

**TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ANODİK ALÜMİNYUM OKSİT İNCE FİLMER ÜZERİNDE YÜZEY  
PLAZMON REZONANS SPEKTROSKOPİSİ KULLANILARAK SPESİFİK  
BİYOLOJİK ETKİLEŞİMLERİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Eylül DEMİR**

**Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatih BÜYÜKSERİN**

**NİSAN 2020**

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı



.....  
**Prof. Dr. Osman EROGUL**  
Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığını onaylarım.



.....  
**Prof. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR**  
Ana Bilim Dalı Başkanı

TOBB ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 161611023 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Eylül DEMİR**'in ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ANODİK ALÜMİNYUM OKSİT İNCE FİLMER ÜZERİNDE YÜZEY PLAZMON REZONANS SPEKTROSKOPİSİ KULLANILARAK SPESİFİK BİYOLOJİK ETKİLEŞİMLERİN ARAŞTIRILMASI**” başlıklı tezi **22/04/2020** tarihinde aşağıda imzaları olan jüri tarafından kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fatih BÜYÜKSERİN**

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi



**Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Hatice DURAN DURMUŞ**

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi



**Doç. Dr. Gökhan DEMİREL**

Gazi 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.



Eylül Demir





## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ALÜMİNYUM OKSİT İNCE FİLMER ÜZERİNDE YÜZEY PLAZMON  
REZONANS SPEKTROSKOPİSİ KULLANILARAK SPESİFİK BİYOLOJİK  
ETKİLEŞİMLERİN ARAŞTIRILMASI

Eylül Demir

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatih Büyükserin

Tarih: Nisan 2020

Yüzey Plazmon Rezonans (YPR) spektroskopisi, biyoloji, biyokimya ve tıp bilimleri alanlarındaki etiketsiz, gerçek zamanlı ve noninvaziv özellikleri nedeniyle olağanüstü optik biyo-algılama aracı olarak kullanılmaktadır. Kinetik, afinite, bir etkileşimin özgüllüğü ve ilgilenilen bir örnekte bulunan seçilmiş moleküllerin konsantrasyonları gibi sorular YPR tarafından cevaplanabilmektedir.

Anodik alüminyum oksit (AAO) ince filmlerin yüksek porozite, kontrol edilebilir por çapı ve kalınlığı, artırılmış yüzey alanı-hacim oranı, termal ve kimyasal kararlılığa sahip olması, biyoyumlu olması sebebiyle gaz sensörü, güneş pilleri gibi sektörlerin yanı sıra ilaç salınımı, biyosensör ve biyomedikal alanlardaki kullanımını artırmıştır. Litografi, maskeleme ve kalıp olarak kullanılarak nanoboyutta malzeme üretiminde kullanılan AAO ince filmlerin kendisi de optik biyosensör alanında YPR spektroskopisinde de sıklıkla kullanılmaktadır. YPR sistemine eklenen AAO ince filmlerin optik dalga kılavuzu olarak davranması ile yüzey plazmonuna ek olarak farklı



modların elde edilmesi sağlanmaktadır. Literatürde iki aşamalı anodizasyon ile üretilen, voltaj azaltma yöntemi ile elde edilmiş serbest duran AAO filmlerin direkt olarak üretilip yüzey plazmon rezonans spektroskopisinde kullanımının olmadığı gözlemlenmiştir.

Tez çalışmasında, öncelikle laboratuvar koşullarında üretimi gerçekleştirilen AAO ince filmlerin kalınlık ve porozite değerlerine göre elde edilmesi beklenen modlar Winspall 3.02 simülasyon programı kullanılarak tespit edilmiştir. Ardından iki aşamalı anodizasyon ile serbest duran AAO ince filmlerin kalınlık optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Farklı derişimlerde  $H_3PO_4$  ve NaOH çözeltileri kullanılarak, farklı sürelerde kimyasal aşındırma yöntemleri denenmiştir. Filmlerin aşındırma sırasında bir yüzeyinin korunması için polikarbonat ile kaplanma ve kenarlarından cam yüzey üzerine bantlanması gibi farklı metotlar denenmiştir. Ayrıca yağ-asit arayüzeyinde kimyasal aşındırma işlemleri yapılmıştır. Aşındırma yöntemleri ile homojen film kalınlığının elde edilememesi üzerine ikinci anodizasyon süresi azaltılarak filmlerin inceltmesi sağlanmıştır. Dört farklı anodizasyon süresi denenmiş ve serbest duran 1,5 mikrometre kalınlığındaki AAO ince filmlerin üretimi yapılmıştır. Por yapısı ve kalınlıkları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Porozite değerleri belirlenen AAO filmlerin efektif dielektrik sabitleri Maxwell-Garnett formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

YPR spektroskopisinde Kretschmann konfigürasyonu kullanılmıştır. Saçtırma yöntemi ile altın kaplanan yüksek kırılma indisli camlar ile AAO ince filmlerin birleştirilmesi ile alınan spektroskopi sonucundaki verilerden kalınlık ve dielektrik sabiti analizleri Winspall programı ile yapılmıştır. Kalınlıkların SEM sonucunda elde edilen veriler ile örtüştüğü gösterilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Anodik alüminyum oksit, Biyosensör, Yüzey plazmon rezonans spektroskopisi, Optik dalga kılavuzu spektroskopisi.

## **ABSTRACT**

Master of Science

### **INVESTIGATION OF SPECIFIC BIOLOGICAL INTERACTIONS USING SURFACE PLASMON RESONANCE SPECTROSCOPY ON ALUMINUM OXIDE THIN FILMS**

Eylül Demir

TOBB University of Economics and Technology  
Institute of Natural and Applied Sciences  
Micro and Nanotechnology Science Programme

Supervisor: Prof. Dr. Fatih Büyükserin

Date: April 2020

Surface Plasmon Resonance (SPR) spectroscopy is used as outstanding optical biodetection tool by the reason of its unlabeled, real-time and noninvasive properties in biology, biochemistry and medical sciences areas. Questions such as kinetics, the specificity, affinity of an interaction, and concentrations of selected molecules in a sample of interest can be answered by SPR.

Anodic aluminum oxide (AAO) thin films use in the field of drug release, biosensors and biomedical increased in addition to gas sensors, solar cells areas, due to its high porosity, controllable pore diameter and thickness, increased surface area-volume ratio, thermal and chemical stability, biocompatibility. AAO thin films, which are used in nanoscale material production using lithography, masking and molds, are also frequently used in SPR spectroscopy in the field of optical biosensors. In addition to the surface plasmon, different modes are obtained by acting as an optical waveguide of AAO thin films when added to the SPR system. In literature, it has been observed that free standing AAO films produced by two-step anodization and obtained by

voltage reduction method are directly produced and are not used in surface plasmon resonance spectroscopy.

In this thesis, the modes expected to be obtained according to the thickness and porosity values of AAO thin films produced under laboratory conditions were determined with the Winspall 3.02 simulation program. Then, thickness optimization studies of AAO thin films, which were freed with two-stage anodization, were carried out. Chemical etching methods have been tried at different times by using  $H_3PO_4$  and NaOH solutions in different concentrations. Different methods such as coating with polycarbonate and taped from the edges of the films to the glass surface have been tried to protect a surface during abrasion. In addition, chemical etching processes were carried out at the oil-acid interface. Since the homogeneous film thickness could not be obtained by etching methods, the second anodization time was reduced and the films were thinned. Four different anodization times have been tried and the free standing 1.5 micrometer thick AAO thin films have been produced. The pore structure and thicknesses are characterized by scanning electron microscopy (SEM). The effective dielectric constants of AAO thin films whose porosity values were determined by SEM images, were calculated with the Maxwell-Garnett formula. Kretschmann configuration was used in SPR spectroscopy. Thickness and dielectric constant analyzes were made with the data of spectroscopy obtained by combining high refractive index glasses that are gold coated with sputtering method and AAO thin films using Winspall program. The thicknesses that are obtained from analysis are similar with the result os SEM.

**Keywords:** Anodic aluminum oxide, Biosensor, Surface plasmon resonance spectroscopy, Optical waveguide spectroscopy.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini esirgemedi, büyük bir sabırla bana yol gösteren, sınırlarımı zorlamam için beni daha fazla çalışmaya iten değerli danışman hocam Prof. Dr. Fatih Büyükserin'e,

Tez çalışmamın her anında rahatlıkla iletişime geçebildiğim, iki kızı ile ilgilenirken bile bilgi ve yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocam Doç. Dr. Hatice Duran Durmuş'a,

Tez çalışmalarımın bir kısmını yapabilmem için laboratuvarını açan Dr. Öğr. Üyesi İlke ANAÇ ve bu süreçte yardım eden öğrencilerine,

İhtiyacım olduğunda her zaman yanımda olarak bilgilerini esirgemedi paylaşan Büyükserin Araştırma Grubu üyelerine,

Küçük yaşta evden ayrılarak hayata erken atılmama olanak sağlayan, hayatım boyunca başardıklarımın kaynağı olan, bana sonsuz güvenen ve bunu hissettiren, en kötü zamanlarımda bile moralimi düzeltmek için benden uzakta, saatlerce telefon başında beni motive eden ve her türlü fedakârlığı yapan canım annem ve babama; sevgisini esirgemeyen abime ve bana abla olmanın ne kadar güzel bir his olduğunu öğreten minik kardeşime;

Hayatımın her anında yanımda olup bu zorlu tez sürecimde de beni yalnız bırakmayan, sevgisini ve desteklerini esirgemeyen moral kaynağım, hayatımı paylaşmaktan mutluluk duyduğum Salih'e,

Lisansta başlayan arkadaşlığımızın, yıllar içerisinde oda arkadaşı, ev arkadaşı ve iş arkadaşı olarak ilerlemesiyle hayatımın büyük bir bölümünde yer alan, her zaman dostluğunu ve desteğini hissettiğim canım arkadaşım Gözde'ye; ne kadar uzakta olursa olsun her zaman yanımda hissettiğim dostum Gülşah'a; lisede çömezimken şimdi doktorum olan Habibe'ye, lisans eğitimimden başlayan süreçte, benimle bilgilerini paylaşıp her zaman elinden geleni yapan ve pozitifliği ile beni rahatlatan önce hocam dediğim sonra hocam demekten vazgeçemediğim Zehra Hocam'a; SPR cihazının kullanımında yardımlarını esirgemeyen Göktürk'e,

Eğitimim boyunca bilimsel araştırma yapmama imkân sağlayan ve finansal olarak beni destekleyen TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi'ne; 2210-A Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı ile finansal desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a çok teşekkür ederim.





## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>viii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>x</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>xiv</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Anodik Alüminyum Oksit (AAO) Filmler .....	<b>6</b>
1.2 YüzeY Plazmon Rezonans Spektroskopisi .....	<b>7</b>
1.3 Optik Dalga Kılavuzu Spektroskopisi .....	<b>13</b>
1.4 Etkin Ortam Teorisi .....	<b>16</b>
1.5 Tezin Amacı .....	<b>18</b>
<b>2. AAO İNCE FİLMLEİN YÜZEY PLAZMON REZONANS SPEKTROSKOPİSİNDE PLATFORM OLARAK KULLANIMI</b> .....	<b>19</b>
2.1 Giriş .....	<b>19</b>
2.2 Simülasyon Çalışmaları .....	<b>20</b>
2.3 Deneysel Çalışmalar .....	<b>21</b>
2.3.1 Malzemeler .....	<b>21</b>
2.3.2 Yöntemler .....	<b>21</b>
2.3.2.1 AAO membranların üretimi ve karakterizasyonu .....	<b>21</b>
2.3.2.2 AAO filmlerin kalınlık optimizasyon çalışmaları .....	<b>22</b>
2.3.2.2.1 Polikarbonat kaplanarak kalınlık optimizasyonu .....	<b>23</b>
2.3.2.2.2 Yağ-asit arayüzeyinde kalınlık optimizasyonu .....	<b>24</b>
2.3.2.2.3 AAO filmleri yüzeye bantlama işlemi ile kalınlık optimizasyonu .....	<b>25</b>
2.3.2.2.4 İkinci anodizasyon süresinin değiştirilmesi ile kalınlık optimizasyonu .....	<b>25</b>
2.3.2.3 Cam altaşların yüzey modifikasyonu .....	<b>25</b>
2.3.2.4 AAO filmlerin YPR platformu olarak hazırlanması .....	<b>26</b>
2.4 Sonuçlar ve Tartışmalar .....	<b>27</b>
<b>3. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	<b>41</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>43</b>
<b>ÖZ GEÇMİŞ</b> .....	<b>47</b>







## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1. 1: Nano boyuttaki malzemelerin ölçeklendirilmesi (Panneerselvam & Choi, 2014) .....	1
Şekil 1. 2: Tipik biyosensör bileşenleri.....	3
Şekil 1.3: Elektrik alan ile yüzey plazmon rezonansının uyarımı.....	9
Şekil 1.4: (a) Snell yasasına göre ışığın kırınımı, (b) Yansıyan ışığın polarizasyonu .....	10
Şekil 1.5: Yüzeğe adsorplanma ile rezonans açısında meydana gelen kayma.....	12
Şekil 1.6: YPR cihazından alınan ölçüm: (a) statik (b) kinetik ölçüm.....	12
Şekil 1.7: Ligant-analit etkileşimine bağlı olarak değişen rezonans açısı .....	13
Şekil 1.8: Prizma birleştirmeli Kretschmann konfigürasyonu ve optik dalga kılavuz modları .....	14
Şekil 1.9: MiniERG grubu bünyesinde bulunan YPR cihazının optik bileşenlerinin teknik gösterimi.....	15
Şekil 1.10: YPR cihazından alınan örnek ölçüm geliş açısı-yansıma değişimi, dalga kılavuz modları.....	15
Şekil 2.1: Geleneksel Al/AAO ve AAO YPR platformu.....	19
Şekil 2.2: İdeal koşullardaki 1500 nm AAO ince filmin simülasyonu .....	21
Şekil 2.3: Al folyonun anodizasyonu ile serbest duran AAO filmlerin elde edilme aşamaları .....	22
Şekil 2.4: Birinci anodizasyon sonrası ve ikinci anodizasyon sonrası Al folyo. ....	23
Şekil 2.5: Anodizasyon işlemleri sonucunda 30 dk asit çözeltisinde tutulan Al folyodan ayrılan AAO ince filmler .....	23
Şekil 2.6: (a) Al folyodan sıyrılan AAO ince film (b) %6 PC ile kaplama sonrası AAO film.....	24
Şekil 2.7: Yağ-asit arayüzünde AAO filmlerin aşındırma işlemi gösterimi .....	25

Şekil 2.8: Boş, 50 nm altın kaplanmış ve AAO ince film yerleştirilmiş Sf6 camı ....	27
Şekil 2.9: İkinci anodizasyon sonucunda iyi ve dallanmış yüzeyler.....	28
Şekil 2.10: İkinci anodizasyonda 50 V potansiyel farkta 20 dakika tutulan AAO ince film .....	28
Şekil 2.11: DCM uygulaması sonrasında elde edilen parçalanmış ve çözünmemiş PC kaplı AAO filmler .....	28
Şekil 2.12: %3 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> çözeltisinde 45 dakika bekletilen PC-AAO filmler.....	29
Şekil 2.13: 0.1 M NaOH çözeltisinde 5 dakika bekletilen PC-AAO filmler .....	29
Şekil 2.14: Yağ-asit arayüzeyinde (a,b) 20 dk ve (c,d) 30 dk bekletilen AAO filmler.....	30
Şekil 2.15: (a) İkinci anodizasyonda 50 V potansiyel farkta 20 dakika tutulan AAO ince filmin (b) %5 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> çözeltisinde 15 dakika, (c) ve (d) %5 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> çözeltisinde 30 dakika (e) %1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> çözeltisinde 60 dakika (f) 0.1 M NaOH çözeltisinde 1 dakika aşındırılması .....	31
Şekil 2.16: İkinci anodizasyonda 50 V potansiyel farkta 10 dakika tutulan AAO ince film .....	32
Şekil 2.17: (a) İkinci anodizasyonda 50 V potansiyel farkta 10 dakika tutulan AAO ince filmin, (b) %1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> çözeltisinde 15 dakika, (c) ve (d) %1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> çözeltisinde 30 dakika (e) %3 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> çözeltisinde 30 dakika (f) %1 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> çözeltisinde 60 dakika aşındırılması .....	32
Şekil 2.18: İkinci anodizasyonda 50 V potansiyel farkta 7 dakika tutulan film (a) iyi yüzey, (b) dallanmış yüzey,(c) yan kesit ve (d) por yapısı .....	33
Şekil 2.19: (a) İkinci anodizasyonda 50 V potansiyel farkta 7 dakika tutulan AAO ince filmin, (b) %3 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> çözeltisinde 30 dakika (c) %3 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> çözeltisinde 45 dakika aşındırılması .....	34
Şekil 2.20: İkinci anodizasyonda 50 V potansiyel farkta 2 dakika tutulan AAO filmin iyi ve dallanmış yüzeylerinin por yapıları.....	34
Şekil 2.21: İkinci anodizasyonda 50 V potansiyel farkta 2 dakika tutulan AAO ince filmin yan kesiti.....	35
Şekil 2.22: İkinci anodizasyondaki voltaj süresi-film kalınlığı grafiği.....	36
Şekil 2.23: AAO ince filmleri YPR spektroskopisinde kullanımının gösterimi .....	36

Şekil 2.24: Altın kaplanmış Sf6 camının YPR simülasyonu .....	37
Şekil 2.25: LaSFN9 ve SF6 camlarının YPR verileri .....	37
Şekil 2.26: AAO-alttaş optik dalga kılavuzu spektrumu .....	38
Şekil 2.27: AAO-alttaş analiz ile ölçüm karşılaştırılması.....	39
Şekil 2.28: Distile su geçirilen AAO-alttaş sisteminin ODK spektrumu.....	40





## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1: Porozitesi hesaplanan AAO filmlerin efektif dielektrik sabiti

38

Çizelge 2.2: AAO ince film ile hazırlanan YPR platformu bileşenlerinin dielektrik sabitleri

.....39



## KISALTMALAR

<b>nm</b>	: Nanometre
<b>NP</b>	: Nanoparçacık
<b>NM</b>	: Nanoyapılı Malzemeler
<b>YPR</b>	: Yüzey Plazmon Rezonans
<b>YP</b>	: Yüzey Plazmon
<b>AAO</b>	: Anodik Alüminyum Oksit
<b>TIR</b>	: Toplam İç Yansıma
<b>EOT</b>	: Etkin Ortam Teorisi
<b>ODK</b>	: Optik Dalga Kılavuzu
<b>PC</b>	: Polikarbonat
<b>DCM</b>	: Diklorometan
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>FWHM</b>	: Yarı Doruktaki Genişlik







## SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
$\epsilon$	Dielektrik sabiti
$n$	Kırılma indisi
$\theta$	Açı
$\lambda$	Dalgaboyu
$\alpha$	Polarizebilite

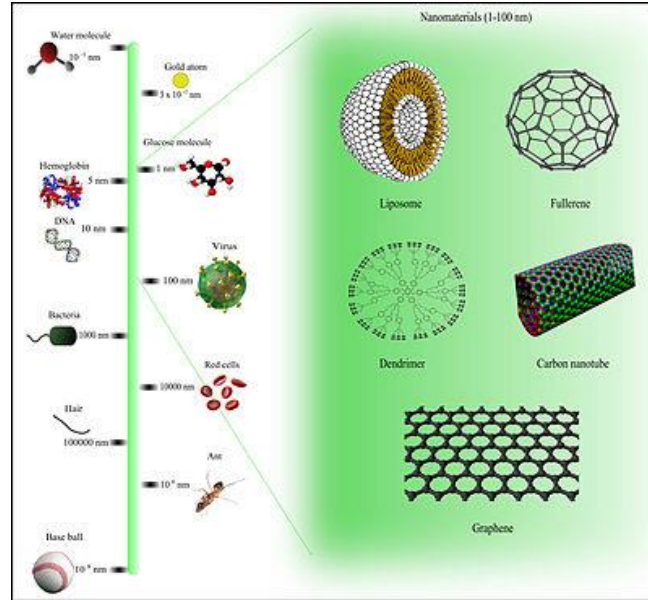






## 1. GİRİŞ

Nanobilim ve nanoteknolojinin arkasındaki fikir ve kavramlar, fizikçi bilim adamı Richard Feynman'ın Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde (CalTech) 29 Aralık 1959'da bir Amerikan Fizik Derneği toplantısında "Altta Çok Oda Var" başlıklı bir konuşması ile başladı. Konuşmasında Feynman, bilim adamlarının bireysel atomları ve molekülleri manipüle edebileceği ve kontrol edebileceği bir süreci tarif etti (Feynman, 1992). On yıl sonra, ultra hassas işleme konusundaki araştırmalarında Profesör Norio Taniguchi nanoteknoloji terimini icat etti. Bireysel atomları "görebilen" tarama tünelleme mikroskopunun 1981'de geliştirilmesi ile modern nanoteknoloji başladı. Tanım olarak nanoteknoloji, maddelerin nano ölçekte anlaşılması, kontrolü ve manipülasyonu ile belirli bir amaca yönelik olarak tasarlanması ve kullanılmasıdır. Bir nanometre (nm),  $10^{-9}$  metre uzunluğunda bir Uluslararası Birim Sistemi (SI) birimidir. Prensip olarak nanoyapılı malzemeler, en az bir boyutta 1–1000 nm uzunluğunda malzemeler olarak tanımlanır; bununla birlikte, bunlar genellikle 1 ile 100 nm aralığında çap olarak tanımlanır (Şekil 1.1).



