

**RAMAN SİNYALİNİN GÜÇLENDİRİLMESİNE YÖNELİK
NANOYAPILI SENSÖR YÜZEYİNİN HAZIRLANMASI**

**PREPARATION OF NANOSTRUCTURED SENSOR
SUBSTRATE FOR ENHANCEMENT OF RAMAN SIGNAL**

TUĞBA TEZCAN

Prof. Dr. İSMAİL HAKKI BOYACI

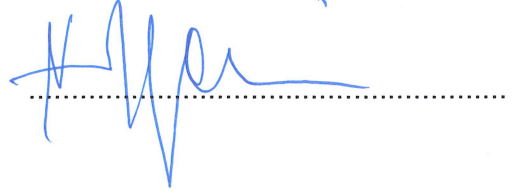
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

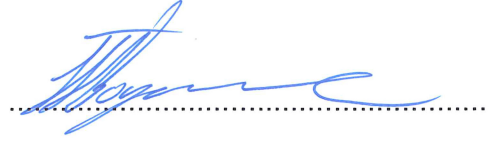
2018

TUĞBA TEZCAN'ın hazırladığı “Raman Sinyalinin Güçlendirilmesine Yönelik Nanoyapılı Sensör Yüzeyinin Hazırlanması” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI'ında “DOKTORA TEZİ” olarak kabul edilmiştir.

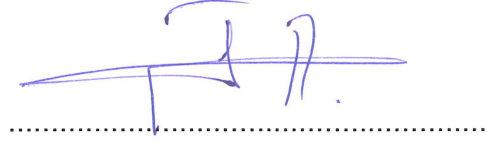
Prof. Dr. Necdet SAĞLAM
Başkan



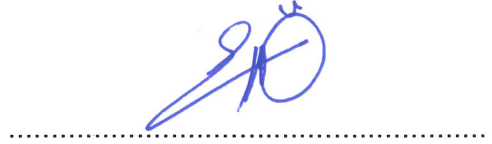
Prof. Dr. İsmail Hakkı BOYACI
Danışman



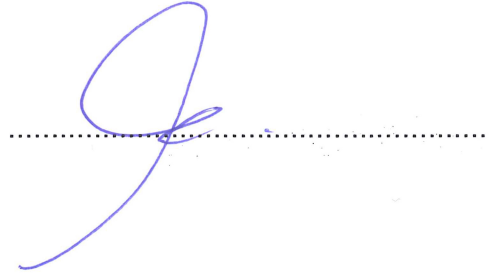
Prof. Dr. Uğur TAMER
Üye



Doç. Dr. Eylem ÖZTÜRK GÜVEN
Üye



Doç. Dr. Dilek ÇÖKELİLER SERDAROĞLU
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından DOKTORA TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezimi;

İyinin, doğrunun ve bilginin gücüne inananlara,

Umut etmenin ve hayal kurmanın heyecanını kaybetmeyenlere,

Ve doğumuyla hayatımı aydınlatan minik "Güneş"ime

ithaf ediyorum...

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- o Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir. ⁽¹⁾
- o Enstitü / Fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren Ay ertelenmiştir. ⁽²⁾
- o Tezimle ilgili gizlilik kararı verilmiştir. ⁽³⁾

01 /10 /2018

Tuğba TEZCAN

“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”

- (1) Madde 6. 1. Lisansüstü teze ilgili patent başvurusu yapılması veya patent alma sürecinin devam etmesi durumunda, tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu iki yıl süre ile tezin erişime açılmasının ertelenmesine karar verebilir
- (2) Madde 6. 2. Yeni teknik, materyal ve metotların kullanıldığı, henüz makaleye dönüşmemiş veya patent gibi yöntemlerle korunmamış ve internetten paylaşılması durumunda 3. Şahıslara veya kurumlara haksız kazanç imkanı oluşturabilecek bilgi ve bulguları içeren tezler hakkında tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü ve fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile altı ayı aşmamak üzere tezin erişime açılması engellenebilir.
- (3) Madde 7. 1. Ulusal çıkarları veya güvenliği ilgilendiren, emniyet, istihbarat, savunma ve güvenlik, sağlık vb. konulara ilişkin lisansüstü tezlerle ilgili gizlilik kararı, tezin yapıldığı kurum tarafından verilir*. Kurum ve kuruluşlarla yapılan işbirliği protokolü çerçevesinde hazırlanan lisansüstü tezlere ilişkin gizlilik kararı ise, ilgili kurum ve kuruluşun önerisi ile enstitü veya fakültenin uygun görüşü üzerine üniversite yönetim kurulu tarafından verilir. Gizlilik kararı verilen tezler Yükseköğretim Kuruluna bildirilir.
Madde 7. 2. Gizlilik kararı verilen tezler gizlilik süresince enstitü veya fakülte tarafından gizlilik kuralları çerçevesinde muhafaza edilir, gizlilik kararının kaldırılması halinde Tez Otomasyon Sistemine yüklenir.

* Tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu tarafından karar verilir.

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğim,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

01/10/2018



Tuğba TEZCAN

ÖZET

RAMAN SİNYALİNİN GÜÇLENDİRİLMESİNE YÖNELİK NANOYAPILI SENSÖR YÜZEYİNİN HAZIRLANMASI

Tuğba TEZCAN

Doktora, Nanoteknoloji ve Nanotıp Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail Hakkı BOYACI

Ekim 2018, 105 sayfa

Bu tez kapsamında; moleküler yapı hakkında bilgi vermesi, hızlı ve yüksek hassasiyette analiz imkânı sunması gibi avantajlara sahip olan Raman spektroskopisi yönteminin düşük sinyal problemi ele alınmış ve sinyal şiddetini artırmak maksadıyla metalik nanoyapılı sensör yüzeyleri hazırlanmıştır.

Malzeme seçimlerinde ve geliştirme yönteminde, basit ve maliyeti düşük çözümler dikkate alınmıştır. Taban malzemesi olarak, anotlama yöntemi ile gözenekli yapıya ve geniş yüzey alanına sahip anodik alümina geliştirilmiştir. Alüminyum yüzeye oksalik asit ortamında gerilim uygulanarak nanometre boyutunda düzenli gözeneklere sahip anodik alümina tabakası oluşturulmuştur. Anotlama süresindeki değişimin, gözenek çapı, gözenek yoğunluğu ve tabaka kalınlığına etkisi SEM analizleri ile incelenmiştir. Geliştirilen gözenekli yapı üzerinde, farklı kimyasal metotlar ile altın biriktirilmiştir.

Akımsız kaplama metodu ile yüzeyde çiçek şeklinde, kompozisyonu kalay, gümüş ve altından oluşan yapılar geliştirilmiş ve bu metalik yapılar SEM ve EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. Anodik alümina yüzeyin, kloroaurik asit (HAuCl_4) ile etkileşimi incelenmiştir. Burada klor iyonlarının etkisiyle çukur korozyon mekanizmasının etkili olduğu, alüminyumun indirgeyici ajan olarak davranarak anodik alümina yüzeyde altının noktasal olarak biriktiği, birbirini tekrar eden

öbekler halinde konumlandığı SEM analizleri ile gözlenmiştir. AFM ile yüzey pürüzlülüğü belirlenmiştir. Temas açısı ölçümleri yapılarak yüzeyin hidrofobikliği incelenmiştir. Anotlama süresindeki değişimin, yüzeyde biriken altın öbeklerin boyutlarını ve kapladığı alanı etkilediği SEM analizleri ile gözlenmiştir. Bu kapsamda, yüzeyde güçlendirilmiş Raman spektroskopisi (YGRS) analizi için en uygun parametreler belirlenerek yüzey optimize edilmiştir.

Bir diğer yöntem olarak, kimyasal indirgenme yöntemi ile kolloidal altın çözeltisi sentezlenmiş, altın partiküllerin boyutu ve şekli TEM görüntüleri ile belirlenmiştir. Sentezlenen kolloidal altın çözeltisi, yüzey üzerine damlatılıp kurutularak yüzey hazırlanmıştır. YGRS analizinde, altın nanopartiküllerin sitrat iyonlarının varlığında daha yüksek sinyal şiddeti gösterdiği, altın partiküllerin yıkanarak sitrat iyonlarının uzaklaştırıldığı durumda sinyal şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir.

