Steele, J.D. Whittle, J.W. Bradley, R.D. Short**, Nanoscale deposition of chemically functionalised films via plasma polymerisation, *RSC Adv.* 3 (2013) 13540. doi:10.1039/c3ra41563e.
- [13] **D. Cossement, L. Denis, D. Cossement, T. Godfroid, F. Renaux, C. Bittencourt, R. Snyders, M. Hecq**, Synthesis of Allylamine Plasma Polymer Films : Correlation between Plasma Diagnostic and Film Characteristics Synthesis of Allylamine Plasma Polymer Films : Correlation between Plasma Diagnostic and Film Characteristics, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) 199–208. doi:10.1002/ppap.200800137.
- [14] **J. Ryssy, E. Prioste-Amaral, D. Assuncao, N. Rogers, G.T.S. Kirby, L.E. Smith, A. Michelmore**, Chemical and physical processes in the retention of functional groups in plasma polymers studied by plasma phase mass spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 4496–4504. doi:10.1039/c5cp05850c.
- [15] **A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, M. Trchova, A. Hollander**, The influence of pulse parameters on film composition during pulsed plasma polymerization of diaminocyclohexane, *Surf. Coatings Technol.* 174–175 (2003) 863–866. doi:10.1016/S0257-8972(03)00575-9.
- [16] **C.-G. Gölander, M.W. Rutland, D.L. Cho, A. Johansson, H. Ringblom, S. Jönsson, H.K. Yasuda**, Structure and surface properties of diaminocyclohexane plasma polymer films, *J. Appl. Polym. Sci.* 49 (1993) 39–51. doi:10.1002/app.1993.070490106.
- [17] **T.R. Gengenbach, R.C. Chatelier, H.J. Griesser**, Correlation of the Nitrogen 1s and Oxygen 1s XPS Binding Energies with Compositional

Changes During Oxidation of Ethylene Diamine Plasma Polymers, *Surf. Interface Anal.* 24 (1996) 611–619. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(19960916)24:9<611::AID-SIA169>3.0.CO;2-7.

- [18] **K. Vasilev, L. Britcher, A. Casanal, H.J. Griesser**, Solvent-induced porosity in ultrathin amine plasma polymer coatings, *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 10915–10921. doi:10.1021/jp803678w.
- [19] **M. Buddhadasa, P.L. Girard-Lauriault**, Plasma co-polymerisation of ethylene, 1,3-butadiene and ammonia mixtures: Amine content and water stability, *Thin Solid Films.* 591 (2015) 76–85. doi:10.1016/j.tsf.2015.08.018.
- [20] **A. Contreras-Garcia, M.R. Wertheimer**, Low-pressure plasma polymerization of acetylene-ammonia mixtures for biomedical applications, *Plasma Chem. Plasma Process.* 33 (2013) 147–163. doi:10.1007/s11090-012-9409-5.
- [21] **E. Gallino, S. Massey, M. Tatoulian, D. Mantovani**, Plasma polymerized allylamine films deposited on 316L stainless steel for cardiovascular stent coatings, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) 2461–2468. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.09.047.
- [22] **K. Vasilev, V.R. Sah, R. V Goreham, C. Ndi, R.D. Short, H.J. Griesser**, Antibacterial surfaces by adsorptive binding of polyvinyl-sulphonate-stabilized silver nanoparticles., *Nanotechnology.* 21 (2010) 215102. doi:10.1088/0957-4484/21/21/215102.
- [23] **S. Taheri, A. Cavallaro, S.N. Christo, L.E. Smith, P. Majewski, M. Barton, J.D. Hayball, K. Vasilev**, Substrate independent silver nanoparticle based antibacterial coatings, *Biomaterials.* 35 (2014) 4601–4609. doi:10.1016/j.biomaterials.2014.02.033.
- [24] **V. Nelea, L. Luo, C.N. Demers, J. Antoniou, A. Petit, S. Lerouge, M. R. Wertheimer, F. Mwale**, Selective inhibition of type X collagen expression in human mesenchymal stem cell differentiation on polymer substrates surface-modified by glow discharge plasma, *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 75A (2005) 216–223. doi:10.1002/jbm.a.30402.
- [25] **F. Mwale, H. Tian, V. Nelea, L. Luo, J. Antoniou, M.R. Wertheimer**, The effect of glow discharge plasma surface modification of polymers on the osteogenic differentiation of committed human mesenchymal stem cells, *Biomaterials.* 27 (2006) 2258–2264. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.11.006.
- [26] **F. Truica-Marasescu, M.R. Wertheimer**, Nitrogen-Rich Plasma-Polymer Films for Biomedical Applications, *Plasma Process. Polym.* 5 (2008) 44–57. doi:10.1002/ppap.200700077.