Şekil 1. 1: Nano boyuttaki malzemelerin ölçeklendirilmesi (Panneerselvam & Choi, 2014)

Nanoparçacıklar (NP'ler) ve nanoyapılı malzemeler (NM'ler), aktif bir araştırma alanını ve birçok uygulama alanında tam genişlemeye sahip bir tekno-ekonomik sektörü temsil eder. NP'ler ve NM'ler, erime noktası, ıslanabilirlik, elektriksel ve termal iletkenlik, katalitik aktivite, ışık Emilimi ve saçılma gibi ayarlanabilir fizikokimyasal özellikleri nedeniyle teknolojik ilerlemelerde önem kazanmıştır. Nanomalzemeler aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşım ve kendi kendini sentezleme yöntemi ile geliştirilebilmektedir. Mekanik taşlama, elektrokimyasal dağlama, sol-jel yöntemi, çöktürme, litografi vb. metotlar ile nanomalzemeler sentezlenmektedir. Mevcut NP'lerin ve NM'lerin çoğu materyal esaslı karbon, organik, kompozit ve inorganik bazlı olmak üzere dört kategoride organize edilebilir. Karbon bazlı nanomateryaller; fullerenler, karbon nanotüpler, karbon nanofiberler, karbon siyahı, grafen ve karbon soğanları karbon bazlı NM'ler kategorisi altında yer alır (Kumar, 2016). Organik bazlı nanomalzemeler; moleküllerin kendi kendine toplanması ve tasarımı için kovalent olmayan (zayıf) etkileşimlerin kullanılması, organik NM'leri dendrimerler, miseller, lipozomlar ve polimer NP'ler gibi istenen yapılara dönüştürmeye yardımcı olur. Kompozit bazlı nanomalzemeler; nano ölçekli boyutta bir fazı olan NP'leri, NP'leri daha büyük veya dökme tip malzemelerle kombine edilmiş diğer NP'lerle veya NP'lerle birleştirebilen NM'lerdir. Son olarak inorganik bazlı nanomalzemeler; metal ve metal oksit NP'leri ve NM'leri içerir. Au veya Ag NP'ler gibi metaller, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ve ZnO gibi metal oksitler, silikon ve seramikler gibi yarı iletkenler halinde sentezlenebilir (Jeevanandam et al., 2018).

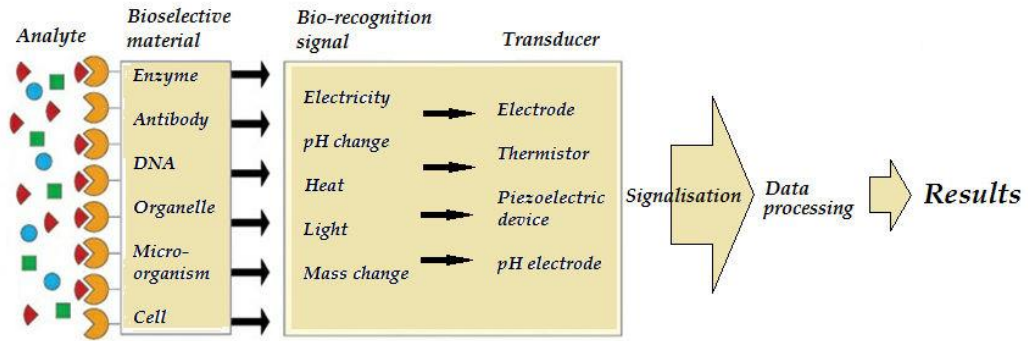
Nanomalzemeler, enerji alanında fotokataliz, güneş pilleri, gaz sensörleri ve yakıt pillerinde; elektronik alanında yarı iletken cihazlar, kuantum bilgisayarlarda; paketleme alanında nanokompozit plastikler, akıllı paketleme için polimerlerde; medikal uygulamalarda teşhis cihazları, ilaç taşınımı, biyo görüntüleme, nanotıp ve biyosensörlerde sıklıkla kullanılmaktadır (Malhotra & Ali, 2018).

“Biyosensör” terimi, ilaç keşfi, teşhis, biyotıp, gıda güvenliği ve işleme, çevresel izleme, savunma ve güvenlik gibi çok çeşitli uygulamalara sahip biyolojik algılama elemanını içeren, biyolojik bir sonucu elektrik sinyaline çeviren güçlü ve yenilikçi analitik cihazı ifade eder. Biyosensörler pH ve sıcaklık gibi fiziksel parametrelerden bağımsız olarak son derece spesifik olmalı ve tekrar kullanılabilir olmalıdır.



Biyosensörlerin üretimi, malzemeleri, dönüştürücü cihazlar ve immobilizasyon yöntemleri kimya, biyoloji ve mühendislikte multidisipliner araştırma gerektirir. Biyosensörlerde kullanılan materyaller mekanizmalarına göre üç gruba ayrılır: enzimleri içeren biyokatalitik grup, antikorlar ve nükleik asitleri içeren biyoafinite grubu ve mikroorganizmalar içeren mikrop bazlı gruplardır. Biyosensörler tarafından kullanılan biyo tanıyıcı elementler genellikle enzimler, antikorlar, antijenler, reseptörler, nükleik asitler, bütün hücreler ve dokular dahil olmak üzere biyolojik materyallerdir (Damborský et al., 2016).

Tipik bir biyosensöre bakıldığında (Şekil 1.2) biyotanıyıcı element, enerji çevirici ve sinyal işleme olarak üç ana kısımdan oluşur. Burada biyotanıyıcı element biyosensörün tipini belirleyen biyolojik materyallerdir. Enerji çevirici kısım, yüzeyde meydana gelen reaksiyonu dijital ortamda okunabilmesi için sinyale çevirir. Sinyal işleme ise yansıma, elektrokimya ve renk değişimi gibi bir çıktıya dönüştürülerek algılamamanın sağlanmasında rol alır.



Şekil 1. 2: Tipik biyosensör bileşenleri (Kivirand et al., 2013)

Clark ve Lyons tarafından 1962’de biyolojik numunelerdeki glikozu ölçmek için icat edilen ilk biyosensör, hareketsizleştirilmiş glikoz oksidaz elektrot kullanılarak oksijen veya hidrojen peroksidin elektrokimyasal tespiti stratejisini kullanmıştır (Clark & Lyons, 1962). O zamandan beri, biyosensörlerin hem teknoloji hem de uygulamalarında, elektrokimya, nanoteknoloji ve biyoelektronik ile ilgili yenilikçi yaklaşımları ile büyük ilerleme kaydedilmiştir. Zaman içerisinde elektrokimyasal, kimyasal, potansiyometrik, kalorimetrik, piezoelektrik tabanlı ve optik biyosensörler geliştirilmiştir. İlk enzime dayalı sensör, 1967 yılında Updike ve Hicks tarafından rapor edilmiştir. Enzim biyosensörleri, immobilizasyon yöntemleri, yani enzimlerin

van der Waals kuvvetleri, iyonik bağ veya kovalent bağ ile adsorpsiyonu üzerine tasarlanmıştır. Bu amaç için yaygın olarak kullanılan enzimler oksidoredüktazlar, polifenol oksidazlar, peroksidazlar ve aminooksidazlardır. İlk mikrop bazlı veya hücre tabanlı sensör Diviès tarafından gerçekleştirilmiştir (Diviès, 1975). Doku bazlı sensörler için gereken dokular, bitki ve hayvan kaynaklarından doğmaktadır. İlgili analit, bu işlemlerin bir inhibitörü veya bir substratı olabilir. Rechnitz, amino asit argininin belirlenmesi için ilk doku bazlı sensörü geliştirmiştir. Organel bazlı sensörler membranlar, kloroplastlar, mitokondri ve mikrozomlar kullanılarak yapılmıştır (Rechnitz, 1978). Bununla birlikte, bu tip biyosensör için stabilite yüksektir, fakat tespit süresi daha uzundur ve özgüllüğü azalmaktadır. İmmünosensörler, antikorların ilgili antijenlerine karşı yüksek afiniteye sahip olmaları, yani antikorların spesifik olarak patojenlere veya toksinlere bağlanması veya konakçının bağışıklık sisteminin bileşenleri ile etkileşime girmesi üzerine kurulmuştur. DNA biyosensörleri, tek zincirli nükleik asit molekülünün bir numunedeki tamamlayıcı ipliğini tanıyabilme ve ona bağlanabilme özelliği üzerine tasarlanmıştır. Etkileşim, iki nükleik asit şeridi arasında kararlı hidrojen bağlarının oluşumundan kaynaklanmaktadır. Manyetik biyosensörler, manyetorezistans etkisi kullanarak mikroakışkan kanallardaki manyetik mikro ve nanopartikülleri tespit eder. Bu minyatür biyosensörler hassasiyet ve boyut açısından büyük bir potansiyele sahiptir (Scognamiglio et al., 2014). Piezoelektrik biyosensörler iki tiptir: kuvars kristali mikro terazisi ve yüzey akustik dalga cihazı. Bunlar, kristal yapıdaki kütle değişiklikleri nedeniyle bir piezoelektrik kristalin rezonans frekansındaki değişikliklerin ölçülmesine dayanır. Elektrokimyasal biyosensör, elektron tüketen veya üreten enzimatik katalizin reaksiyonuna dayanır. Bu tip enzimler redoks enzimleri olarak adlandırılır. Bu biyosensörün alttaşı genellikle bir sayaç, referans ve çalışma tipi gibi üç elektrot içerir.

Optik biyosensörler, bir ışık kaynağının yanı sıra belirli özelliklere sahip bir ışık demeti oluşturmak ve bu ışığı bir modifiye etmek için ekipmanlara, modifiye edilmiş bir algılama kafasına ve bir fotodetektör ile birleştirmek için çok sayıda optik bileşene sahiptir (Leatherbarrow & Edwards, 1999). Bir transdüser sistemiyle entegre edilmiş bir biyo tanıyıcı elemanı bulunan kompakt bir analitik cihazdır. Optik fiberler, soğurma, saçılma ve flüoresans gibi ışığın farklı özelliklerine dayanarak algılama elemanlarının saptanmasına izin verir. Reaksiyon, etkileşen yüzeyin kırılma

indeksindeki değişikliğin bir sonucu olarak yukarıda belirtilen özelliklerin herhangi birinde değişikliklere neden olur. Örneğin, biyolojik elementler antikorsa ve bir metal tabaka ile bağlıysa, bu tabaka ile temas eden ortamın kırılma indisi değişecektir. Bu, sadece ışığın dalga boyunu değiştirerek tek bir katmandaki birden çok öğenin analiz edilmesini sağlar.

Optik biyosensörler, biyolojik ve kimyasal maddelerin yüksek hassasiyetli, spesifik ve düşük maliyetli bir şekilde gerçek zamanlı ve etiketsiz tespitini sağlamada geleneksel analitik tekniklere göre belirgin avantajlar sunar. Optik biyoalgılama ayrıca mikroelektronik, mikroelektromekanik sistemler (MEMS), mikro/nano-teknolojiler, moleküler biyoloji, biyoteknoloji ve kimya gibi multidisipliner yaklaşımlarla tamamlanmaktadır. Bu gelişmeler, optik biyo-duyarlılığın avantajları ile birleştğinde, son on yılda uygulamalarda üstel bir büyümeye yol açmıştır. Optik biyosensörler sağlık, çevre analizleri ve biyoteknoloji endüstrisinde uygulanır. Bu uygulamalar, düşük konsantrasyon ve gerekli analit miktarı, hızlı analizin tamamlanması ve sensör çipinin yeniden kullanılabilirliği gibi birçok avantajdan yararlanır (Damborský et al., 2016; Dey & Goswami, 2011).

Biyosensörlerde, etiketli ve etiketsiz olmak üzere iki şekilde tespit sağlanmaktadır. Bir etiket, moleküler varlığını veya aktivitesini saptamak için ilgili moleküle kimyasal veya geçici olarak bağlanan, kendi öz özelliklerini potansiyel olarak değiştirebilen herhangi bir yabancı molekül olarak tanımlanır. Etiket-tabanlı algılama, sentez ve saflaştırmayı birleştiren, genellikle düşük verimi olan bir hazırlama aşaması olarak bir etiketleme işlemi gerektirir. Bu tip biyosensörler güvenilir olsa da, genellikle hareketsizleştirilmiş hedef protein ile üretilen spesifik algılama elemanın (etiketin) kombinasyonunu gerektirir (Turner, 2013). Floresan, kemilüminesan ve nanoparçacık etiketleme genellikle kovalent bağlamayı içerirken, bazı elektrokimyasal olarak aktif prob etiketlemesi, moleküller arası bağlamanın sadece geçici olarak eklenmesini gerektirir. İzotopik etiketleme, tespit edilebilir bir fark yaratmak için hedef moleküllere “hafif” ve “ağır” elementlerin dahil edilmesini gerektirmektedir. Diğer taraftan, etiket içermeyen yöntem, etiketlenmemiş veya etiketlenmesi zor olan hedef moleküllerin saptanmasına izin verir. Etiketsiz saptama yöntemleri, moleküler ağırlık (örn., kütle spektroskopisi), kırılma indisi (örn., yüzey plazmon rezonans, lokalize yüzey plazmon rezonans) ve moleküler yük veya aktiviteyi izlemek için moleküllerin

biyofiziksel özelliklerini kullanır. Ayrıca, bu yöntemler moleküler olayları gerçek zamanlı olarak izlemek için kullanılabilir. Etiketsiz algılama için ana avantaj, yöntemler sadece doğal proteinleri ve ligandları kullandığı için daha doğrudan bilgi edinilebilmesidir (Syahir et al., 2015). Biyoteknolojinin biyomühendislik, elektrik ve elektronik mühendisliği ile ilgili disiplinler arası yaklaşımları, tıp ve çevre bilimi alanlarında geniş bir uygulama yelpazesine sahip çeşitli tespit yöntemleri için etiketsiz biyosensörler geliştirmenin yolunu açmıştır (Cırtan et al., 2013; Sang et al., 2016).

### **1.1 Anodik Alüminyum Oksit (AAO) Filmler**

Son yıllarda, hazırlanma kolaylığı, kimyasal ve fiziksel özellikleri uyarlama imkânı nedeniyle gaz sensörü (Abrego et al., 2012), güneş pilleri (Dang & Singh, 2015), ilaç salınımı (Altuntas et al., 2016) ve biyomedikal uygulamalar gibi çeşitli alanlarda metal oksit bazlı nanomalzemeler ortaya çıkmaktadır. Genel olarak, nano-gözenekli alümina, yüksek yüzey alanı/hacim oranı, termal kararlılık, kimyasal kararlılık, elektrik yalıtımı, benzersiz gözenek yapılarının oluşumu, yüksek gözeneklilik, kendinden organize gözenek yapısı, toksik olmayan, biyoaktif ve biyouyumlu olma gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Ek olarak, nanoporların sistematik olarak düzenlenmesi, özellikle ayrıştırma, ilaç salınımı ve biyosensör gibi çeşitli uygulamalar için gözenek çapları ile gözenek uzunluğu arasında yüksek en-boy oranlarına sahip gözenekler büyük ilgi görmektedir. Bu nedenle, yüksek yüzey alanına sahip gözeneklerin geometrik düzenlemeleri, son derece nadir ve önemli biyolojik varlıkların tespiti için biyo-algılamada umut vaat etmektedir. Ayrıca düzenli nanoporlu yapısı sayesinde birçok alanda kalıp malzeme olarak kullanılmaktadır (Jung et al., 2018).

Anodik alüminyum oksit malzemelerin iki aşamalı elektrokimyasal anodizasyon ile üretimi ilk olarak Masuda ve Fakuda tarafından geliştirilmiştir ve zaman içerisinde birçok bilim insanı farklı çalışmalar yapmıştır (Masuda et al., 1995). İki aşamalı anodizasyon tekniğinde, birinci anodizasyon, yüzeydeki gözeneklerin düzenini ve homojenliğini sağlamak için gerçekleştirilir. İlk tabakayı asidik bir çözelti ile çözdükten sonra, alüminyumun yüzeyinde büyüme noktaları elde edilir. İkinci anodizasyon ile birincisinde olduğu gibi aynı şartlarda, büyüme noktalarından düzenli

gözenek oluşumu meydana gelir ve oldukça homojen gözenekli oksit tabakası oluşur. Gözenekli yapının büyümesi, uygun bir elektrolitte anodik polarizasyon ile elektrik alanının etkisi altındaki anodik oksitlerdeki iyonik taşınmaya bağlıdır (Altuntas & Buyukserin, 2014). Gözenek geometrisi (gözenek şekli ve çapı) elektrolit çözeltisi, pH, anodizasyon voltajı, akım yoğunluğu, anodizasyon zamanı ve sıcaklık gibi işlem parametrelerine bağlıdır (Poinern et al., 2010).

İkinci anodizasyon sırasında voltaj azaltma yöntemi uygulanan filmlerin folyodan ayrılması sağlanmaktadır. Böylece alüminyum folyonun kimyasal yollarla (örn.  $\text{CuCl}_2$ ) aşındırmadan porlu AAO filmlerin eldesi sağlanır. Böylece tek bir folyodan birden fazla üretim gerçekleştirilerek verim artırılmaktadır.

## **1.2 Yüzey Plazmon Rezonans Spektroskopisi**

Yüzey plazmonlarının ilk belgelenmiş gözlemi, Wood'un polikromatik ışıkla metalik bir kırınım ızgarasını aydınlattığı ve anormalliklere atıfta bulunduğu kırınan ışık spektrumunda dar karanlık bantlar fark ettiği 1902 yılına dayanmaktadır. Fano'nun (Harbor, 2004) teorik çalışması, bu anomalilerin, elektromanyetik yüzey dalgalarının kırınım ızgarasının yüzeyindeki uyarılması ile ilişkili olduğu sonucuna varmıştır. 1958'de Thurbadar, bir substrat üzerindeki ince metal filmleri aydınlatırken yansıtıcılıkta büyük bir düşüş gözlemlemiş, ancak bu etkiyi yüzey plazmonları ile ilişkilendirmemiştir. 1968'de Otto, Thurbadar'ın sonuçlarını açıklamış ve zayıflatılmış toplam yansıma yöntemindeki yansıtmadaki düşüşün, yüzey plazmonlarının uyarılmasından kaynaklandığını göstermiştir (Otto, 1968). Aynı yıl, Kretschmann ve Raether zayıflatılmış toplam yansıma yönteminin başka bir yapılandırmasında yüzey plazmonlarının uyarıldığını bildirmişlerdir. Otto, Kretschmann ve Raether'in öncü çalışmaları, yüzey plazmonlarının uyarılması ve araştırılması için uygun bir yöntem oluşturmuş ve yüzey plazmonlarını modern optiklere dahil etmiştir (Novotny et al., 2012). 1970'lerin sonunda, yüzey plazmonları ilk önce ince filmlerin karakterizasyonu

ve metal sınırlarındaki süreçlerin incelenmesi için kullanılmıştır (Gordon & Ernst, 1980). Zamanla optik sensör olarak kullanımı hızlanmıştır.

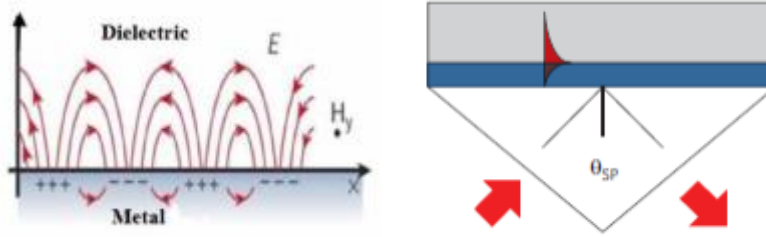
Yüzey plazmon rezonans (YPR) spektroskopisinde kullanılan yüzey plazmonlar (YP), yüzey moduyla eşleşen yayılma momentumu olan bir elektromanyetik dalgaya yanıt olarak, metal bir yüzey üzerindeki bağlanmamış elektronların kolektif ve rezonant uyarımlarıdır (Yan, 2012).