Farklı kimyasal yöntemler ile altın biriktirilen anodik alümina yüzeylerde, amonyum nitratın sulu çözeltileri için YGRS analizleri yapılmıştır. Geliştirilen yüzeyler arasında en yüksek sinyal şiddeti, 1,25 mM H₂AuCl₄ çözeltisinde, 1 saat süreyle bekletilen anodik alümina yüzeyde elde edilmiştir. Bu yüzeyde, içme suyunda nitrat tespitine yönelik YGRS çalışması yapılmış, kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. R² değeri 0,992, en düşük tespit limiti 1,06 ppm olarak hesaplanmıştır. Raman sinyali güçlendirme faktörü 1,25x10⁴ olarak bulunmuştur. Akımsız kaplama metodu ile altın biriktiren anodik alümina yüzeyin, YGRS analizi için özgün bir substrat olabileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: YGRS yüzeyi, anodik alümina, akımsız kaplama, çukur korozyonu, altın nanopartikül, amonyum nitrat.

ABSTRACT

PREPARATION OF NANOSTRUCTURED SENSOR SUBSTRATE FOR ENHANCEMENT OF RAMAN SIGNAL

Tuğba TEZCAN

Doctor of Philosophy,

Department of Nanotechnology and Nanomedicine

Supervisor: Prof. Dr. İsmail Hakkı BOYACI

October 2018, 105 pages

Raman spectroscopy is a fast and highly sensitive analysis method which provides information about molecular structure. However, Raman scattering is an extremely weak process. Therefore, the Raman signal intensity should be increased. Within the thesis, metallic nanostructured substrates have been prepared to enhance Raman signal intensity.

Simple and low cost solutions were taken into account in the material selection and development method. Anodic alumina with porous structure and large surface area has been developed as the base material by the anodization method. The anodic alumina layer with nanometer size pores was formed by applying voltage to the aluminum surface in oxalic acid solution. The change in parameters such as the anodizing time, the number of anodizing treatments have been effected pore diameter, pore density and thickness of layer. These results were determined by SEM analysis. Gold particles was deposited by different chemical methods on the porous structures.

Alloy structures with flower-shaped, composed of tin, silver and gold, were developed on the surface by the electroless plating method and these structures

were characterized by SEM and EDX analyzes. The anodic alumina surface was examined for its interaction with chloroauric acid (HAuCl_4). Here, it can be said that the pitting corrosion mechanism is effective. The gold particles were deposited on the anodic alumina layer while aluminum acts as a reducing agent. Gold structures were observed as repeated clusters on the surface. Surface roughness was determined by AFM. Hydrophobicity of the surface was investigated by making contact angle measurements. It was observed with the SEM analysis that the change in the anodizing time affects the size and the area of the gold clusters deposited on the surface. In this context, surface optimization was performed by determining the most suitable experimental parameters for surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) analysis.

As another method, a colloidal gold solution was synthesized by chemical reduction method, the size and shape of the gold particles were determined by TEM images. The synthesized colloidal gold solution was dropped onto the surfaces and dried. In the SERS analysis on these surfaces, it was determined that gold nanoparticles show a higher Raman signal intensity in the presence of citrate ions. Whereas, Raman signal intensity have decreased when gold particles are washed away and citrate ions are removed.

SERS analyzes performed for aqueous solutions of ammonium nitrate on anodic alumina surfaces coated with gold particles. Among the developed surfaces, the highest Raman signal intensity was observed in the anodic alumina surface prepared by immersing it in 1,25 mM HAuCl_4 solution for one hour time. On this surface, SERS study was carried out to determine nitrate in drinking water and calibration graph was created. The R^2 value was calculated as 0,992, the lowest detection limit being 1,06 ppm. The Raman signal enhancement factor was found to be $1,25 \times 10^4$. It has been shown that the anodic alumina surface, which was deposited gold particles by the electroless plating method, can be a versatile substrate for SERS analysis.

Keywords: SERS substrate, anodic alumina, electroless plating, pitting corrosion, gold nanoparticle, ammonium nitrate

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince; tecrübe, bilgi ve birikimini esirgemeyen, laboratuvar ve test imkânlarını sonuna kadar sunan, her zaman bana güvendiğini hissettiren değerli hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. İsmail Hakkı BOYACI'ya,

Tezimin ilerlemesine ve tamamlanmasına destek olan değerli Tez İzleme Komitesi üyeleri Prof. Dr. Necdet SAĞLAM'a ve Prof. Dr. Uğur TAMER'e,

Çalışmalarına başladığım dönemde, bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, mesai sonrası çalışmalarımda beni laboratuvarında bekleyen, geç saatlere kadar yanımda kalan Doç. Dr. Haslet EKŞİ KOÇAK'a,