- [27] **H. Biederman, I.H. Boyaci, P. Bilkova, D. Slavinska, S. Mutlu, J. Zemek, M. Trchova, J. Klimovic, M. Mutlu**, Characterization of glow-discharge-treated cellulose acetate membrane surfaces for single-layer enzyme electrode studies, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 1341–1352. doi:10.1002/app.1559.
- [28] **S. Guimond, B. Hanselmann, M. Amberg, D. Hegemann**, Plasma functionalization of textiles: Specifics and possibilities, *Pure Appl. Chem.* 82 (2010) 1239–1245. doi:10.1351/PAC-CON-09-10-38.
- [29] **J. Robertson**, Diamond-like amorphous carbon, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 37 (2002) 129–281. doi:10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
- [30] **B.D. Beake, S. Zheng, M.R. Alexander**, Nanoindentation testing of plasma-polymerised hexane films, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 3821–3826. doi:10.1023/A:1019626732319.
- [31] **R.H. Pedersen, K. Kustanovich, N. Gadegaard**, Single-step 3D nanolithography using plasma polymerized hexane films, *Microelectron. Eng.* 98 (2012) 167–170. doi:10.1016/j.mee.2012.07.054.
- [32] **K.-H. Hwang, S.-W. Seo, E. Jung, H. Chae, S.M. Cho**, Plasma-polymerized n-hexane and its utilization as multilayer moisture-barrier film with aluminum oxide, *Korean J. Chem. Eng.* 31 (2014) 528–531. doi:10.1007/s11814-013-0278-2.
- [33] **L. I. MAISSEL and R. GLANG**, eds., *"Handbook of Thin Film Technology"*, McGraw-Hill, New York, -1970.
- [34] **J. L. VOSSSEN and W. KERN**, eds., *"Thin Film Processes"**, Academic Press, New York, 1978.
- [35] **R.W. BERRY, P. M. HALL, and M. T. HARRIS**, *"Thin Film Technology"**, Van Nostrand-Reinhold, Princeton, NJ, 1968.
- [36] **J. W. MATTHEWS**, ed., *"Epitaxial Growth"**, Parts A and B, Academic Press, New York, 1975.
- [37] **L. ECKERTOVA**, *"Physics of Thin Films"*, Plenum Press, New York, 1st ed., 1977; 2nd ed., 1986.
- [38] **L. I. MAISSEL and M. FRANCOMBE**, *"An Introduction to Thin Films"*, Gordon and Breach, New York, 1973.

- [39] **R. F. BUNSHAH**, ed., "*Deposition Technologies for Films and Coatings*", Noyes, Park Ridge, NJ, 1982.
- [40] **K. N. TU and R. ROSENBERG**, eds., "*Preparation and Properties of Thin Films*", in "*Treatise on Materials Science and Technology*" (H. Herman, ed.), Vol. 24, Academic Press, New York, 1982.
- [41] **L. ALEKS ANDROV**, "*Growth of Crystalline Semiconductor Materials on Crystal Surfaces*", Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [42] **S. M. SZE**, ed., "*VLSI Technology*", McGraw-Hill, New York, 1983.
- [43] **D. M. MATTOX**, *Thin Solid Films*, 84, 361 (1981).
- [44] **J. A. AMICK, G. L. SCHNÄBLE, and J. L. VOSSSEN**, *Vac. Sei. Technol.*, 14, 1053 (1977).
- [45] **N. SCHWARTZ and R. W. BERRY**, *Phys. Thin Films*, 2, 363 (1964).
- [46] **D.S. CAMPBELL**, *Thin Solid Films*, 32, 3 (1976).
- [47] **S. P. KELLER**, ed., "*Materials, Properties and Preparation*", in "*Handbook on Semiconductors*" (T. S. Moss, ed.), Vol. 3, North-Holland, Amsterdam, 1980.
- [48] **Zor, M.**, Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS₂ Bileşiminin Bazı Fiziksel Özellikleri, Doçentlik Tezi, Ankara, 1982
- [49] **Savaş SÖNMEZOĞLU1, Mehmed KOÇ, Seçkin AKIN**, İnce film üretim teknikleri
- [50] **Holmberg, K., Matthews, A.**, "Coatings Tribology", Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering, s. 442, Tribology Series 28, The Netherlands, 1994.
- [51] **Mattox, D.**, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, s.792, William Andrew, 2010.
- [52] **Smith, D.**, Thin-Film Deposition: Principles and Practice, s. 616, McGraw-Hill Professional, 1995.
- [53] **Ohring, M.**, Materials Science of Thin Films, s. 794, Academic Press, 2001.
- [54] **Dobkin, D.M., Zuraw, M.K.**, Principles of Chemical Vapor Deposition, s. 284, Springer, 2010.
- [55] **Stefan, G.**, Surface Engineering of Die Surfaces: Performance Evaluation And Characterization Of Physical Vapour Deposition (Pvd) Coatings,