Yüzey plazmonlar, yüzeyde maksimum yoğunluğu ve buna paralel olarak üstel olarak azalan elektromanyetik yüzey dalgalarını temsil eder (Novotny et al., 2012). YP modunun yayılma özellikleri metal ve diğer katmanların dielektrik sabitlerine ( $\epsilon$ ) ve kalınlıklarına bağlıdır. Uygun şekilde işlevselleştirilmiş metal yüzey üzerindeki moleküllerin adsorpsiyonu, sistemin optik yoğunluğunu değiştirir ve YP uyarma koşullarında değişiklik olarak tespit edilir. Ayrıca YP'nin yüzeyden uzaklaştıkça azalması ile yüzey işlemlerini tespit etmek için yüksek bir özgüllük sağlar ve malzeme içerisinde olası ölçüm hatalarını filtreler.

Genel olarak altın veya gümüşün fonksiyonelleştirilerek kullanıldığı düzlemsel yüzeylerdeki meydana gelen adsorpsiyon ve desorpsiyonların incelenmesinde yüzey plazmon rezonansı sıklıkla kullanılan bir tekniktir (Wolfbeis, 2006). Yüzey plazmon rezonans spektroskopisi diğer optik sistemler ile karşılaştırıldığında birçok üstün özelliğe sahiptir. Diğer yöntemlere nazaran daha basit ve yüksek hassasiyete sahip olan yüzey plazmon rezonans spektroskopisinde toplam iç yansıma (total internal reflection, TIR) gerçekleştiğinden sinyal güçlendirilmesine ihtiyaç duyulmamaktadır. YPR spektroskopisinde adsorplanan moleküllerin absorpladığı enerji ile elde edilen veriler kullanıldığı için ölçümlerde etiketleme yapılmasına gerek yoktur. İşlem kolaylığının yanı sıra etiketleme ile meydana gelecek yapısal değişimlerin neden olacağı girişimler engellenmiş olur.

Şekil 1.3'te gösterilen Kretschmann konfigürasyonu yaygın olarak kullanılan bir yüzey plazmon rezonans spektroskopisi kurulumudur. Mikro ve Nano Arayüz Mühendisliği Araştırma Grubu (MiNiERG) bünyesindeki YPR cihazında kullanılan ışık kaynağı dalga boyu 632,8 nm olan HeNe kaynağıdır. Altaş olarak kullanılan

yüksek kırılma indisli cam üzerine kaplanan altın metal film, biri daha yüksek kırılma indisine ( $n_1$ ) sahip prizma ile daha düşük kırılma indisine ( $n_2$ ) sahip ortam; hava veya ilgili çözeltiler olan iki dielektrik ortamın arayüzünde kullanılır. Prizma-birleştirmeli Kretschmann konfigurasyonunda alttaş ve prizma arasında bağlayıcı katman olarak indeks uyumlu yağ kullanılmaktadır (Gitsas et al., 2011).



Şekil 1.3: Elektrik alan ile yüzey plazmon rezonansının uyarımı (anonim)

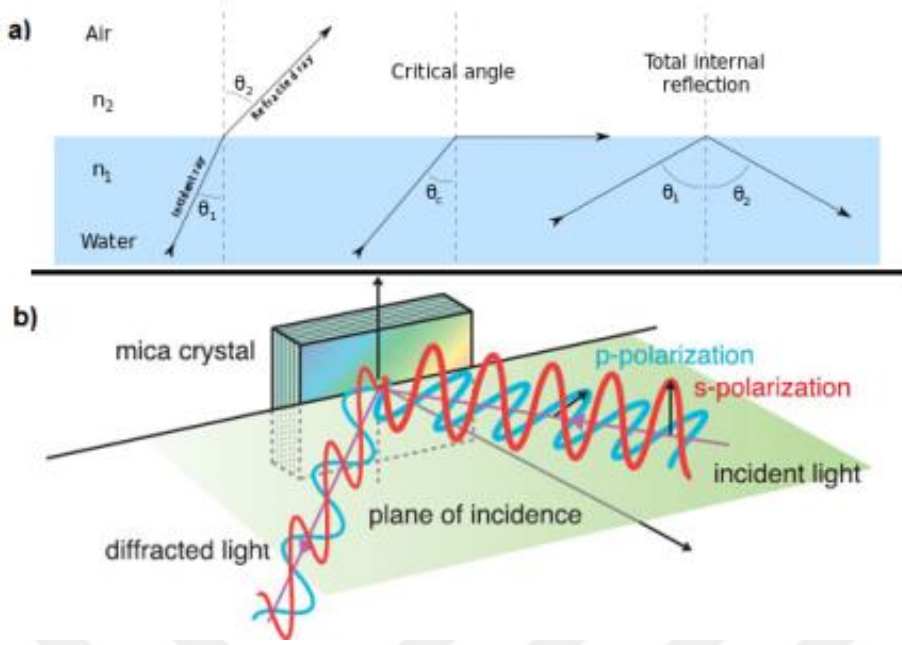
YPR sisteminde, lazerden gelen ışın prizma ile altın yüzeyine yönlendirilir. Işık, yüksek kırılma indisli ortamdan düşük kırılma indisli ortama doğru ilerlerken Snell Yasasına göre geliş açısına bağlı olarak düşük indisli ortama geçebilir, kritik açıda ( $\theta_c$ ) gelirse iki ortamın arayüzünde ilerleyebilir veya kritik açıdan büyük bir açı ile gelirse tüm ışık yansır (Şekil 1.4).

$$\sin(\theta_c) = n_2 / n_1 \quad (1)$$

Evanesans dalgalar, TIR koşullarında düşük kırılma indisli ortamdaki ışının enerji ve momentum korunumu sebebiyle üretilen metal kaplamaya dik olan ve üstel olarak şiddetinin azaldığı dalgalardır. Bu dalga'nın paralel dalga vektörünün büyüklüğü  $k_{evan, \parallel}$  ;

$$k_{evan, \parallel} = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 \sin(\theta) \quad (2)$$

şeklinde ifade edilirken  $\lambda$  gelen ışığın dalga boyu,  $n_1$  yüksek kırılma indisli ortamın indeksi,  $\theta$  ışığın geliş açısıdır.



Şekil 1.4: (a) Snell yasasına göre ışığın kırınımı, (b) Yansıyan ışığın polarizasyonu (Url-1)

Yüzey plazmonları, yayılımı metal-dielektrik arayüzle sınırlı bir yüzey elektromanyetik dalgasıdır. Yukarıda da bahsedildiği gibi yüzey plazmonlarının ( $k_{SP}$ ) dalga vektörünün büyüklüğü metal filminin ve ortamın dielektrik sabitine bağlıdır. Absorplamanın olmadığı ortamda dielektrik sabitinin kırılma indisinin karesine eşit ( $\epsilon = n^2$ ) olduğu kabul edilir.  $k_{SP}$ ;

$$k_{SP} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{n_2^2 n_g^2}{n_2^2 + n_g^2}} \quad (3)$$

ile ifade edilirken  $n_2$  ikinci ortamın kırılma indisi,  $n_g$  altın filmin kırılma indisidir.

Evenesans dalgaların yüzeyde ilerlemesiyle elektrik alan ve metaldeki serbest elektronların yük yoğunluğundaki dalgalanmaların birleşmesi sonucu rezonansa girerek yüzey plazmon rezonansı meydana gelir. Bu sırada yansıyan ışığın yoğunluğunda ani bir düşüş olur. Uyarılmış yüzey plazmonunun bozulmaları arasında fononlara veya fotonlara enerji dönüşümü olur. YP oluşumu için  $k_{SP}$  ve  $k_{evan, 11}$  nin eşit olması gerektiğinden;

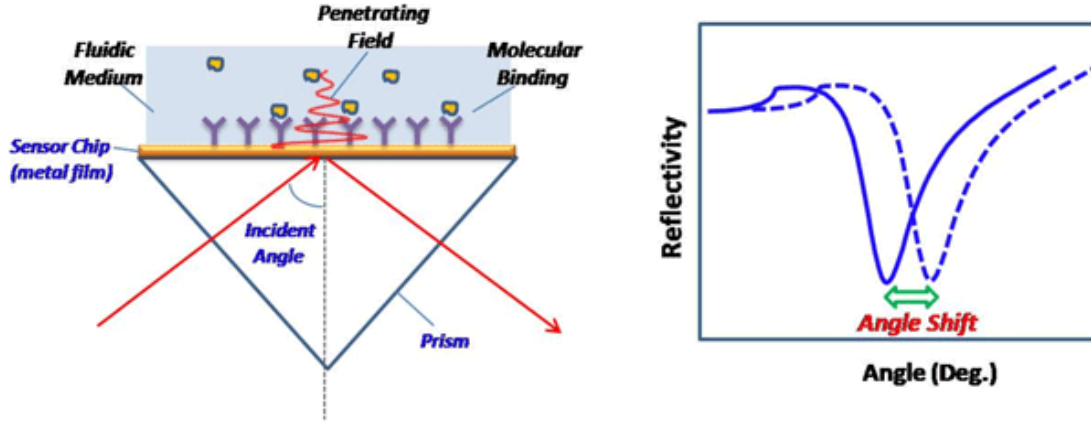


$$\theta_{YPR} = \sin^{-1} \left( \frac{1}{n_1} \sqrt{\frac{n_2^2 n_g^2}{n_2^2 + n_g^2}} \right) \quad (4)$$

rezonans için gereken açı  $\theta_{YPR}$ ,  $n_1$  ve  $n_g$  sabitlendiğinde  $n_2$ 'ye bağlı hale gelir. Altın yüzeyindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon, metal-dielektrik ara yüzün yakınındaki ortam  $n_2$ 'nin kırılma indisini değiştirir ve rezonans açısı buna göre değişir. Bu nedenle,  $\theta_{YPR}$  değişikliğinin izlenmesi altın yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyon-desorpsiyon veya ayrışma aktivitelerini analiz etmek için kullanılabilir.

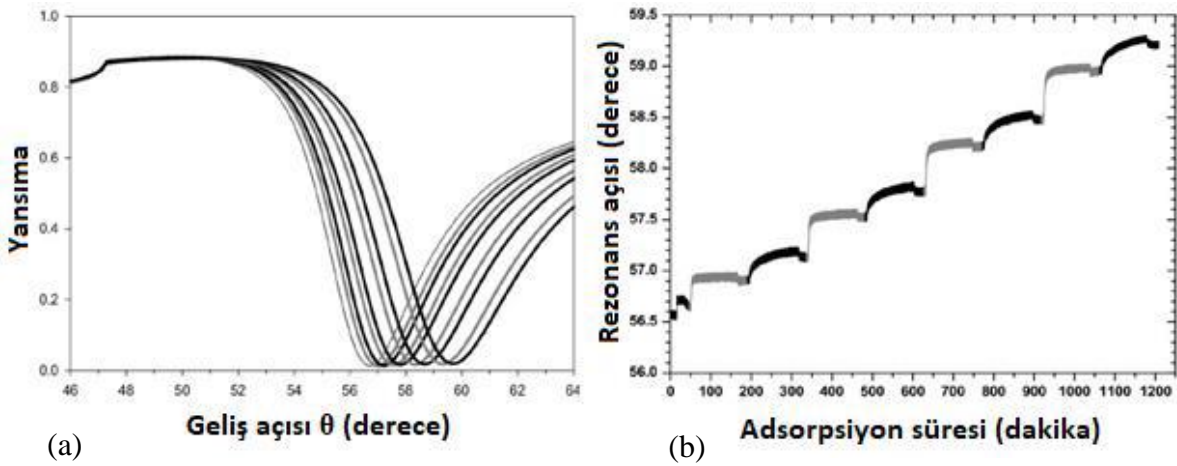
YPR spektroskopisindeki evanesans dalgaların üretilmesi ile arayüzeye yüksek duyarlılık ve seçicilik sağlar. Sadece temas yüzeyi ile aynı düzlemde salınan ışık dalgaları enerjilerini yüzey elektronlarına verebildiği için yüzey plazmonları p-polarize (TM) ışık ile elde edilir. Ancak yüzeyin ortamdan daha yüksek bir kırılma indisine sahip dielektrik tabaka ile modifiye edilmesi, yüzey plazmonuna ek olarak dalga kılavuz modlarının elde edilmesini de sağlar. Böylece p-polarize (YP oluşumu) ışığa ek olarak p- ve s-polarize ışık ile de dalga kılavuz modları ışığın şiddetindeki düşüşler ile takip edilir.

YPR teknolojisi, afinite bazlı biyosensörler için bir dönüştürücü olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. YPR bazlı bir afinite biyosensörü, bir YPR dönüştürücüsünün metal yüzeyi üzerinde immobilize edilmiş bir tanıma elemanından veya liganttan oluşur. Antikor-antijen çifti bir ligant-analit örneğidir. Hedef moleküller, türler veya çözelti fazındaki analitler liganta bağlandığında, arayüzdeki çözeltinin kırılma indisi değişir ve sonuç olarak YPR farklı bir açıda gerçekleşir (Şekil 1.5). YPR açısındaki bu değişiklik, bağlanma miktarı (yüzeydeki hareketsiz ligantlara bağlanan analit sayısı), birleşme ve ayrışma hızı sabitleri ve kırılma indisi değişikliklerinin zaman ilişkisini çeşitli analit konsantrasyonlarında ölçerek bağlanma sabiti gibi bilgileri elde etmek için kullanılabilir (Rasooly & Herold, 2009).

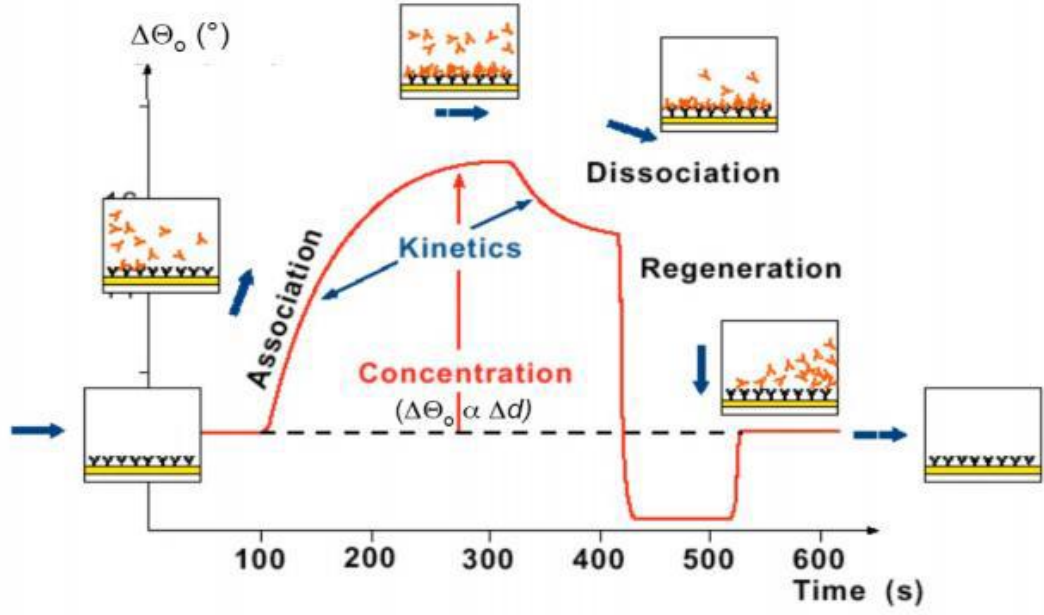


Şekil 1.5: Yüzeyle adsorplanma ile rezonans açısında meydana gelen kayma (Url-2)

YPR cihazı ile statik ölçümün yanı sıra dinamik ölçüm alınarak bağlanma-ayrılma kinetikleri de incelenebilir (Şekil 1.6). Kinetik ölçüm sırasında yüzeyde bulunan ligantlara analitlerin bağlanması ve buna bağlı olarak elde edilen rezonans açısı kayması ile bu etkileşim gözlenmektedir. Kinetik ölçüm sırasında yüzeydeki aktif ligant sayısının zamanla azalması ile rezonans açısının artışı yavaşlamaktadır. Belirli bir süre sonra rezonans açısının sabit kalması ligant-analit eşleşmesi ile yüzeydeki aktif ligantları tamamen bağlanma yaptığını gösterir. Akış hücresinden çözücü veya bir tampon çözelti geçirilmesi ile analitler yüzeyden ayrılarak rezonans açısının tekrar kaymasına neden olur (Şekil 1.7).



Şekil 1.6: YPR cihazından alınan ölçüm: (a) statik (b) kinetik ölçüm (Url-3)



Şekil 1.7: Ligant-analit etkileşimine bağlı olarak değişen rezonans açısı (Url-3)

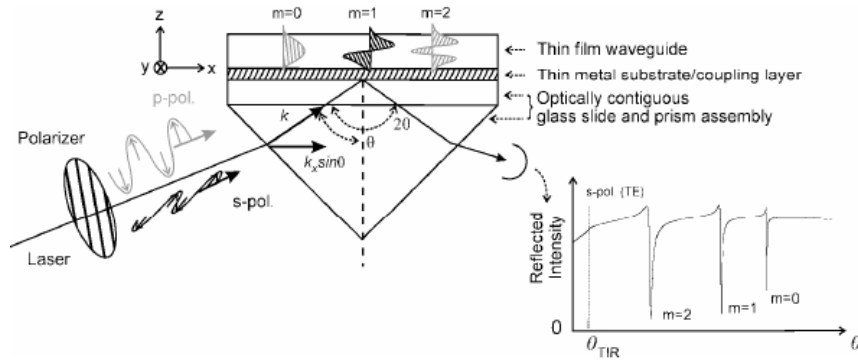
### 1.3 Optik Dalga Kılavuzu Spektroskopisi

Optik dalga kılavuzu (ODK) spektroskopisi, ince filmin yüksek hassasiyet, kalınlık ve (anizotropik) dielektrik fonksiyonuyla (bağımsız olarak) ölçmek için ince bir film uyarılan optik dalga kılavuzu modlarının analizini ifade eder. Kretschmann konfigürasyonunda, dielektrik dalga kılavuzu filmi yarı saydam bir metal tabaka ile kaplanmış bir prizmanın tabanına yerleştirilir. Bu metal tabaka sayesinde prizma boyunca yönlendirilen gelen ışık ile filmde yayılan rezonant dalga kılavuzu modları arasında belirli geliş açıları ve dalga boyları kombinasyonlarında optik birleşme oluşur. Yani, gelen ışık metal bağlantı katmanı vasıtasıyla dielektrik ince filme yönlendirilir, burada sınırlandırılır ve film boyunca dalga yayılır. ODK uygulamalarında genellikle metal kaplanmış cam yüzey üzerinde ince film oluşturulurken, bu tez de önceden elde edilen AAO filmler optik yapıştırıcı ile metal yüzeye aktarılmıştır.

İnsidans açısının ayarlanması, düzlemsel ince filmde dalga kılavuzuyla ilgili bileşen olan ince film yüzeyine paralel insidans ışığının yayılma sabitini, dolayısıyla

momentumunu kontrol eder. Bir dalga kılavuzu olarak nitelendirilebilmesi için ince film materyali, yönlendirilen ışığın dalga boyunda optik olarak şeffaf olmalıdır.

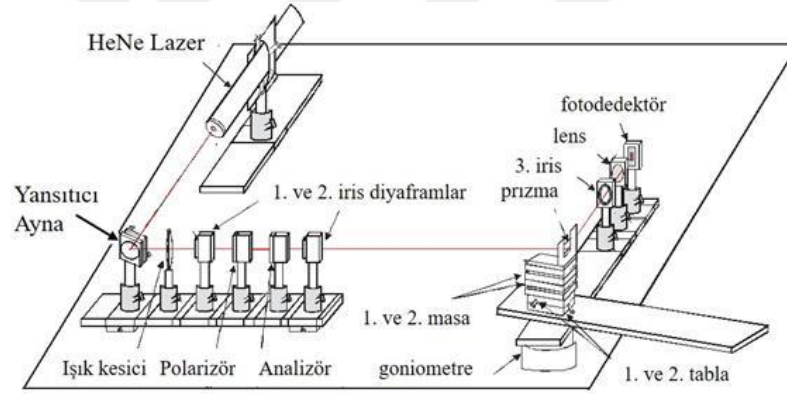
AAO katmanları, görünür dalga boylarında sınırlı saçılma kayıpları ile etkin bir şekilde homojendir ve bu da onları uygun dalga kılavuzu malzemeleri yapmaktadır. Ayrıca, dalga kılavuzunun dielektrik sabiti, üst kaplama ortamından (örn. hava) daha yüksek olmalıdır, böylece ışık, üst arayüzdeki toplam iç yansıma ile film kalınlığı içinde sınırlandırılabilir. Altta, ışık, cam substrat üzerindeki metal kaplamadan yansıtılır. Kretschmann kurulumunda, prizmanın dielektrik sabiti dalga kılavuzu filminden daha yüksek olacak şekilde tasarlanmıştır. Bu nedenle ışık, metal prizma arayüzünde insidans açısıyla  $\theta > \theta_{TIR} = \sin^{-1}(n_{kaplama} / n_{prizma})$  tamamen yansır. Bununla birlikte, insidans ışığının momentumu bir dalga kılavuzu modunun yayılma özellikleriyle eşleştiğinde belirli açılarda, ışık dalga kılavuzuna yönlendirilir ve ışık yansıtılmaz. Bu nedenle dalga kılavuzu modları açı ( $\theta$ ) taramasına karşı yansıyan yoğunluktaki (R) minimum olarak ölçülür. Şekil 1.8 prizma örneği kurulumunu ve algılama şemasını göstermektedir. İlerleyen dalga kılavuzu elektrik bileşeni ile ilerlerse s-polarizasyon (y ekseninde, TE), manyetik bileşen ile ilerlerse p-polarizasyon (z ekseninde, TM) olarak adlandırılır.