Taramalı Elektron Mikroskop görüntülerinin alınmasına yardımcı olan Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e ve Doç. Dr. İpek AKIN'a, Geçirimli Elektron Mikroskop görüntülerinin alınmasına yardımcı olan Prof. Dr. Zekiye SULUDERE'ye,

Çalışmalarım boyunca, tecrübesini ve bilgisini paylaşmaktan kaçınmayan, kahve molalarında bana arkadaşlık eden Dr. Burcu GÜVEN'e,

Tez yazım sürecinde yanımda olan, birbirimize destek olarak birlikte bu süreci yaşadığım arkadaşım Dr. Didem RODOPLU'ya,

Laboratuvarında rahat ve huzurlu çalışma ortamı sağlayan, çay, kahve ve pasta ikramlarını eksik etmeyen güler yüzlü "Biyoanaliz ve Biyosensör Çalışma Grubu" üyelerine,

Bu uzun doktora sürecine birlikte yola çıktığım, her daim desteğini hissettiğim arkadaşım Başak GÜDÜLLÜOĞLU'na,

Tez çalışmamda, izin almam konusunda bana destek veren kurumuma, amirlerime ve manevi desteklerini hissettiğim mesai arkadaşlarıma,

Hayatımın her anında yanımda olan, bana inanan, hep destek olan, "her türlü güçlüğün üstesinden gelirsin, sen yaparsın" diyen, varlıkları bana güç veren; eşim Cüneyt TEZCAN'a, annem ve babam Emine-İlyas KAYA'ya, kardeşim Beyda GÖKSU'ya, can arkadaşlarım Arzu KASAL'a ve Tefik ŞENOL'a

En derin duygularla teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER.....	viii
ŞEKİLLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. Raman Saçılması	6
2.2. Yüzeyde Güçlendirilmiş Raman Saçılması	11
2.3. Raman Sinyali Güçlendirme Mekanizmaları	12
2.3.1. Tek Molekül YGRS ve Güçlendirme Mekanizması	13
2.4. YGRS Güçlendirme Faktörü Hesaplaması	15
2.4.1. Analitik YGRS Güçlendirme Faktörü.....	16
2.4.2. Ortalama YGRS Güçlendirme Faktörü	16
2.4.3. Tek Molekül YGRS Güçlendirme Faktörü.....	17
2.5. YGRS Aktif Yüzeyler ve Özellikleri	18
2.6. YGRS Yüzeyi Hazırlama Yöntemleri	18
2.6.1. Nanogözenekli Anodik Alümina (NAA) Üretimi ve YGRS Uygulamaları	19
2.6.2. Akımsız Metal Biriktirme Metodu İle Yüzeylerin Hazırlanması ve YGRS Uygulamaları	24
2.6.3. Nanopartikül Sentezi ve YGRS Uygulamaları.....	32
2.7. YGRS Yüzeyinde Analitin Dağılımı.....	34
2.8. İçme Suyunda Nitrat Tespiti İçin YGRS Uygulamaları	35
3. MATERYAL VE METOT	38
3.1. Materyaller.....	38
3.1.1. Kimyasal Materyaller	38
3.1.2. Ölçüm Sistemleri ve Kullanılan Teçhizat.....	38
3.2. Metot.....	39
3.2.1. Nanogözenekli Anodik Alüminanın Hazırlanması	39