- s.120, LAP Lambert Academic Publishing, 2009.
- [56] **Smallman, R.E., Ngan, A.H.W.**, Physical Metallurgy and Advanced Materials, Seventh Edition, s. 672, Butterworth, Heinemann, 2007.
- [57] **John, E.M.**, Physical Vapor Deposition of Thin Films, s. 336, Wiley-Interscience, 2000
- [58] **Türküz, C.**, Ark PVD Yöntemi ile TiN Kaplanmış Kesici Takımların Karakterizasyonu ve Performanslarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1997
- [59] **Oktay, G.**, Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi, Galvanoteknik, 2006. Ürgen, M., Modern Surface Modif. Tech. Ders Notları, İ.T.Ü., İstanbul, 2005
- [60] **Kiyotaka W., Shigeru H.**, Handbook of Sputter Deposition Technology, Hardcover, 1992
- [61] **Hasançebi, Ö.**, Electrical, Structural and Optical Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Method, Yüksek Lisans Tezi, Ankara University, Ankara, 2006
- [62] **Jeffrey B.C., George, W.**, Scherer Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, s. 908, Gulf Professional Publishing, 1990
- [63] **Klein L.C.**, Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes, s.407, William Andrew, 1988
- [64] **Canci, U.**, CBD Yöntemiyle Hazırlanmış Katkılı ve Katkısız CdS İnce Filmlerin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2009
- [65] **Monsieur, J., Caplin, M.D.**, The Electro-Chemical Bath, s. 132, William Freeman, London, 1857. 40. Lin, C., Nguyen, T., Electrochemical Technique Rapidly Evaluating Protective Coating Metals, s. 19, U.S. Dept. of Commerce, 1988
- [66] **Özdemir, R.**, Elektrodepolama Yöntemi ile Elde Edilen ZnFe İnce Filmlerinin Elektriksel Özdirenç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler Yardımıyla İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2010
- [67] **Suryanarayana, C., Koch C.C.**, Non-Equilibrium Processing of Materials; Nanostructured Materials, Pergamer Materials Series, New York, USA,313-344, 1999

- [68] **A. Choukourov, H. Biederman, I. Kholodkov, D. Slavinska, M. Trchova, A. Hollander**, Properties of Amine-Containing Coatings Prepared by Plasma Polymerization
- [69] **Florina Truica-Marasescu, Juan-Carlos Ruiz, Michael R. Wertheimer*** Vacuum-ultraviolet (VUV) Photopolymerization of Amine-rich Thin Films from Ammonia–Hydrocarbon Gas Mixtures
- [70] **Khek-Khiang Chia, Robert E. Cohen, and Michael F. Rubner**, Amine-Rich Polyelectrolyte Multilayer Nanoreactors for in Situ Gold Nanoparticle Synthesis
- [71] **Juan-Carlos Ruiz, Amélie St-Georges-Robillard, Charles Thére'sy, Sophie Lerouge, Michael R. Wertheimer***, Fabrication and Characterisation of Amine-Rich Organic Thin Films: Focus on Stability
- [72] **M. Mutlu, S. Mutlu, M.F. Rosenberg, J. Kane, M.N. Jones, P. Vadgama**, Matrix surface modification by plasma polymerization for enzyme immobilization, *J. Mater. Chem.* 1 (1991) 447. doi:10.1039/jm9910100447.
- [73] **Y. Şen, U. Bağci, H.A. Güleç, M. Mutlu**, Modification of Food-Contacting Surfaces by Plasma Polymerization Technique: Reducing the Biofouling of Microorganisms on Stainless Steel Surface, *Food Bioprocess Technol.* 5 (2012) 166–175. doi:10.1007/s11947-009-0248-1.
- [74] **D. Çökeliler, S. Erkut, J. Zemek, H. Biederman, M. Mutlu**, Modification of glass fibers to improve reinforcement: A plasma polymerization technique, *Dent. Mater.* 23 (2007) 335–342. doi:10.1016/j.dental.2006.01.023.
- [75] **S. Mutlu, D. Çökeliler, A. Shard, H. Goktas, B. Ozansoy, M. Mutlu**, Preparation and characterization of ethylenediamine and cysteamine plasma polymerized films on piezoelectric quartz crystal surfaces for a biosensor, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 1249–1255. doi:10.1016/j.tsf.2007.06.074.
- [76] **D. Çökeliler, M. Mutlu**, Performance of amperometric alcohol electrodes prepared by plasma polymerization technique, *Anal. Chim. Acta.* 469 (2002) 217–223. doi:10.1016/S0003-2670(02)00663-3.
- [77] **H.A. Güleç, K. Sarioğlu, M. Mutlu**, Modification of food contacting surfaces by plasma polymerisation technique. Part I: Determination of hydrophilicity, hydrophobicity and surface free energy by contact angle method, *J. Food Eng.* 75 (2006) 187–195. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.04.007.