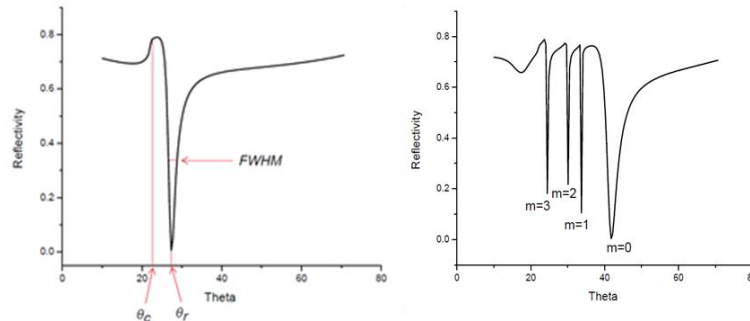
Şekil 1.8: Prizma birleştirmeli Kretschmann konfigürasyonu ve optik dalga kılavuz modları (Lau et al., 2004)

Optik dalga kılavuzu spektroskopisinde kullanılan tek dalga boyuna sahip lazer kaynaktan çıkan ışık optik kırıyıcıdan ve polarizörler geçip prizmaya düşer. Prizmadan yansıyan ışık detektöre düşer ve açığa bağlı olarak yansıma değerleri ölçülür.

Rezonans açısı ( $\theta_r$ ), metal yüzeye düşürülen ışığın en fazla absorplandığı ve en düşük yansımının elde edildiği açı olup, sistemde belirlenmesi istenen açıdır (Şekil 1.9). Metal kaplamaya göre değişen bu açı yukarıda bahsedildiği gibi metal yüzeye eklenen diğer katmanlara göre de değişir. Hiçbir modifikasyon yapılmamış metal kaplama ölçülüp, değişiklikler sonrasında da alınan ölçümler ile elde edilen açı kayması ile yüzeydeki bağlanma-ayrılma kinetikleri takip edilir. Piklerin yarı-doruktaki genişliği (fwhm) ise sistem ile ilgili bilgi vermektedir (Şekil 1.10) (Yamaguchi et al., 2009). Metal kaplamanın dielektrik sabitinin sanal kısmına bağlı olan bu parametre sanal kısmın büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Altın metalinin gümüşe göre daha yüksek sanal-dielektrik kısmı olması sebebiyle (altın:  $\epsilon_1 = -11,685$   $\epsilon_2 = 1,2672$  ve gümüş:  $\epsilon_1 = -18,228$   $\epsilon_2 = 0,48198$ ) yarı-doruk genişliği daha yüksektir. Gümüşün kolay oksitlenebilir bir malzeme olması sebebiyle YPR çalışmalarında daha az tercih edilmektedir.



Şekil 1.9: MiniERG grubu bünyesinde bulunan YPR cihazının optik bileşenlerinin teknik gösterimi (Oluz, 2019)



Şekil 1.10: YPR cihazından alınan örnek ölçüm geliş açısı-yansıma değişimi, dalga kılavuz modları (Oluz, 2019)

## 1.4 Etkin Ortam Teorisi

Etkin Ortam Teorisi (EOT), elektrik teorisinin ilk günlerine dayanmaktadır. Faraday, 1837'de metal-yalıtkan dielektrik kompozitler için en eski modellerden birini önermiştir ve 1870'li yıllarda Maxwell ve daha sonra Garnett (1904), bir kompozit veya karışık malzeme ortamını tanımlamak için modeller geliştirmiştir. Bu konunun önemli ölçüde ilerletilmesi malzeme performansının tahmin edilmesi için yararlı olmasının yanı sıra, teori fizik ve malzeme mühendisliğinde çok çeşitli problemlerde de kullanılabilir. Zamanla nanokompozitlerin biyosensör olarak kullanımının artması ile malzemelerin dielektrik sabitinin hesaplanması da büyük önem kazanmıştır.

Clausius-Mossotti ilişkisi makroskopik bir özelliği (örn. dielektrik sabiti) mikroskopik bir özellikle (örn. moleküler polarizasyon) ile ilişkilendirmektedir. Bu ilişki  $E_0$ 'ın dış alan,  $P$ 'nin polarizasyon olduğu Lorentz lokal alan konseptinin türetilmesi ile elde edilmiştir ( $E_{lokal} = E_0 + \frac{4\pi}{3} P$ ).

$$p = \alpha E_{lokal} \quad (5)$$

$p$  molekülün dipol momenti,  $\alpha$  polarizebilite ve  $E_{lokal}$  elektrik alandır. Buradan kristal için polarizasyon  $P$ ;

$$P = \sum_j N_j p_j = \sum_j N_j \alpha_j E_{lokal}(j) \quad (6)$$

elde edilir.  $N_j$  sistemdeki toplam parçacık sayısıdır.  $E_{lokal}$  yerine ( $E_0 + \frac{4\pi}{3} P$ ) konup düzenlemeler yapıldıktan sonra;

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j \quad (7)$$

$\epsilon$  kompozit malzemenin dielektrik sabiti ile  $\alpha$  polarizebilite arasındaki Clausius-Mossotti bağlantısı elde edilir. Maxwell-Garnet formülü ise Clausius-Mossotti ilişkisinden makroskopik olarak küçük fakat atomik olarak büyük içeriklerin polarizasyonunu düşünerek türetilmiştir.

$$\alpha = a^3 \left( \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \right) \quad (8)$$

a küresel bir parçacığın çapı,  $\varepsilon_2$  dielektrik sabitidir. Bu denklem yukardaki denklemde yerine konulduğunda;

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \left( \frac{4 \pi a^3}{3} a^3 \right) \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \quad (9)$$

Maxwell-Garnett (MG) formülü elde edilir. Parantez içerisindeki bölüm küresel parçacığın hacim oranıdır ve ilerde “f” ile ifade edilecektir. Denklemin iki tarafı da ana matriksin dielektrik sabiti olan  $\varepsilon_1$ ’e böldüğümüzde;

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + 2\varepsilon_1} = f \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \quad (10)$$

Denkleme depolarizasyon faktörünün eklenmesi ile yeniden düzenlendiğinde;

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \frac{\varepsilon_1 + (f_2 + f_1 P)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1 + f_1 P(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (11)$$

Formülü elde edilmiştir. Bu formülün  $f_2$ ,  $\varepsilon_2$  dielektrik sabitine sahip katkılanan maddenin, elde edilen son karışımdaki oranıdır ( $f_1 + f_2 = 1$ ). P polarizasyon faktörü katkı maddesine özgü olarak 0-1 arasında bir değere sahiptir. Polarizasyon faktörü, malzemeye gelen elektrik alanın yüzeye normal olması durumunda indüklemeye sağlamaktadır. Bu nedenle yüzeye paralel olarak uygulanan elektrik alanda P=0 iken dik uygulandığında P=1 olur. Silindirik nanomalzemelerde en-boy yoranı yüksek olduğu için silindirlerin dairesel uçlarının indüklenmesi ihmal edilir ve P=1/2 denebilir. Üç boyutlu malzemelerde ise polarizasyon her yönde eşit olur ve P 1/3’e eşittir. Kullanılan AAO filmler boşluklu silindirik yapılar olduğu için P=0,5 olarak kabul edilmiş olup hesaplamalar denklem 12 ile yapılmıştır. Etkin ortam teorisinin kullanımının kompozit malzemelerin boyutlarının kullanılan dalgaboyunun 1/10’undan küçük ve malzeme boyunca homojenitenin sağlandığı durumlarda doğruluğu artmaktadır.

$$\varepsilon_{film} = \varepsilon_{alümina} \frac{\varepsilon_{alümina} + (f_{por} + f_{alümina} 0.5)(\varepsilon_{por} - \varepsilon_{alümina})}{\varepsilon_{alümina} + f_{alümina} 0.5 (\varepsilon_{por} - \varepsilon_{alümina})} \quad (12)$$

## 1.5 Tezin Amacı

Gözenekli ortama dayalı sensörler, gözenek oluşumunun, ölçülebilir sinyali artıran algılama yüzeyinde büyük bir artış ile ilişkili olmasından yararlanmaktadır. Porlu anodik alüminyum oksit ince filmlerin yüksek porozite, düzenli ve kontrol edilebilir por çapı sayesinde yüzey plazmon rezonans spektroskopisinde kullanılmaktadır (Koutsoubas et al., 2008; Tassis et al., 2015). Literatürde yapılan çalışmalarda YPR platformu altın kaplı cam substrat üzerine alüminyum kaplanıp ardından porlu alümina yapısına geçiş süreci ile elde edilmektedir. Bunun yanısıra uygulanabilirliğin kolaylaştırılması için cam substrat ile AAO ince filmin arayüzeyinde bariyer alüminyum katmanı bulunmaktadır. Spektroskopide yarı-doruk genişliği düşük olan pikler elde etmek için bu bariyer Al tabakasının kalınlık optimizasyonları yapılmaktadır (Yamaguchi et al., 2009).

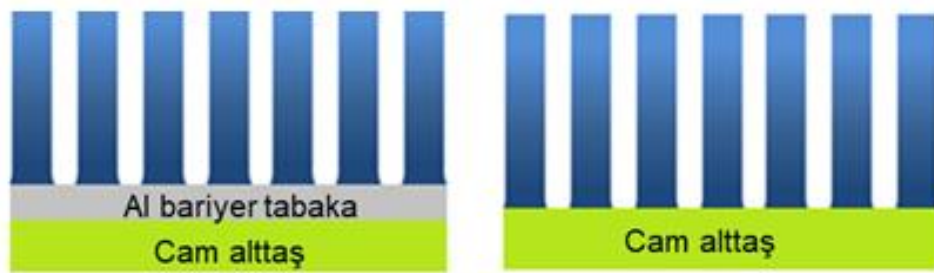
Bu çalışmada, büyük alana sahip ( $1 \text{ cm}^2$ 'den büyük) serbest duran ince AAO filmlerin iki aşamalı anodizasyon ile eldesi sağlandıktan sonra, saçırma yöntemi ile altın kaplanan yüksek kırılma indisli cam üzerine herhangi bir ek işleme gerek kalmaksızın direkt aktarılması ve optik dalga kılavuzlarının elde edilmesi amaçlanmaktadır. Elde edilen nanogözenekli yapı, biyosensör olarak kullanımının yanı sıra özellikle optik dalga kılavuzu konfigürasyonunun yüzeye paralel ve yüzeye dik olarak elektrik alanı taramasından dolayı moleküllerin gözenekler içerisinde üç boyutlu difüzyonunun takip edilmesi gibi temel bilimsel konuların da araştırılmasına yardımcı olma potansiyeli vardır. Çünkü elde edilen dalga kılavuzlarının her birisi AAO membran boyunca farklı derinliklere odaklanmaktadır. Dolayısıyla porların dip noktasından en üst tabakasına kadar olan yüzey hareketlerini ayrıntılı olarak incelemeye olanak sağlarlar. Ancak bu konu şimdilik tezimin ana amacını oluşturmamaktadır.



## 2. AAO İNCE FİMLERİN YÜZEY PLAZMON RESONANS SPEKTROSKOPİSİNDE PLATFORM OLARAK KULLANIMI

### 2.1 Giriş

“Geleneksel” olarak isimlendirilen, ince, katı bariyer tabaka ile (Al) destekli AAO filmler (Şekil 2.1), elektrokimyasal veya vakumla biriktirme yoluyla elde edilen Al filmlerinin anodize edilmesi yoluyla hazırlanabilmektedir. Bu yapıların birçok alanda nano desen maskesi olarak kullanımları için büyük ilgi görmüştür (Lei et al., 2007; Masuda et al., 1995). Bunun yanı sıra AAO membranlar, 10~400 nm çapında gözenekler oluşturmak için. 20~200 V'luk gerilimler uygulanarak yığın alüminyumun anodize edilmesiyle de hazırlanmaktadır (Nielsch et al., 2002; O'sullivan Jp & Wood Gc, 1970). Nanoporlu AAO ince filmlerin yüzey plazmonu ve düzlemsel optik dalga kılavuzu sensörleri olarak uygulanması çeşitli malzemelerden hazırlanan nanoporöz dalga kılavuzlarının incelenmiştir (Cameron et al., 2008; Kim et al., 2005). Geleneksel Al/AAO platformlarının YPR spektrumlarında daha derin ve ince piklerin elde edilmesi için Al katman 17 nm ve AAO katmanı 200 nm olacak şekilde üretimi gerçekleştirilmiştir. Ancak burada sadece bir pik elde edilmiştir (Yamaguchi et al., 2009). Daha fazla mod elde edilebilmesi için film kalınlığının artırılması gerekmektedir.



Şekil 2.1: Geleneksel Al/AAO ve AAO YPR platformu

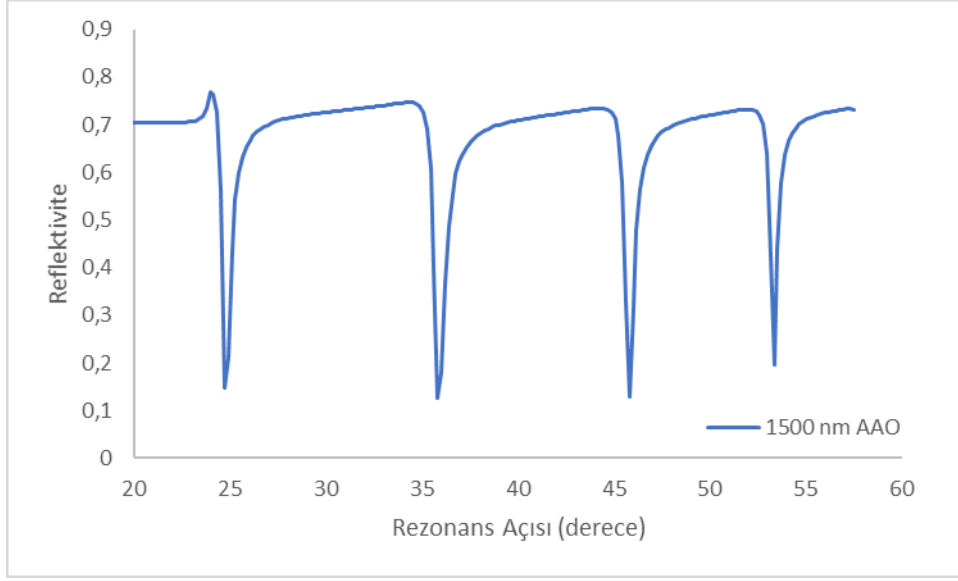
Alüminyum olmayan katı destekler üzerinde AAO ince filmlerin hazırlanması vakum veya elektrokimyasal tekniklerle biriktirilmiş yüksek kaliteli Al tabakasının

anodizasyonunu gerektirir. Bununla birlikte, tane mikro-yapı gelişimi nedeniyle, düşük yüzey pürüzlülüğü ile 1 mikron kalınlığında yüksek saflıkta Al filmlerin biriktirilmesi teknik açıdan zorlayıcı olabilmektedir. Bu şekilde elde edilen AAO filmlerin por yapısının da iki aşamalı anodizasyon ile elde edilen AAO filmlere göre daha düzensiz olduğu görülmektedir (Lau, 2004). Ayrıca, cam substratlar üzerine monte edilmiş AAO ince filmlerin, geleneksel olarak hazırlanan örneklerle kıyasla üstün dalga kılavuzu birleştirme özelliklerine sahip olduğu görülmüştür (Lazzara et al., 2010). AAO'nun nano yapısı, AAO'nun tarama elektron mikroskopisi görüntülerini ve ODK tarafından ölçülen film kırılma indisinin etkin ortam teorisi (EOT) analizinden hesaplanan gözenek boyutları karşılaştırılarak gösterilen bir EOT-ODK analizi ile karakterize edilebilir (Knoll, 1998). Yani optik dalga kılavuzu ile sensör çalışmaları yapılırken, tersine bir işlev ile karakterizasyon için de kullanılabilir.

## **2.2 Simülasyon Çalışmaları**

Güçlü bir program olan Winspall 3.02 ile kalınlığı ve dielektrik sabitleri bilinen malzemelerin YPR spektroskopisinde oluşturacağı spektrum önceden belirlenip ona göre malzeme üretimi sağlanabilmektedir. Dielektrik sabiti bilinmeyen malzemelerin ise porozite değerleri hesaplanarak Maxwell-Garnett denklemleri ile efektif dielektrik sabitleri hesaplanabilir. Buradan yola çıkarak porozite - kalınlık optimizasyonu ile en verimli modların elde edileceği YPR platformlarının üretimi sağlanabilmektedir.

Büyükserin Araştırma Grubu bünyesinde yapılan çalışmalarda iki basamaklı anodizasyon yöntemi ile AAO ince filmlerin 70-100 nm çap aralığında üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu bölümde, çap ve porozite değerleri bilinen filmlerin optik dalga kılavuzlarının simülasyonu araştırılmış ve çıkan sonuçlar doğrultusunda malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Winspall 3.02 programı ile yapılan simülasyonlarda yaklaşık 1500 nm olan AAO filmler ile yüzey plazmona ek olarak üç farklı modun da elde edilebileceği gözlenmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: İdeal koşullardaki 1500 nm AAO ince filmin simülasyonu

## 2.3 Deneysel Çalışmalar

### 2.3.1 Malzemeler

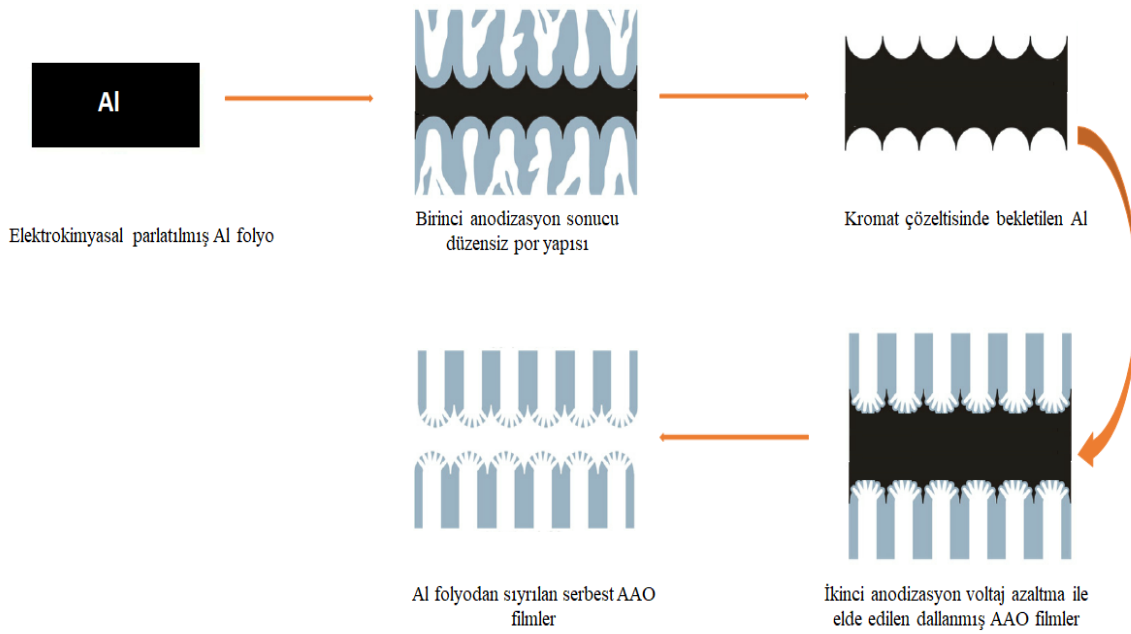
Alüminyum folyo (%99,999 saflıkta) Alfa Aesar firmasından, okzalik asit Acros Organics firmasından, fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Krom (VI) oksit ve diklorometan (DCM) Merck firmasından, aseton Carlo Erba firmasından temin edilmiştir.