3.2.2. Akımsız Metal Biriktirme Yöntemi İle Anodik Alümina Yüzeyde Metal Nanoyapıların Biriktirilmesi ve YGRS Uygulamaları	41
3.2.3. Kloroaurik Asit (HAuCl ₄) Çözeltisi İle Yüzeylerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve YGRS Ölçümleri.....	42
3.2.4. Altın Nanopartikül Sentezi, Karakterizasyonu ve YGRS Ölçümleri.....	43
3.2.5. Geliştirilen Yüzeylerde Güçlendirme Faktörü Hesaplanması.....	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	48
4.1. Nanogözenekli Anodik Alümina Yüzeylerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve YGRS Uygulamaları.....	48
4.2. Akımsız Kaplama Yöntemi İle Anodik Alümina Yüzeyde Gümüş ve Altın Nanoyapıların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve YGRS Ölçümleri	56
4.3. Kloroaurik Asit (HAuCl ₄) Çözeltisi İle Yüzeylerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve YGRS Uygulamaları.....	59
4.3.1. UV-Görünür Bölge Absorbans Ölçümleri	60
4.3.2. Yüzeylerin 20 kat Büyütmeli Mikroskop Görüntüleri	61
4.3.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi	64
4.3.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi	69
4.3.5. Kloroaurik Asit (HAuCl ₄) Çözeltisi İle Hazırlanan Yüzeylerde YGRS Analizleri.....	71
4.3.6. Temas Açısı Ölçümleri.....	73
4.4. Altın Nanopartikül Sentezi, Yüzeyde Biriktirilmesi, Karakterizasyonu ve YGRS Ölçümleri	75
4.5. YGRS Güçlendirme Faktörü Hesaplaması	83
4.6. Kloroaurik Asit (HAuCl ₄) Çözeltisi İle Hazırlanan Yüzeylerde İçme suyu İçinde Nitrat Tespiti için YGRS Analizleri	84
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	88
KAYNAKLAR.....	92
EKLER	102
ÖZGEÇMİŞ	105

ÇİZELGELER

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Metallerin standart indirgenme potansiyelleri	26
Çizelge 3.1. Anotlama proses parametreleri.	41
Çizelge 3.2. Alüminyum ve anodik alümina yüzeylerin hazırlanma parametreleri.	42
Çizelge 3.3. Anodik alümina yüzeylerin hazırlanma parametreleri.	43
Çizelge 4.1. Gümüş biriktirilen anodik alümina yüzeyin EDX sonuçları.	56
Çizelge 4.2. Kalay-gümüş-altın biriktirilen anodik alümina yüzeyin EDX sonuçları.	58
Çizelge 4.3. Amonyum nitrat için Raman spektrumunda görülen bandların analizi	80

ŞEKİLLER

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Işığın saçılmasında molekül enerji seviyesi diyagramı.	7
Şekil 2.2. CO ₂ molekülünün titreşim hareketleri.	8
Şekil 2.3. Raman spektroskopisinin şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.4. Anotlanmış alüminyumun kesit görüntüsü.....	19
Şekil 2.5. Anotlama basamakları.....	22
Şekil 2.6. Akımsız kaplama mekanizmaları.....	25
Şekil 2.7. Galvanik yer değiştirme prosedürü.....	29
Şekil 3.1. Deney düzeneği	40
Şekil 3.2. Akımsız kaplama yöntemiyle, anodik alümina yüzeyde gümüş ve altın partiküllerin biriktirilmesi prosedürü.....	42
Şekil 3.3. Kolloidal altın çözeltisi hazırlama prosedürünün şematik gösterimi.....	44
Şekil 3.4. Maddenin yüzeyde halka şeklinde birikimi.	46
Şekil 4.1. Anotlama aşamalarında yüzeylerin fotoğrafları	48
Şekil 4.2. Anotlama yapılmış yüzeyin aşındırma işlemi öncesinde SEM görüntüsü	49
Şekil 4.3. Tek anotlama ve aşındırma yapılmış yüzeylerin SEM görüntüleri;	50
Şekil 4.4. Anotlama süresi ile gözenek çapının değişim grafiği.....	51
Şekil 4.5. Anotlama süresi ile gözenek yoğunluğunun değişim grafiği	51
Şekil 4.6. Anotlama yapılan yüzeyler,	52
Şekil 4.7. Anotlamada voltaj değişiminin uygulandığı yüzeyin SEM görüntüsü.	53
Şekil 4.8. Anotlama yapılmış yüzeylerin kesit görüntüleri;.....	54
Şekil 4.9. Alümina yüzeyde, 100 ppm 2 µl AN için YGRS grafiği.	55
Şekil 4.10. Gümüş biriktirilen anodik alümina yüzeyin görüntüleri.....	56
Şekil 4.11. Gümüş film yüzeyde 100 ppm AN için YGRS grafiği.	57
Şekil 4.12. Akımsız kaplama metodu ile altın biriktirilen yüzeyin fotoğrafı.	58
Şekil 4.13. Akımsız kaplama metodu ile kalay-gümüş-altın biriktirilen yüzeyin SEM görüntüsü a. 600 kat büyütme b. 10.000 kat büyütme.....	58