- [78] **R. Förch, A.N. Chifen, A. Bousquet, H.L. Khor, M. Jungblut, L.-Q. Chu, Z. Zhang, I. Osey-Mensah, E.-K. Sinner, W. Knoll**, Recent and Expected Roles of Plasma-Polymerized Films for Biomedical Applications, *Chem. Vap. Depos.* 13 (2007) 280–294. doi:10.1002/cvde.200604035.
- [79] **E. Tur, B. Onal-Ulusoy, E. Akdogan, M. Mutlu**, Surface modification of polyethersulfone membrane to improve its hydrophobic characteristics for waste frying oil filtration: Radio frequency plasma treatment, *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (2012) 3402–3411. doi:10.1002/app.34400
- [80] **C. Zhao, L.-Y. Li, M.-M. Guo, J. Zheng**, Functional polymer thin films designed for antifouling materials and biosensors, *Chem. Pap.* 66 (2012) 323–339. doi:10.2478/s11696-012-0147-1.
- [81] **Stephen J. Martin,* Victoria Edwards Granstaff, and Gregory C.** Characterization of a Quartz Crystal Microbalance with Simultaneous Mass and Liquid Loading Frye Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico 87185).
- [82] **Çökeliler, D.**, Aflatoksin tayini için plazma polimerizasyon yöntemi ile kütle hassas immünosensör hazırlanması, doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, 2006.
- [83] **J.-M. Friedt and É. Carry**, Introduction to the quartz tuning fork *American Journal of Physics* 75, 415 (2007); <https://doi.org/10.1119/1.2711826>
- [84] **Su, X., Dai, C., Zhang, J., & O'Shea, S. J.** (2002). Quartz tuning fork biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 17(1), 111-117.
- [85] **Zhang, J., & O'shea, S.** (2003). Tuning forks as micromechanical mass sensitive sensors for bio-or liquid detection. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 94(1), 65-72.
- [86] **Friedt, J. M., & Carry, E.** (2007). Introduction to the quartz tuning fork. *American Journal of Physics*, 75(5), 415-422.
- [87] **Vlassova, S., Schelerb, O., Plaadoa, M., Löhmsa, R., Kurgb, A., Saala, K., & Kinka, I.** (2012). Integrated carbon nanotube fibre–quartz tuning fork biosensor. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 61(1), 48-51.
- [88] **Yıldız, A. ve Genç, Ö.**, 1993, *Enstrümental Analiz Teknikleri*, H. Ü. yayınları A-46, Ankara, 480s.
- [89] **Ratner, B. D., 1996**, Surface diagnostics of plasma-treated materials. *Plasma*

Processing of Polymers. d' Agostino, R., Favia, P., Fracassi, F.(eds.),
Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 211-220.





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Hatice Ferda ÖZGÜZAR
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 15.03.1992/Konya
E-posta : hfozguzar@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Yıl	Yer	Görev
2015-2017	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	%100 Proje Bursiyeri

YABANCI DİL:

İngilizce (Anadil Seviyesi)

Almanca (Başlangıç Seviyesi)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

ÖZGÜZAR H.F., KALELİ CAN G., KABAY G., MUTLU M., Stability Enhancement of Amine-rich Thin Films by Plasma Polymerized n(hexane) Pre-coating, Applied Surface Coating (submitted)

13th Nano-TR Nanoscience and Nanotechnology Conference, 22-25 October 2017, Antalya/TURKEY, “Designing an Immunosensor with Quartz Tuning Fork for Detection of Ochratoxin A” Oral Presentation