### 2.3.2 Yöntemler

#### 2.3.2.1 AAO membranların üretimi ve karakterizasyonu

AAO membranların üretiminde iki aşamalı anodizasyon yöntemi kullanılmıştır (Şekil 2.3). Yüksek saflıktaki alüminyum folyolar 600 grid zımpara ile tek yönde zımparalandıktan sonra distile su ve aseton içerisinde sonikasyon ile temizlenmiştir ve ardından  $90^\circ C$  fırında kurutulmuştur. Elektrokimyasal temizliğin yapılması için ağırlıkça %90  $H_3PO_4$ , 20g/L  $CrO_3$  ve %10  $H_2SO_4$  bileşenlerini barındıran derişik asit çözeltisinde,  $65^\circ C$  sıcaklıkta, kurşun katot ile 15V potansiyel fark uygulanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemi tekrarlanan Al folyonun, 0.3 M okzalik asit ile çelik katot kullanılarak  $7^\circ C$ 'de, 50V potansiyel fark uygulanarak 16 saat anodizasyonu sağlanmıştır. Birinci anodizasyonda düzensiz olarak büyüyen oksit tabakanın 0.2 M

$\text{CrO}_3$  ve  $0.4 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  çözeltisinde,  $75^\circ\text{C}$ 'de 4-5 saat bekletilerek yüzeyden uzaklaşması sağlanmıştır. Kromat çözeltisinden alınan Al folyo  $7^\circ\text{C}$ 'de  $50 \text{ V}$  potansiyel fark altında farklı sürelerde tutulmuş ve %5'lik azalan potansiyel farklarda 2 dakika süre ile tutularak  $14.6\text{V}$ 'a kadar düşürülmüştür. Okzalik asit çözeltisinden alınan Al folyo distile su ile yıkanmış ve oda koşullarında kurutulmuştur (Şekil 2.4). Üretilen AAO tabakasının folyodan ayrılabilmesi için hacimce %10'luk  $\text{H}_3\text{PO}_4$  çözeltisinde 30 dakika tutulmuştur. Dikkatli bir şekilde yıkanan AAO filmler ısıtma-soğutma işlemlerine tabii tutularak Al folyodan ayrılması sağlanır (Şekil 2.5).



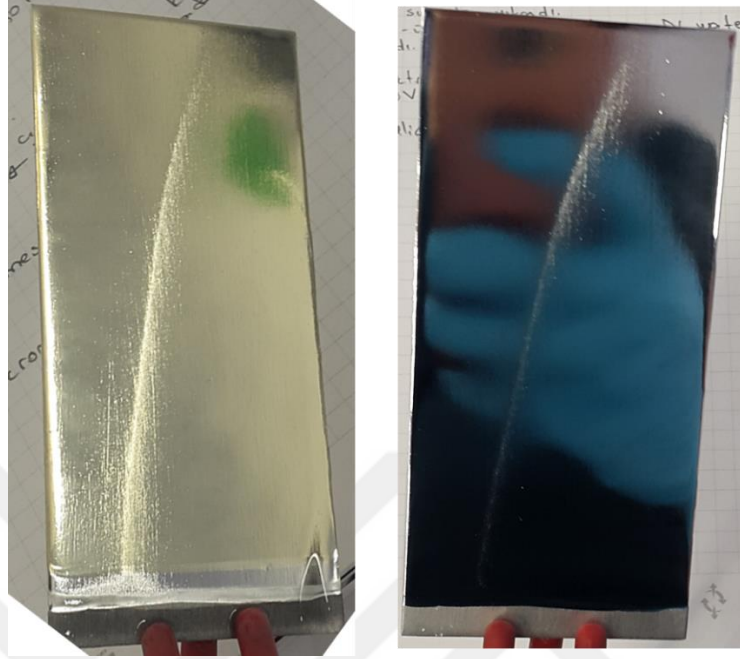
Şekil 2.3: Al folyonun anodizasyonu ile serbest duran AAO filmlerin elde edilme aşamaları

### 2.3.2.2 AAO filmlerin kalınlık optimizasyon çalışmaları

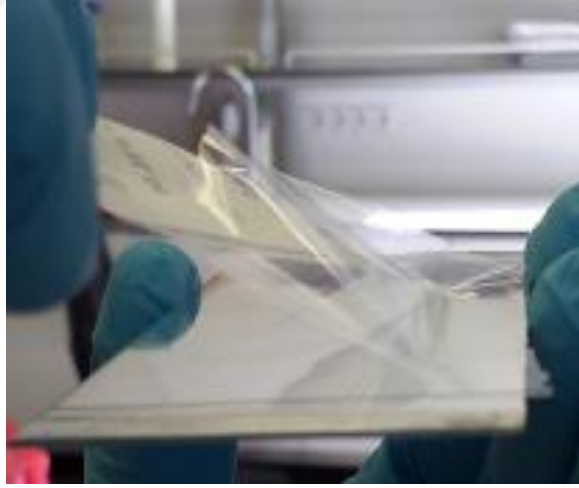
İkinci anodizasyon sonucunda Al folyodan sıyrılan AAO ince filmleri voltaj sırasında solüsyon ile temasta olan yüzeyinin porları tamamen açıkken (ilerde iyi yüzey olarak bahsedilecektir), voltaj azaltma sırasında folyo tarafındaki yüzey dallanmış (ilerde dallanmış yüzey olarak bahsedilecektir) hale gelmiştir.

Farklı voltaj sürelerinde üretilen AAO ince filmlerin kalınlıklarının optimizasyonu için %1, %3, %5 lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve  $0.1 \text{ M NaOH}$  çözeltisinde farklı sürelerde aşındırma işlemi

yapılmıştır. İyi yüzeyin korunması ve dallanmış yapıların aşındırılması ile kalınlığının azaltılması amaçlanmıştır.



Şekil 2.4: Birinci anodizasyon sonrası ve ikinci anodizasyon sonrası Al folyo.

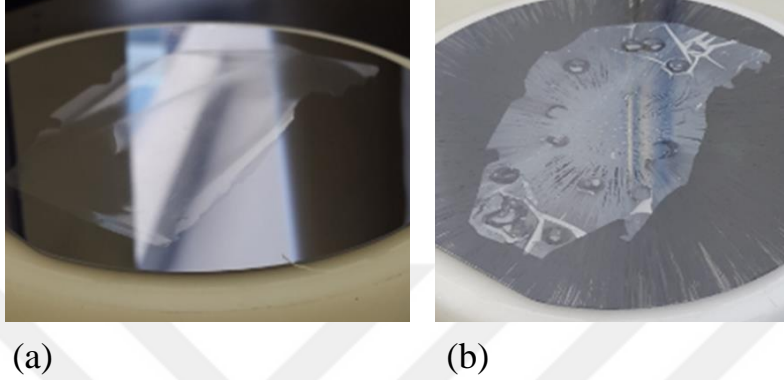


Şekil 2.5: Anodizasyon işlemleri sonucunda 30 dk asit çözeltisinde tutulan Al folyodan ayrılan AAO ince filmler

#### 2.3.2.2.1 Polikarbonat kaplanarak kalınlık optimizasyonu

İyi yüzeyin korunması için ağırlıkça %6 polikarbonat (PC)-diklorometan (DCM) çözeltisi 2000 rpm'de döner kaplayıcı ile kaplanmıştır (Şekil 2.6). Ardından hacimce

%1 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> asit çözeltisinde 30 dakika bekletilip distile su ile yıkanmıştır. Aşındırılan kısım altta kalacak şekilde altın kaplı cam üzerine yerleştirilip polikarbonatın DCM ile çözünmesi planlanmıştır. Ayrıca ağırlıkça %3 ve %1,2 PC çözeltileri ile kaplamalar yapılmıştır. Ancak burada PC malzemenin AAO filmin porlarını doldurması sebebiyle DCM ile çözülme işlemi başarılı olamamıştır.



Şekil 2.6: (a) Al folyodan sıyrılan AAO ince film (b) %6 PC ile kaplama sonrası AAO film

Camsı geçiş sıcaklığı 147°C (Khun & Liu, 2013) olan polikarbonat malzemeyi film içerisinde uzaklatışmak için yakma işlemi uygulanmıştır. PC kaplanan AAO filmlerin asit ve baz ile aşındırılması çalışılmıştır. %3 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde 45 dakika ve 0.1 M NaOH çözeltisinde 5 dakika bekletilmiştir. Sonrasında filmler 500°C'de 90 dakika boyunca yakılmıştır.

#### 2.3.2.2.2 Yağ-asit arayüzeyinde kalınlık optimizasyonu

AAO filmlerin kalınlıklarının azaltılması için yağ-asit arayüzeyinde aşındırma işlemi uygulanmıştır. 1,685 g/ml yoğunluğundaki H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile hacimce %3'lük çözelti hazırlanmıştır. 100 mililitrelik beher içerisinde 50 ml asit çözeltisi doldurulmuştur (Şekil 2.7). Polimer filtre üzerine sabitlenen AAO filmlerin dallanmış yüzeyi asit yüzeyine bırakılıp üzerine 0,9 g/ml yoğunluktaki zeytinyağı konulmuştur. 20 ve 30 dakika arayüzeyde bekletilen filmler distile su ile yıkanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınarak kalınlık verileri incelenmiştir.



Şekil 2.7: Yağ-asit arayüzünde AAO filmlerin aşındırma işlemi gösterimi

### 2.3.2.2.3 AAO filmleri yüzeye bantlama işlemi ile kalınlık optimizasyonu

AAO filmlere altın cam üzerinde %1, %5  $H_3PO_4$  ve 0.1 M NaOH çözeltileri ile farklı sürelerde aşındırma yöntemi uygulanmıştır. Kenarlarından altın yüzeye bantlanma işlemi sırasında hem yüzeye yapışma hem de üretilen AAO filmlerin kalınlığının 1,5  $\mu m$ 'ye indirilmesi amaçlanmıştır.

### 2.3.2.2.4 İkinci anodizasyon süresinin değiştirilmesi ile kalınlık optimizasyonu

AAO filmleri 1,5 mikron kalınlıkta elde edilmesi için üretim sırasındaki sürenin kısaltılarak film kalınlığının optimizasyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır. İki aşamalı anodizasyon yönteminde ikinci basamakta yapılan voltaj azaltma sırasında 50 V potansiyel fark altında farklı sürelerde tutulan Al folyodan elde edilen AAO filmlerin kalınlıklarının farklı olduğu gözlenmiştir. 20 dakika 50 V potansiyel fark altında tutulan filmlere ek olarak sırasıyla 10, 7 ve 2 dakika 50 V uygulanan filmlerin karakterizasyon ve inceltme işlemleri yapılmıştır. Kalınlık optimizasyonunda yukarıda bahsedilen farklı derişim ve sürelerdeki kimyasal aşındırma işlemleri yapılmıştır.

### 2.3.2.3 Cam alttaşların yüzey modifikasyonu

Bu çalışmada iki farklı yüksek kırılma indisli cam kullanılmıştır. Bunlardan ilki LaSFN9 (birim fiyatı 2,5x2,5 cm 25 Euro) ve ikincisi SF6 (birim fiyatı 2,5 cm çaplı 1 mm kalınlık 7 Euro) olan camlardır.

Yüksek kırılma indisli LaSFN9 cama (Hellma Optik,  $n=1,845$ ) altın kaplama öncesinde yüzey temizliği işlemi uygulanmıştır. Hellmanex yüzey temizleme deterjanı saf su ile hacimce %2 oranında seyreltilmiştir. LaSFN9 camlar 5 dakika sonikasyon ve ardından distile su ile yıkanmıştır. 5 defa tekrarlanan bu işlem sonunda bazik

yıkama ile organik olan kirliliklerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu bazik temizlikte,  $\text{NH}_3$  (8 ml, %25),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (8 ml, %35) ve distile su (100 ml) ile çözelti hazırlanmış, 3 dakika sonikasyon yapılmış ve cam şale içerisinde  $80^\circ\text{C}$ 'de 25 dakika kaynatılmıştır. Ardından bol su ile yıkanan camlar kurutulmuş ve azot varlığı içerisinde muhafaza edilmiştir. Temizlenen camlar, Gabi Hermann tarafından Almanya'da Max Planck Enstitüsü Polimer Araştırma Laboratuvarında, 2 nm krom yapıştırıcı tabakası üzerine 50 nm altın yüksek vakumda termal metal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır.

Yüksek kırılma indisli SF6 (Schott,  $n=1,8052$ ) alttaş aseton ile Kimwipes ( Kimberly-Clark Worldwide, Inc.) hassas silme bezleri ile temizlenmiştir. Nanovak saçtırma sistemi (NVT5-500-Plus) kullanılarak yüksek vakumda ( $10^{-6}$  mbar),  $0,98 \text{ A}^\circ/\text{s}$  hızda DC saçtırma kaynağı ile 350 V altında altın kaplama yapılmıştır. Hız verileri salınlı kuvars kristali ile takip edilmiştir.

LaSFN9 camlarının temini ve kaplama işlemleri için Almanya'ya gönderilmesi zaman aldığı için önceden bu cam ile başlatılan optimizasyon çalışmaları sonunda elde edilen veriler doğrultusunda SF6 alttaş kullanılarak YPR spektroskopisi sonuçları elde edilmiştir.

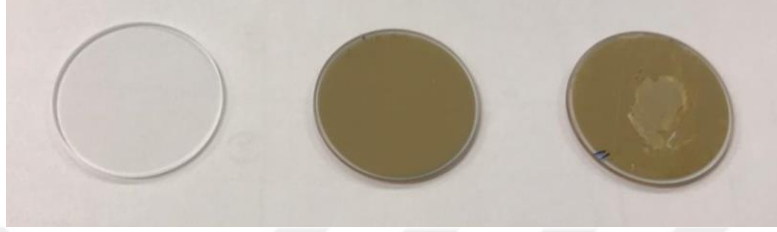
#### **2.3.2.4 AAO filmlerin YPR platformu olarak hazırlanması**

Hazırlanan alttaş üzerine AAO filmlerin sabitlenmesi ve kalınlığının optimizasyonu için birçok yöntem denenmiştir: İzopropil alkol (erime noktası:  $-89,5^\circ\text{C}$  kaynama noktası:  $82,5^\circ\text{C}$ ) ve Tween20 (erime noktası:  $-89,5^\circ\text{C}$  kaynama noktası:  $82,5^\circ\text{C}$ ) sıvıları, altın kaplı yüzey ve AAO film arasına arayüzey görevi görmesi için uygulanmıştır. Ancak uçucu olmaları sebebiyle belirli süre sonrasında AAO fimler yüzeyden kalkmıştır.

Literatürde yapılan bir çalışmada (Lazzara et al., 2010) Noa83H optik yapıştırıcının AAO filmlerin sabitlenmesinde kullanıldığı ve optik dalga kılavuzlarının eldesinde engelleyici bir etkisinin olmadığı gösterilmiştir. Bunun üzerine altın kaplı alttaş üzerine Noa83H yapıştırıcı kaplanmış ve ardından AAO filmler sabitlenerek kürlenmiştir. Ardından prizma ile birleştirilerek YPR spektroskopisi platformu haline getirilmiştir.



Morötesi ışık ile kürlenene, optik bir yapıştırıcı olan Noa83H (Norland Products Inc.,  $n=1.56$ ) altın yüzeyine AAO filmlerin sabitlenmesi için kullanılmıştır. Yapılan kalınlık optimizasyonları sonucunda yapıştırıcı asetonla 1/5 oranında seyreltilerek döner kaplayıcı ile 10 saniye 7000 rpm - 60 saniye 8000 rpm'de kaplanmıştır. Ardından kaplama üzerine AAO filmler yerleştirilmiş ve UV tabanca ile 20 saniye kürlenmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: Boş, 50 nm altın kaplanmış ve AAO ince film yerleştirilmiş Sf6 camı

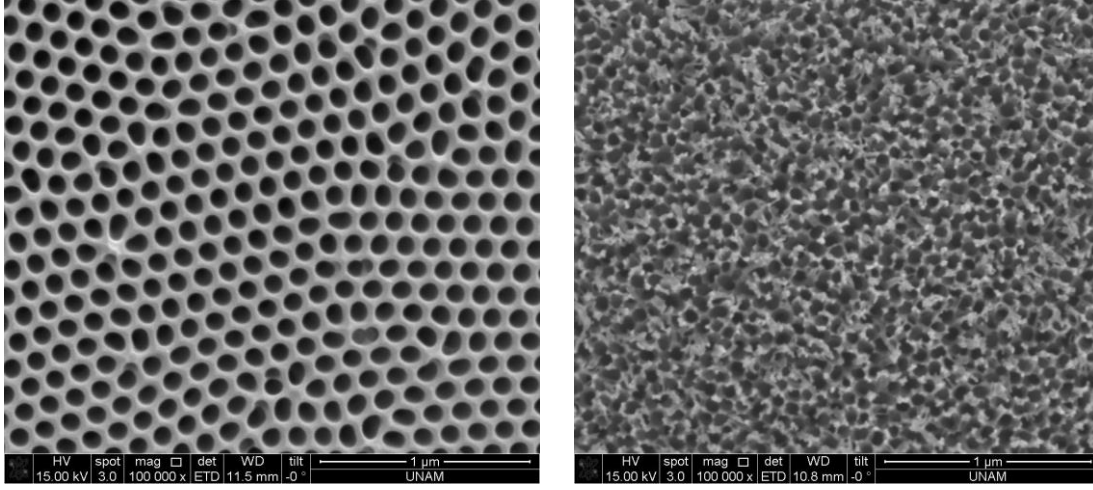
Tezin optimizasyon bölümünde TOBB ETÜ'deki YPR cihazı kullanılmıştır. Sonuçların elde edildiği bölümde ise Gebze Teknik Üniversitesi bünyesindeki YPR cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz, yüzey plazmon teorisi bölümünde anlatılan Kretschmann konfigürasyonu ile çalışmaktadır. Altın kaplanan alttaş ve prizma arasında indeks uyumlu yağ (Cargill Laboratories Inc.,  $n=1,56$ ) kullanılmıştır.

## 2.4 Sonuçlar ve Tartışmalar

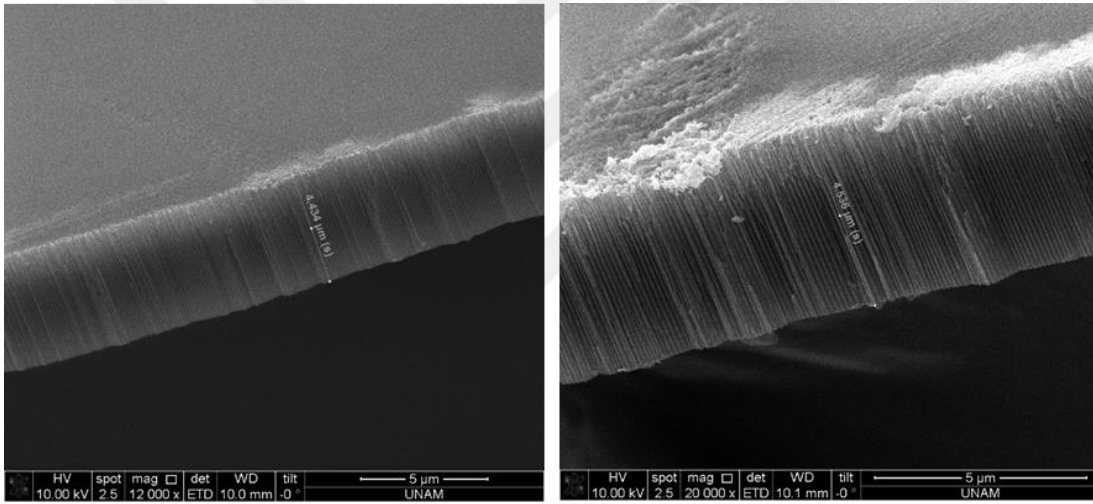
İkinci anodizasyon sonucunda Al folyodan sıyrılan AAO ince filmlerin iyi yüzeyi ve dallanmış yüzeyinin SEM görüntüsü Şekil 2.9'da gösterilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde iki aşamalı anodizasyon yönteminde ikinci basamakta yapılan voltaj azaltma sırasında 50 V potansiyel fark altında 20 dakika tutularak üretimi yapılan AAO filmlerin karakterizasyonları yapılmıştır.

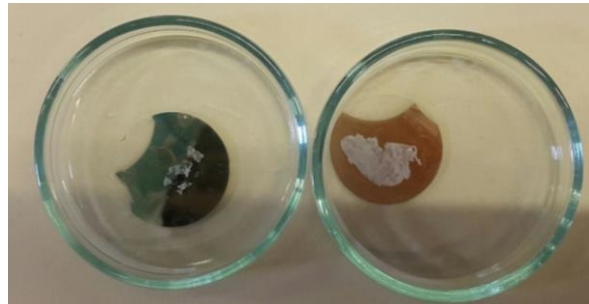
SEM görüntüleri (Şekil 2.10) verilen AAO filmlerin kalınlığı  $4,56\pm0,85 \mu\text{m}$ 'dir. PC kaplanan filmlerin altın yüzeye aktarılıp DCM ile çözülme sonrası görüntüleri Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.9: İkinci anodizasyon sonucunda iyi ve dallanmış yüzeyler

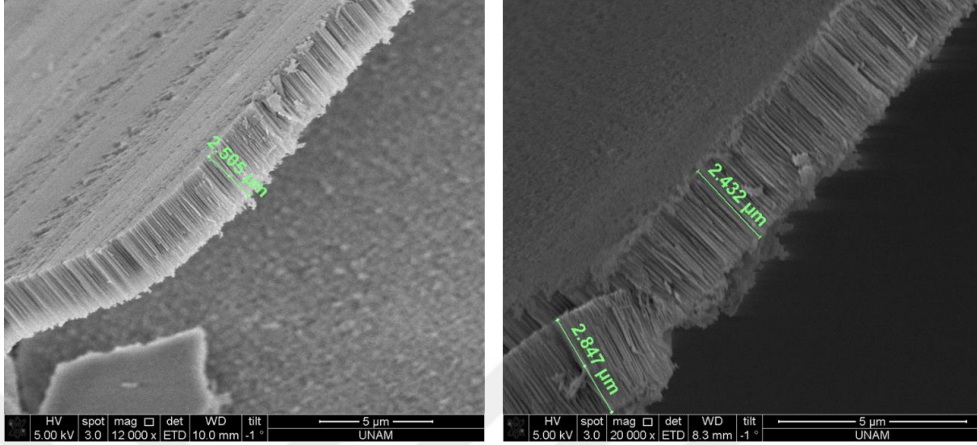


Şekil 2.10: İkinci anodizasyonda 50 V potansiyel farkta 20 dakika tutulan AAO ince film

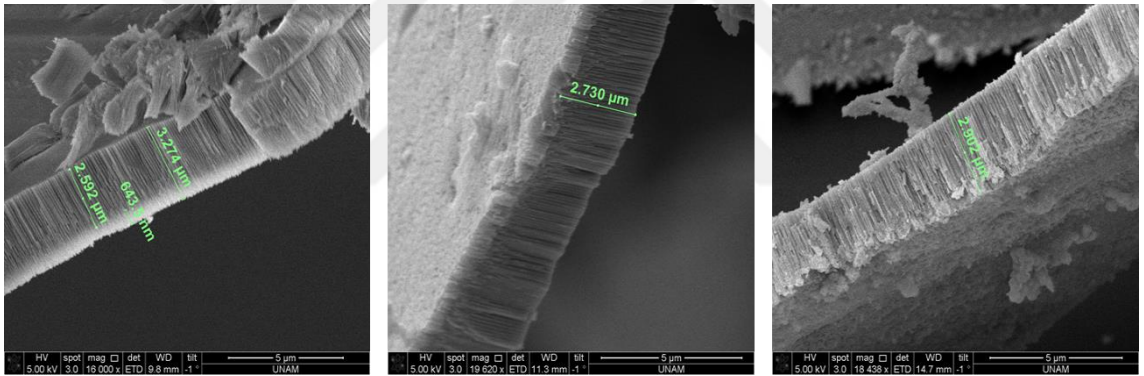


Şekil 2.11: DCM uygulaması sonrasında elde edilen parçalanmış ve çözünmemiş PC kaplı AAO filmler

Polikarbonat malzemeyi film içerisinde uzaklaştırmak için yakma işlemi uygulanmıştır. %3 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde 45 dakika ve 0.1 M NaOH çözeltisinde 5 dakika bekletildikten sonra 500 °C’de yakılan filmlerin SEM görüntüleri Şekil 2.12 ve Şekil 2.13’te verilmiştir.



Şekil 2.12: %3 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde 45 dakika bekletilen PC-AAO filmler



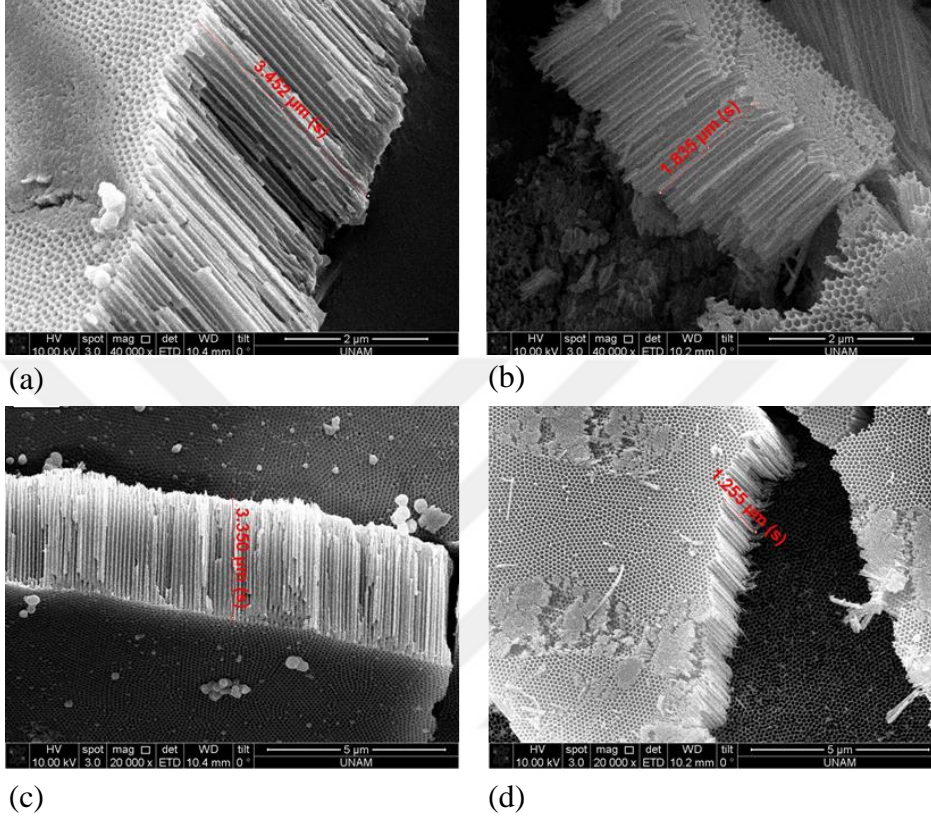
Şekil 2.13: 0.1 M NaOH çözeltisinde 5 dakika bekletilen PC-AAO filmler

%3 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>’e maruz bırakılan AAO filmlerin kalınlıkları 2,51±0,10 µm olarak hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra baz çözeltisinde bekletilen filmlerin kalınlığı 3,11±0,27 µm olarak hesaplanmıştır. Film boyunca değişken kalınlıkların elde edilmesi, polikarbonatın porların içerisinde doldurması sebebiyle aşındırıcı çözeltilerin AAO filmlere temasının az olduğunu ve istenilen kalınlığa (1,5 µm) indirilemediği gözlenmiştir.

Yağ-asit arayüzeyinde aşındırma yöntemi sırasında 20 dakika tutulan filmlerin kenar ve orta bölümlerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 2.14 (a) (b) de verilmiştir. Kalınlık verilerine bakıldığında kenar kısımlar 3,35±0,11 µm iken orta kısım 1,92±0,07 µm’dir.

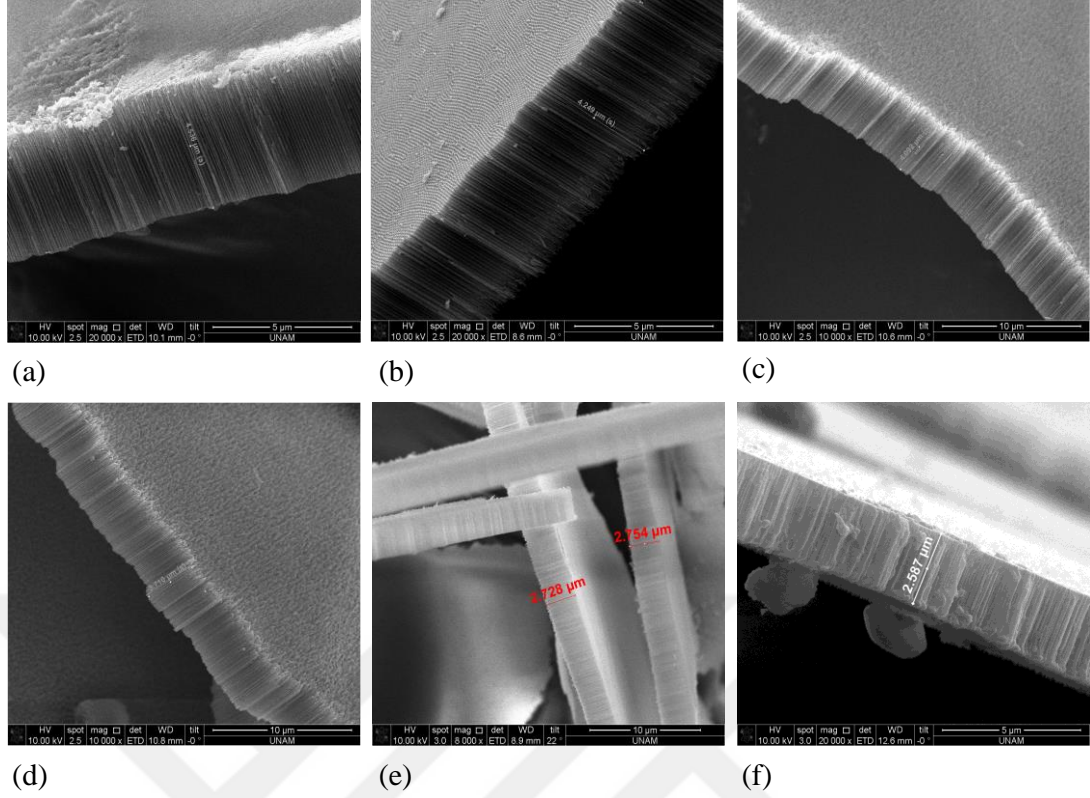


Aynı şekilde 30 dakika bekletilen filmlerin kenarları  $3,34 \pm 0,12 \mu\text{m}$  iken orta kısımları  $1,24 \pm 0,1 \mu\text{m}$ 'dir. Film boyunca meydana gelen kalınlık değişimi YPR spektroskopisinde elde edilecek dalga kılavuzlarını etkileyeceğinden bu yöntem ile devam edilmemesi kararlaştırılmıştır.



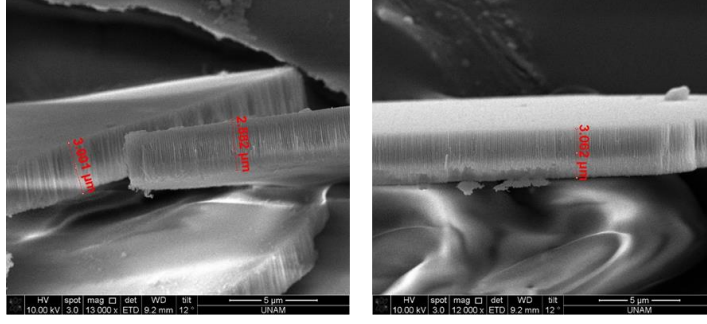
Şekil 2.14: Yağ-asit arayüzeyinde (a,b) 20 dk ve (c,d) 30 dk bekletilen AAO filmler

Yaklaşık  $4,56 \mu\text{m}$  olan AAO filmlerin yi yüzeyinin altın kaplı cama temas ettirilerek kenarlarından bantlama işlemi ile %1  $\text{H}_3\text{PO}_4$  çözeltisinde 60 dakika, %5  $\text{H}_3\text{PO}_4$  çözeltisinde 15 ve 30 dakika, 0.1 M NaOH çözeltisinde 1 dakika aşındırılan ile elde edilen SEM görüntüleri Şekil 2.15'te gösterilmiştir. Şekil 2.15 b'de verilen %5  $\text{H}_3\text{PO}_4$  çözeltisinde 15 dakika bekletilen filmlerin kalınlığı  $4,21 \pm 0,10 \mu\text{m}$ 'dir. Şekil 2.15 c ve d'de verilen 30 dakika %5  $\text{H}_3\text{PO}_4$  çözeltisinde aşındırılan filmlerin SEM sonuçlarından sırasıyla  $4,16 \pm 0,10$  ve  $3,88 \pm 0,05 \mu\text{m}$  kalınlık hesaplaması yapılmıştır. Derişimin azaltılarak (%1  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) aşındırma süre uzatılan (60 dakika) filmlerin kalınlığı  $2,73 \pm 0,11 \mu\text{m}$ 'dir. 0.1 M NaOH çözeltisinde 1 dakika aşındırılan filmlerin kalınlığı  $2,83 \pm 0,05 \mu\text{m}$ 'dir.

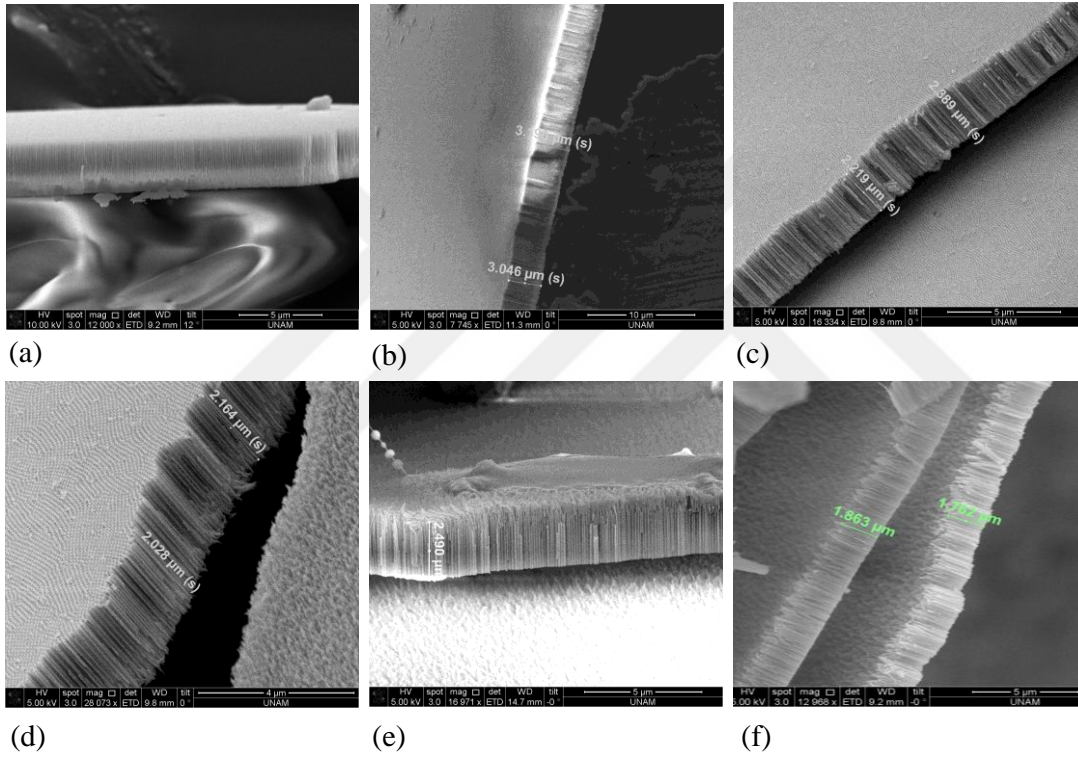


Şekil 2.15: (a) İkinci anodizasyonda 50 V potansiyel farkta 20 dakika tutulan AAO ince filmin (b) %5  $H_3PO_4$  çözeltisinde 15 dakika, (c) ve (d) %5  $H_3PO_4$  çözeltisinde 30 dakika (e) %1  $H_3PO_4$  çözeltisinde 60 dakika (f) 0.1 M NaOH çözeltisinde 1 dakika aşındırılması

İkinci anodizasyon süresinin değiştirilerek kalınlık optimizasyonu çalışmalarındaki 10 dakika 50 V potansiyel farkta tutulan AAO filmlerin kalınlığı ortalama  $3,13 \pm 0,3 \mu m$ 'dir (Şekil 2.16). Üretilen ince filmler hacimce %1 ve %3  $H_3PO_4$  asit çözeltisinde 15, 30 ve 60 dakika bekletilmiş ve kalınlık analizleri yapılmıştır. %1  $H_3PO_4$  çözeltisinde 15 dakika bekletilen filmlerin kalınlığı  $3,12 \pm 0,06 \mu m$ , 30 dakika bekletilen filmlerin kalınlığı  $2,27 \pm 0,11 \mu m$  ve 60 dakika bekletilen filmlerin kalınlığı  $1,90 \pm 0,13 \mu m$ 'dir. Ardından %3  $H_3PO_4$  asit çözeltisinde bekletilen filmlerin  $2,65 \pm 0,10 \mu m$  kalınlığında olduğu görülmüştür.



Şekil 2.16: İkinci anodizasyonda 50 V potansiyel farkta 10 dakika tutulan AAO ince film

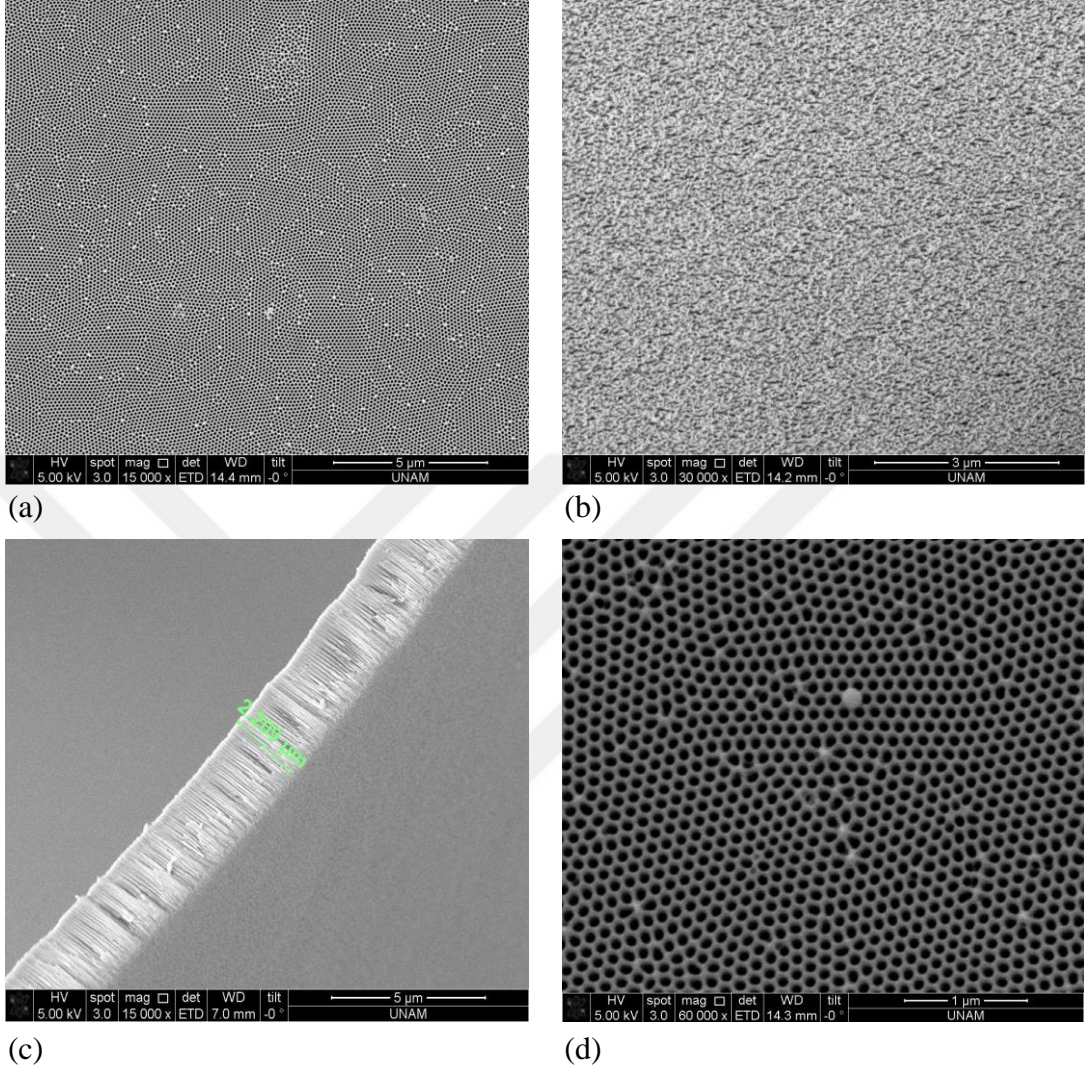


Şekil 2.17: (a) İkinci anodizasyonda 50 V potansiyel farkta 10 dakika tutulan AAO ince filmin, (b) %1 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde 15 dakika, (c) ve (d) %1 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde 30 dakika (e) %3 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde 30 dakika (f) %1 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde 60 dakika aşındırılması

İki aşamalı anodizasyonun ikinci basamağında 7 dakika 50 V potansiyel fark altında tutularak voltaj azaltma işlemine tabi tutulan filmlerin por ve kalınlık analizleri Şekil 2.18'de verilmiştir. İkinci anodizasyon sonucunda folyodan sıyrılan filmin üst yüzeyi



ve dallanmış yüzeyi Şekil 2.18 (a) ve (b) de sırasıyla verilmiştir. Filmin kalınlığı ortalama  $2,34 \pm 0,1 \mu\text{m}$  olarak hesaplanmıştır. Por çapı ise  $83 \pm 6 \text{ nm}$  dir.

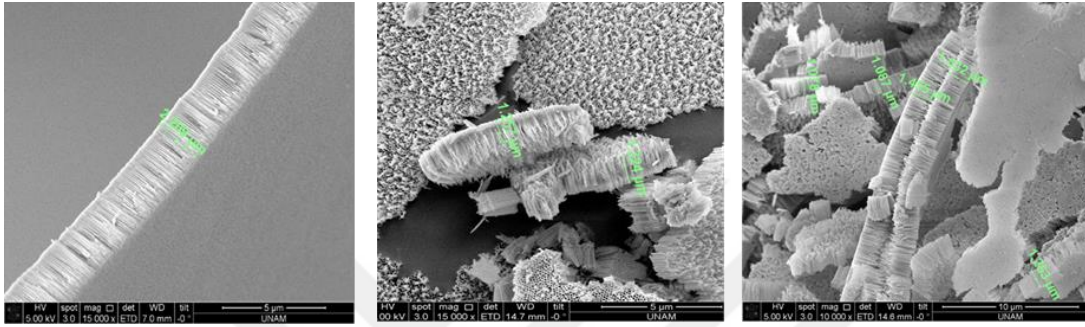


Şekil 2.18: İkinci anodizasyonda 50 V potansiyel farkta 7 dakika tutulan film (a) iyi yüzey, (b) dallanmış yüzey,(c) yan kesit ve (d) por yapısı

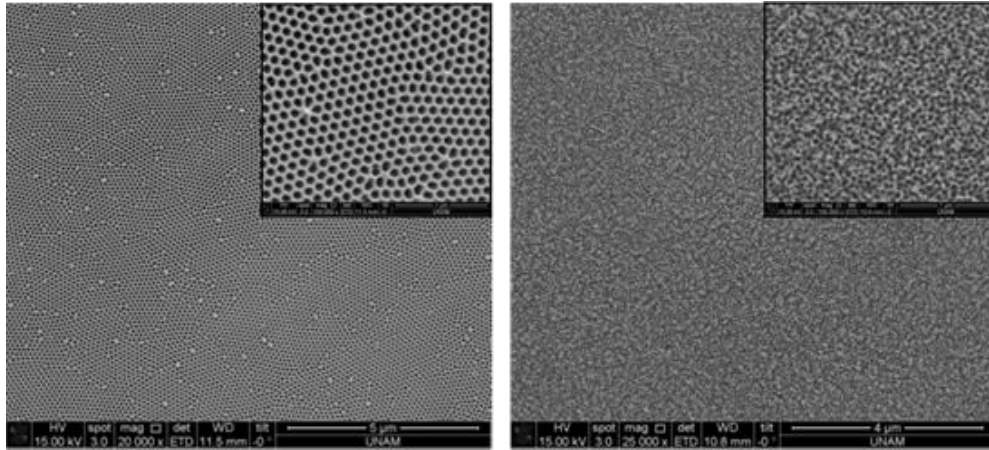
AAO ince filmler %3  $\text{H}_3\text{PO}_4$  çözeltisinde 30 ve 45 dakika tutularak inceltiştir. 30 dakika asitte aşındırılan filmlerin kalınlığı  $1,34 \pm 0,13 \mu\text{m}$ 'dir. 45 dakika boyunca aside maruz kalan filmlerin kalınlığı ise  $1,33 \pm 0,23 \mu\text{m}$ 'dir (Şekil 2.19).

YPR cihazında, lazer kaynağından gelen ışığın ölçüm sırasında sistemin getirdiği açılal kaymalar ve hizalama problemleri nedeniyle sapmalar meydana gelmektedir. Bu nedenle olası bir kayma hatasında, gelen ışığın film üzerinde kalabilmesi için

gereken film alanı yaklaşık  $1 \text{ cm}^2$  'dir. Ancak aşındırma sırasında filmlerin incelirken kırılabilirliğinin artması ile bu büyüklükte filmlerin elde edilmesi zorlaşmıştır. Bu nedenle herhangi bir inceltme işlemine gerek kalmaksızın  $1,5 \text{ mikron}$  kalınlığında film eldesi için ikinci anodizasyonda  $50 \text{ V}$ 'ta tutulan sürenin azaltılması kararlaştırılmıştır. Şekil 2.20'den elde edilen verilere göre düzenli por yapılı yüzeyin ortalama por çapı  $85 \pm 4 \text{ nm}$  ve porozite değeri ise  $0,434$  ve dallanmış yüzeyin por çapı ortalama  $53 \pm 5 \text{ nm}$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2.19: (a) İkinci anodizasyonda  $50 \text{ V}$  potansiyel farkta 7 dakika tutulan AAO ince filmin, (b)  $\%3 \text{ H}_3\text{PO}_4$  çözeltisinde 30 dakika (c)  $\%3 \text{ H}_3\text{PO}_4$  çözeltisinde 45 dakika aşındırılması

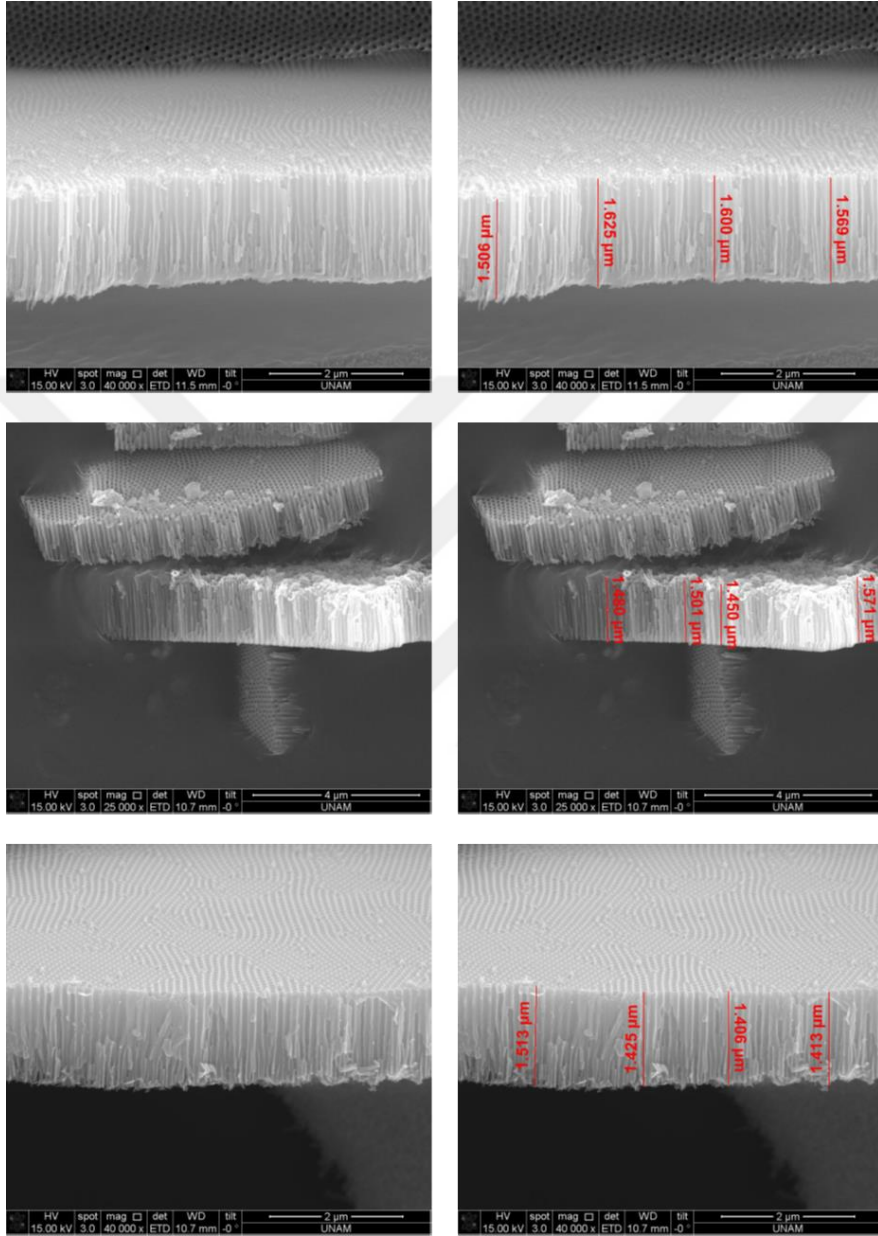


Şekil 2.20: İkinci anodizasyonda  $50 \text{ V}$  potansiyel farkta 2 dakika tutulan AAO filmin iyi ve dallanmış yüzeylerinin por yapıları

SEM görüntülerinden (Şekil 2.21) alınan veriler doğrultusunda filmlerin kalınlığı  $1,51 \pm 0,2 \text{ } \mu\text{m}$  olarak hesaplanmıştır. Al folyodan sıyrılan bu filmlerin istenilen büyüklükte olması YPR spektroskopisinde AAO filmler ile yapılan çalışmalarda elde

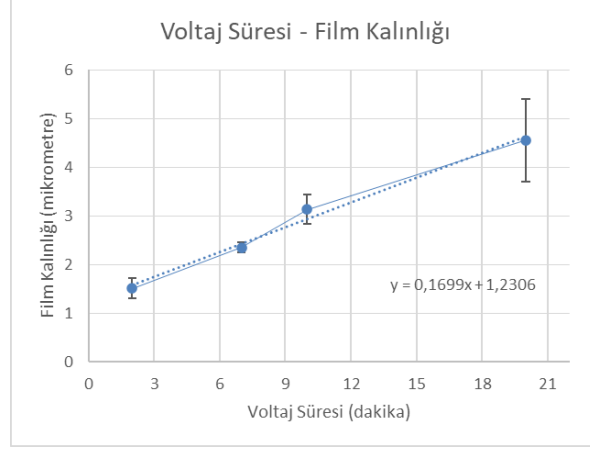


edilen verilere göre 1-1,5  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki filmlerin optik dalga kılavuzlarının elde edilmesinde daha etkili olduğu gösterilmiştir (Lazzara et al., 2010). Bu nedenle ikinci anodizasyon sırasında 2 dakika 50 V uygulanan AAO filmler YPR platformu oluşturulmasında kullanılmıştır.



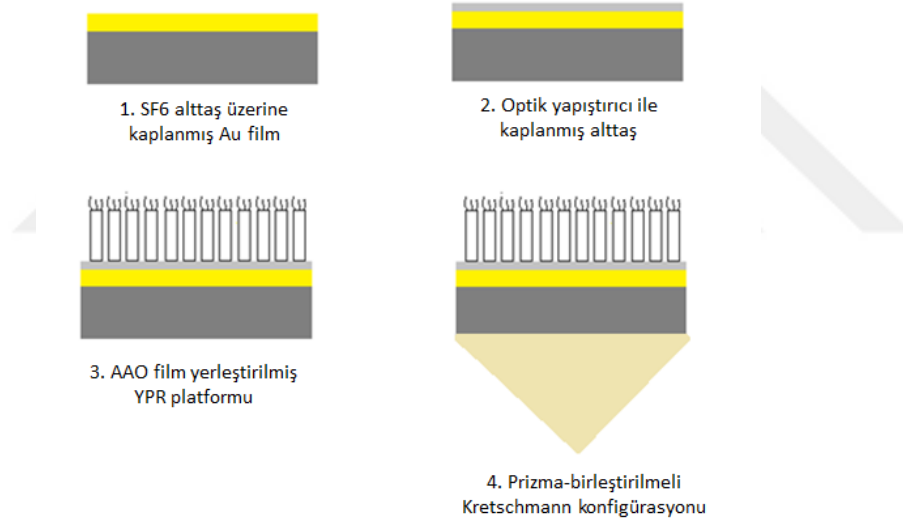
Şekil 2.21: İkinci anodizasyonda 50 V potansiyel farkta 2 dakika tutulan AAO ince filmin yan kesiti

Şekil 2.22’de ikinci anodizasyondaki voltaj süresine bağlı olarak değişen kalınlıkların grafiği gösterilmiştir.



Şekil 2.22: İkinci anodizasyondaki voltaj süresi-film kalınlığı grafiği

Ortalama 1,5 mikron kalınlıkta elde edilen AAO ince filmlerin YPR spektroskopisinde kullanımını Şekil 2.23'te gösterilmiştir.

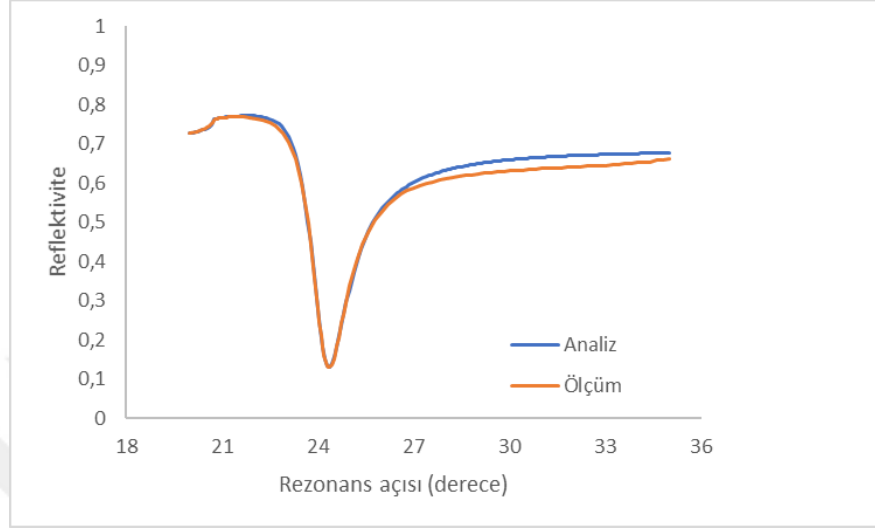


Şekil 2.23: AAO ince filmleri YPR spektroskopisinde kullanımının gösterimi

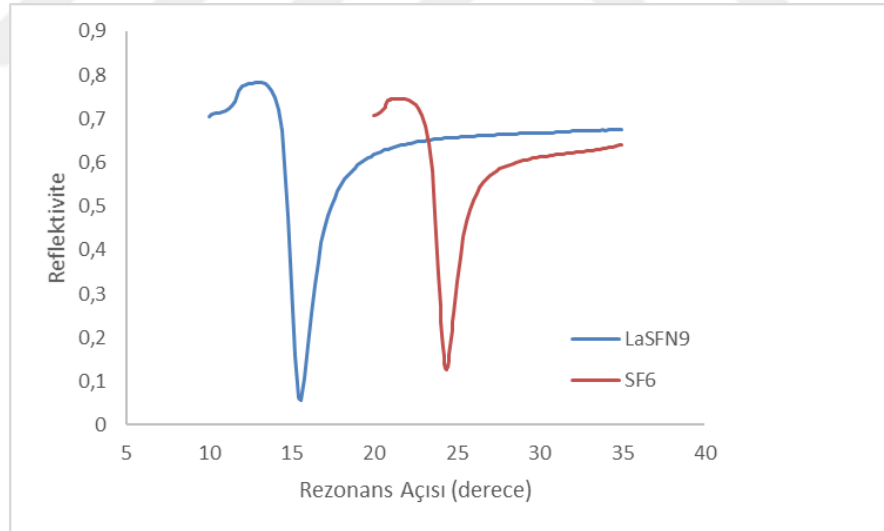
Altın kaplama yapılan SF6 camının dielektrik sabitleri Winspall programı ile analiz edilmiştir (Şekil 2.24). Analiz sonucunda altın kaplamanın 59,1 nm olduğu saptanmıştır.

Altın kaplı LaSFN9 ile SF6 camları YPR spektroskopisinde karşılaştırıldığında, kırılma indisi farkı, altın kaplama kalınlıkları farkı ve LaSFN9 camlarında bulunan krom kaplama sebebiyle rezonans açılarının sırasıyla 15,5° ve 24,5° olduğu saptanmıştır. Yarı-doruk genişlikleri karşılaştırıldığında LaSFN9 substratının FWHM

değeri 1,1 iken SF6 substratının FWHM değeri 1,6'dır. SF6 camı üzerine kaplanan altının dielektrik sabitinin sanal kısmı 1,4923 iken LaSFN9 camı üzerine kaplanan altının dielektrik sabitinin sanal kısmı 1,3581 olduğu için bu farkın gözlemlendiği düşünülmektedir.



Şekil 2.24: Altın kaplanmış Sf6 camının YPR simülasyonu



Şekil 2.25: LaSFN9 ve SF6 camlarının YPR verileri

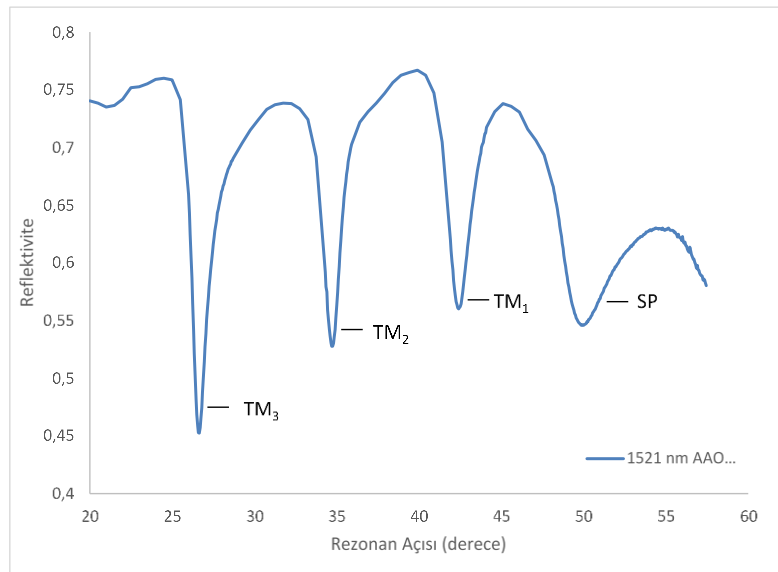
Üretilen AAO ince filmlerin, kompozit malzemeler için türetilen Maxwell-Garnett teorisi sonucunda elde edilen denklem ile efektif filmin dielektrik sabiti hesaplanması yapılmıştır. Bu işlem, hesaplamaların kolaylığı ve olası hesaplama hatalarının azaltılması için Java'da yazılan kod ile yapılmıştır. Efektif filmin dielektrik sabiti

hesaplanırken  $\epsilon_{alümina}$  değerinin  $\epsilon_{safir} = 3,1$ 'e eşit olduğu varsayılmıştır.  $\epsilon_{por} = \epsilon_{hava} = 1$ ,  $f_{por} = 0,415$ ,  $f_{alümina} = 0,585$  olmak üzere denklem 12'de yerine yazılarak yaklaşık olarak  $\epsilon_{film} = 2,0131$  değeri bulunmuştur (Çizelge 2.1). Elde edilen bu değerden yola çıkarak dalga kılavuzlarının fit edilme işlemi yapılmıştır.

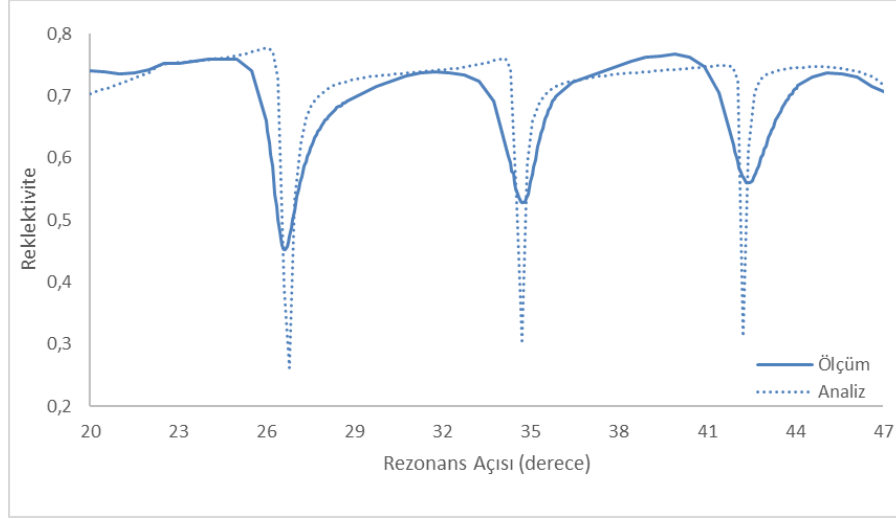
Çizelge 2.1: Porozitesi hesaplanan AAO filmlerin efektif dielektrik sabiti

Por Çapı (nm)	Por merkezleri arası mesafe (nm)	$f_{por}$	$f_{alümina}$	$\epsilon_{film}$
85	125,6	0,415	0,585	2,0131

Şekil 2.26'da AAO-substrattan alınan optik dalga kılavuzu ölçümü gösterilmiştir. Üretimi yapılan ince AAO filmlerin optik dalga kılavuzu spektroskopisinde incelenmesi ile yüzey plazmona ek olarak 3 farklı mod elde edildiği gözlenmiştir. Modların analizi ile malzeme kalınlığı, dielektrik sabiti, homojenite gibi özellikler saptanmaktadır. Şekil 2.27'de optik dalga kılavuzu spektroskopisinde elde edilen sonuçlar Winspall programı ile fit edilmiştir. Fit etme sırasında substratın tüm katmanlarının kalınlık ve dielektrik sabitleri girilmiştir. Analiz sonucunda AAO film kalınlığı 1521 nm olarak hesaplanmıştır (Çizelge 2.2). Bu sonuç SEM görüntüleri ile elde edilen film kalınlığı ile örtüşmektedir.



Şekil 2.26: AAO-alttaş optik dalga kılavuzu spektrumu



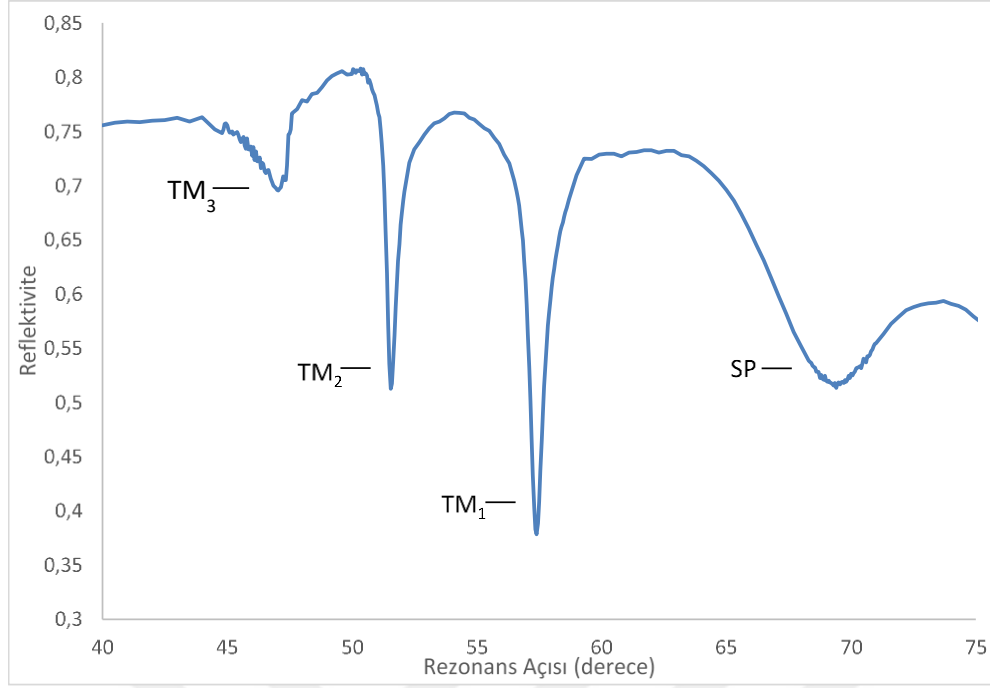
Şekil 2.27: AAO-altaş analiz ile ölçüm karşılaştırılması

Çizelge 2.2: AAO ince film ile hazırlanan YPR platformu bileşenlerinin dielektrik sabitleri

Tabaka	Kalınlık (nm)	$\epsilon'$ (gerçek)	$\epsilon''$ (sanal)
<i>SF6</i>	0	3,2587	0
<i>Altın</i>	59,1	-11,7789	1,4964
<i>Noa83H</i>	477,57	1,7795	0
<i>AAO</i>	<b>1521</b>	<b>2,126</b>	<b>0</b>
<i>Ortam</i>	0	1	0

Grafikten elde edilen verilerde  $TM_1$  modunun  $42,4^\circ$ ,  $TM_2$   $34,7^\circ$   $TM_3$   $26,7^\circ$  de olduğu görülmektedir. Yüzey plazmon modu (SP)  $50^\circ$  elde edilmiştir. Analiz sonucu ile karşılaştırıldığında piklerin daha geniş olmasının sebebi olarak altın kaplamanın daha yüksek sanal dielektrik sabitine sahip olması, AAO film kalınlığının homojen olmaması, kullanılan optik yapıştırıcının homojen olarak kaplanmamış olması düşünülmektedir.

Sistem içerisinde peristaltik pompa yardımı ile distile su geçirilmiştir. Kırılma indisi 1,33 olan distile suyun düzenekte kırılma indisinde fark yaratması sebebiyle spektrumda değişiklikler gözlenmiştir.  $TM_1$  modu  $42,43^\circ$  'den  $57,4^\circ$ 'ye,  $TM_2$  modu  $34,76^\circ$ 'den  $51,6^\circ$ 'ye,  $TM_3$  modu  $26,71^\circ$ 'den  $47^\circ$ 'ye kaymıştır. Ayrıca yüzey plazmon modu  $50^\circ$ 'den  $69,22^\circ$ 'ye kaymıştır (Şekil 2.28).



Şekil 2.28: Distile su geçirilen AAO-altaş sisteminin ODK spektrumu

Literatürde yapılan çalışmalarda porların içinin farklı sıvılarıyla doldurulması ile modlardaki değişimler incelenmiştir. Yüksek  $m$  değerine sahip modların (örneğin  $TM_3$ ) değişimlerinin daha fazla olduğu görülmüştür (Lau, 2004). Tez kapsamında içerisinde su geçirilen AAO filminden alınan spektroskopi sonucunda da  $TM_3$  modunun daha fazla kaydığı görülmektedir.

### 3. SONUÇ VE ÖNERİLER

Anodik alüminyum oksit ince filmler, kontrol edilebilir por çapı, porlar arası mesafe, kalınlık ve yüksek en-boy oranı gibi fiziksel özellikleri, termal kararlılık, elektrik yalıtımı gibi birçok avantajlı özelliğe sahip olması nedeniyle enerji sektöründen sensör uygulamalarına, biyomedikal alandan ayrıştırma işlemlerine kadar birçok sektörde kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, öncelikle belirlenen kalınlıkta AAO ince film etmek için kalınlık optimizasyonları yapılmıştır. Üretilen AAO filmin inceltmesi için farklı derişimlerde  $H_3PO_4$  ve NaOH çözeltilerinde farklı sürelerde tutularak kimyasal aşındırma yapılmıştır. Bu süreçte filmin iyi yüzeyinin korunması için polikarbonat ile kapladıktan sonra aşındırma, yağ-asit arayüzeyinde aşındırma ve filmin kenarlarından bantlanarak aşındırması üzerine çalışılmıştır.

AAO film boyunca homojen kalınlıklar elde edilebilmesi için ikinci anodizasyon süresinin azaltılarak daha ince filmlerin üretimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Sırasıyla 20, 10, 7 ve 2 dakikalık sürelerle 50 V potansiyel fark uygulanan filmlerin kalınlık analizleri yapılmıştır. 1,5  $\mu m$  AAO filmin elde edildiği 2 dakikalık süreç ile üretime devam edilmiştir. Por ve kalınlık analizi yapılan AAO filmlerin YPR spektroskopisinde kullanılması için substrat hazırlığı yapılmıştır. Saçtırma yöntemi ile altın kaplanan SF6 camın üzerine optik yapıştırıcı serildikten sonra optik dalga kılavuzları incelenmiştir. Yüzey plazmon moduna ek olarak 3 farklı optik dalga kılavuzu elde edilmiştir. Sistem içerisinden distile su geçirilerek ortamın kırılma indisinde oluşan fark sayesinde modların daha yüksek açılara kaydığı gözlemlenmiştir.

YPR spektroskopisi ile alınan ölçümler, sistemdeki katmanların kalınlık ve kırılma indisini analizinde kullanılması için güçlü bir araçtır. Kalınlığı SEM ile analiz edilen AAO filmlerin dielektrik sabitinin hesaplanmasında ve kalınlığının doğrulanmasında kullanılmıştır.

Tez çalışmasında elde edilen AAO-YPR platformu ile biyolojik etkileşimlerin araştırılması planlanmaktadır. Yüzeyin belirli biyomolekül ile etiketlenerek solüsyon içerisinde geçirilen analitlerin liganda bağlanması sonucu meydana gelen kırılma indisi artışı ile modların daha yüksek açılara kayması incelenecektir. Böylece yüzeydeki adsorpsiyon-desorpsiyon aktiviteleri gözlemlenecektir. Simülasyon kullanılarak farklı por çaplarında, farklı porozite ve kalınlıklarda filmler üretilerek daha etkin modların elde edilmesi sağlanabilir. Bu sayede, yüzeydeki tespitleme işleminin daha düşük konsantrasyonlarda gerçekleşmesi sağlanabilir.





## KAYNAKLAR

- Abrego, I., Campos, A., Bethancourt, G., & Ching-Prado, E.** (2012). A study of anodization time and voltage effect on the fabrication of self-ordered nano porous aluminum oxide films: A gas sensor application. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1449(15), 73–79.
- Altuntas, S., & Buyukserin, F.** (2014). Fabrication and characterization of conductive anodic aluminum oxide substrates. *Applied Surface Science*, 318, 290–296.
- Altuntas, S., Buyukserin, F., Haider, A., Altinok, B., Biyikli, N., & Aslim, B.** (2016). Protein-releasing conductive anodized alumina membranes for nerve-interface materials. *Materials Science and Engineering C*, 67, 590–598.
- Cameron, P. J., Jenkins, A. T. A., Knoll, W., Marken, F., Milsom, E. V., & Williams, T. L.** (2008). Optical waveguide spectroscopy study of the transport and binding of cytochrome c in mesoporous titanium dioxide electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 18(36), 4304–4310.
- Citartan, M., Gopinath, S. C., Tominaga, J., & Tang, T. H.** (2013). Label-free methods of reporting biomolecular interactions by optical biosensors. *Analyst*, 138(13), 3576–3592.
- Clark Jr, L. C., & Lyons, C.** (1962). Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Annals of the New York Academy of sciences*, 102(1), 29–45.
- Damborský, P., Švitel, J., & Katrlík, J.** (2016). Optical biosensors. *Essays in biochemistry*, 60(1), 91–100.
- Dang, H., & Singh, V.** (2015). Effects of anodic aluminum oxide membrane on performance of nanostructured solar cells. *Materials Research Express*, 2(5), 1–8.
- Dey, D., & Goswami, T.** (2011). Optical biosensors: a revolution towards quantum nanoscale electronics device fabrication. *BioMed Research International*, 2011.
- Divies, C.** (1975). Remarques sur l'oxydation de l'éthanol par une électrode microbienne d'*Acetobacter xylinum*.
- Feynman, R. P.** (1992). There is plenty of room at the bottom. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1-1(60-66)

- Gitsas, A., Lazzara, T. D., Yameen, B., Steinhart, M., Knoll, W., & Duran, H.** (2011). Designing polymeric nanorod arrays for optical waveguide-based biosensors. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 8(11–12), 3179–3182.
- Gordon, J. G., & Ernst, S.** (1980). Surface plasmons as a probe of the electrochemical interface. *Surface Science*, 101(1–3), 499–506.
- Harbor, C. S.** (2004). 201Eefa2-Bdb9-137E-C7D2D384B99B864C\_49385. 928(1935), 1–10.
- Harris, D. C., Johnson, L. F., Zelmon, D. E., Poston, W. B., Kunkel, J. D., Pascucci, M. R., Gannon, J. J., Wen, T., Harris, D. C., Johnson, L. F., Cambrea, L., Baldwin, L., Baronowski, M., Zelmon, E., Poston, W. B., Kunkel, J. D., Parish, M., Pascucci, M. R., Gannon, J. J., & Tzu-, J.** (2020). *Refractive index of infrared- transparent polycrystalline alumina*. 56(7).
- Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., & Danquah, M. K.** (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein journal of nanotechnology*, 9(1), 1050-1074.
- Jung, M., Kim, J. H., & Choi, Y. W.** (2018). Preparation of anodic aluminum oxide masks with size-controlled pores for 2D plasmonic nanodot arrays. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 19–27.
- Khun, N. W., & Liu, E.** (2013). Thermal, mechanical and tribological properties of polycarbonate/ acrylonitrile-butadiene-styrene blends. *Journal of Polymer Engineering*, 33(6), 535–543.
- Kim, D. H., Lau, K. H. A., Robertson, J. W. F., Lee, O. J., Jeong, U., Lee, J. I., Hawker, C. J., Russell, T. P., Kim, J. K., & Knoll, W.** (2005). Thin films of block copolymers as planar optical waveguides. *Advanced Materials*, 17(20), 2442–2446.
- Kivirand, K., Kagan, M., & Rinke, T.** (2013). Calibrating Biosensors in Flow-Through Set-Ups: Studies with Glucose Optrodes. *State of the Art in Biosensors - General Aspects*.
- Knoll, W.** (1998). Interfaces and Thin Films As Seen By Bound Electromagnetic Waves. *Annual Review of Physical Chemistry*, 49(1), 569–638.
- Koutsoubas, A. G., Spiliopoulos, N., Anastassopoulos, D., Vradis, A. A., & Priftis, G. D.** (2008). Nanoporous alumina enhanced surface plasmon resonance sensors. *Journal of Applied Physics*, 103(9).
- Kumar, N. and Kumbhat, S.** (2016). Carbon-Based Nanomaterials. In *Essentials*

in Nanoscience and Nanotechnology (eds N. Kumar and S. Kumbhat).

- Lau, K. H. A., Tan, L. S., Tamada, K., Sander, M. S., & Knoll, W.** (2004). Highly sensitive detection of processes occurring inside nanoporous anodic alumina templates: A waveguide optical study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(30), 10812-10818.
- Lazzara, T. D., Aaron Lau, K. H., & Knoll, W.** (2010). Mounted nanoporous anodic alumina thin films as planar optical waveguides. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(7), 4293–4299.
- Leatherbarrow, R. J., & Edwards, P. R.** (1999). Analysis of molecular recognition using optical biosensors. *Current Opinion in Chemical Biology*, 3(5), 544–547.
- Lei, Y., Cai, W., & Wilde, G.** (2007). Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks. *Progress in Materials Science*, 52(4), 465–539.
- Malhotra, B. D., & Ali, M. A.** (2017). *Nanomaterials for Biosensors: Fundamentals and Applications*. William Andrew. New York, Elsevier, Syf 19-63
- Masuda, H., Masuda, H., Fukuda, K., & Fukuda, K.** (1995). Ordered Metal Nanohole Arrays Made. *Science*, 268(June), 1466–1468.
- Niensch, K., Choi, J., Schwirn, K., & Wehrspohn, R. B.** (2002). <NanoLett\_2002\_v2\_n7\_p677-680\_Niensch.pdf>. 1–4.
- Novotny, L., Hecht, B., Novotny, L., & Hecht, B.** (2012). Surface plasmons. In *Principles of Nano-Optics*.
- Oluz, Z.** (2019). *Moleküler baskılı polimerik nanomalzemelerin optik biyotarayıcı uygulamaları için tasarım ve üretimi* (doktora tezi) Adres: <http://etu.edu.tr/>
- O'sullivan Jp, & Wood Gc.** (1970). Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum. *Proc Roy Soc Ser A Math Phys Sci*, 317(1731).
- Otto, A.** (1968). Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift Für Physik*, 216(4), 398–410.
- Poinern, G. E. J., Ali, N., & Fawcett, D.** (2010). Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development. In *Materials* (Vol. 4, Issue 3).
- Rasooly, A., & Herold, K. E.** (2009). Biosensors and biodetection: methods and protocols. Preface. *Methods in Molecular Biology (Clifton, N.J.)*, 503(5).

- Rechnitz, G. A.** (1978). Biochemical electrodes uses tissues slice. *Chem Eng News*, 56, 16-21.
- Resonance, S. P., & Sensitivity, A.** (2010). *SPR Sensitivity and Detection Limit*.
- Sang, S., Wang, Y., Feng, Q., Wei, Y., Ji, J., & Zhang, W.** (2016). Progress of new label-free techniques for biosensors: a review. *Critical reviews in biotechnology*, 36(3), 465-481.
- Scognamiglio, V., Arduini, F., Palleschi, G., & Rea, G.** (2014). Biosensing technology for sustainable food safety. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 62, 1–10.
- Syahir, A., Usui, K., Tomizaki, K., Kajikawa, K., & Mihara, H.** (2015). Label and Label-Free Detection Techniques for Protein Microarrays. *Microarrays*, 4(2), 228–244.
- Tassis, G., Christoulaki, A., Spiliopoulos, N., Anastassopoulos, D. L., Vradis, A. A., & Mytilineou, E.** (2015). *in Situ Monitoring the Anodization of Thin Aluminum Films With Optical*. 4–6.
- Turner, A. P.** (2013). Biosensors: sense and sensibility. *Chemical Society Reviews*, 42(8), 3184-3196.
- Wolfbeis, O. S.** (2006). Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors: Method and Applications. In *Springer* (Vol. 4).
- Yamaguchi, A., Hotta, K., & Teramae, N.** (2009). Optical waveguide sensor based on a porous anodic alumina/aluminum multilayer film. *Analytical Chemistry*, 81(1), 105–111.
- Yan, H.** (2012). Preparation and optical characterization of nanoporous templates as a basis for nanocontact arrays. 2012(August).
- Url-1:** <https://gregemmerich.wordpress.com/2012/11/16/surface-plasmon-resonance-technology-overview-and-practical-applications/> Alındığı tarih: 25.03.2020
- Url-2:** <https://biosensingusa.com/es/technical-notes/technical-note-102-spr-sensitivity-detection-limit/> Alındığı tarih: 25.03.2020
- Url-3:** <http://www.res-tec.de/applications.html> Alındığı tarih: 01.04.2020

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Eylül DEMİR  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 08.09.1994 / KONYA  
**E-posta** : [eyluldemir00@gmail.com](mailto:eyluldemir00@gmail.com)

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği (Tam Burslu, 3,70/4,00)
- **Yüksek Lisans** : 2020, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Mikro ve Nanoteknoloji (Tam Burslu 4,00/4,00)

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Yıl	Kurum	Görev
2019-...	ASELSAN	Tasarım Mühendisi
2017-2019	TOBB ETÜ	Tam Burslu Yüksek Lisans Öğrencisi
2016	TUSAŞ	Stajyer
2016	Arçelik	Stajyer
2015	TUSAŞ	Stajyer

Yıl	Kurum	Ödüller
2018-2020	TÜBİTAK	Yurt İçi Lisansüstü Bursu
2017	TOBB ETÜ	Yüksek Lisans Tam Bursu
2017	TOBB ETÜ	Mühendislik Fakültesi Birinciliği
2017	TOBB ETÜ	Bölüm Birinciliği
2012-2017	TOBB ETÜ	Lisans Tam Bursu

**YABANCI DİL:** İngilizce

## **TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:**

**Demir, E.**, Büyükserin, F., Duran, H., 2018. Investigation Of Specific Biological Interactions Using Surface Plasmon Resonance Spectroscopy On Aluminum Oxide Thin Films. 14th Nanoscience And Nanotechnology Conference NanoTR-14, by Izmir High Technology Institute, Sep. 2018, Izmir, Turkey