Şekil 4.14. Kalay-gümüş-altın biriktirilen yüzeyde, 100 ppm, 2 µl AN için elde edilen YGRS grafiği.	59
Şekil 4.15. H _{AuCl₄} (1,25 mM) çözeltisinin, başlangıç anında ve plakaların 30 dk ve 1 saat süreyle çözeltide bekletildikten sonraki UV absorpsiyon grafiği.	61
Şekil 4.16. Farklı H _{AuCl₄} konsantrasyonlarda bekletilen alüminyum yüzeylerin 20 kat büyütme mikroskop görüntüleri	62
Şekil 4.17. Farklı sürelerde 1,25 mM H _{AuCl₄} çözeltisinde bekletilen alüminyum yüzeyin 20 kat büyütme mikroskop görüntüleri.	62
Şekil 4.18. Farklı H _{AuCl₄} konsantrasyonunda 30 dk bekletilen anodik alümina yüzeyin 20 kat büyütme mikroskop görüntüleri	63
Şekil 4.19. Farklı anotlama süreleri ile hazırlanan yüzeylerin 1,25 mM H _{AuCl₄} çözeltisinde 30 dk bekletildikten sonraki mikroskop görüntüleri.	64
Şekil 4.20. Anotlanmış yüzeylerin farklı konsantrasyonlarda H _{AuCl₄} çözeltisinde (30 dk) bekletildikten sonraki SEM görüntüleri.	65
Şekil 4.21. Anotlanmış yüzeylerin, 2,5 mM H _{AuCl₄} çözeltisinde farklı sürelerde bekletildikten sonraki SEM görüntüleri.	66
Şekil 4.22. Farklı sürelerde anotlanmış yüzeylerin, 1,25 mM H _{AuCl₄} çözeltisinde 1 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri.	67
Şekil 4.23. Farklı sürelerde anotlanmış yüzeylerin, 1,25 mM H _{AuCl₄} çözeltisinde 1 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri.	68
Şekil 4.24. Anotlama süresi ile partikül alanındaki değişimin grafiği.	68
Şekil 4.25. (20) dk anotlama sonrasında 30 dk H _{AuCl₄} çözeltisinde bekletilen numunenin (6x6) µm ² lik alandaki iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri	70
Şekil 4.26. (20) dk anotlama, 1 saat çözeltide H _{AuCl₄} çözeltisinde bekletildikten sonra numunenin (6x6) µm ² lik alandaki iki boyutlu AFM görüntüsü	71
Şekil 4.27. Farklı anotlama sürelerinde geliştirilen yüzeylerde, 100 ppm amonyum nitrat için YGRS sinyal şiddetine göre değişim grafiği.	72
Şekil 4.28. Yüzey geliştirme aşamalarında ölçülen temas açısı.	74
Şekil 4.29. Altın nanopartiküllerin TEM görüntüleri.	75

Şekil 4.30. Altın nanopartiküllerin yüzeyde dağılımının, 20 kat büyütme mikroskop görüntüleri.....	76
Şekil 4.31. Farklı sitrat oranlarındaki koloidal altın çözeltisi.....	77
Şekil 4.32. Farklı sitrat oranlarındaki koloidal altın çözeltisinin UV-görünür bölge absorpsiyon grafiği	77
Şekil 4.33. Alüminyum yüzeyde koloidal altın damlaların görüntüsü.	78
Şekil 4.34. Absorpsiyonları farklı altın nanopartikül biriktirilmiş alüminyum yüzeyde, amonyum nitrat (20 mM, 2 µl) için YGRS grafiği,	79
Şekil 4.35. Sitrat stabilize altın nanopartikül biriktirilen alüminyum yüzeyde amonyum nitrat için YGRS grafiği.	80
Şekil 4.36. Yıkılmış altın nanopartikül biriktirilen alüminyum yüzeyde amonyum nitrat için YGRS grafiği.	81
Şekil 4.37. Farklı yüzeyler, amonyum nitrat (20 mM, 2µl) için, NO ₃ 'ün simetrik gerilme bandında YGRS grafiği.	82
Şekil 4.38. Farklı yüzeylerde, amonyum nitrat (20 mM, 2µl) için NO ₃ 'ün asimetrik gerilme bandında YGRS grafiği.	82
Şekil 4.39. H ₂ AuCl ₄ çözeltisinde optimize edilen yüzeyde, farklı konsantrasyonlarda nitrat için NO ₃ simetrik gerilme bandında YGRS spektrumu	85
Şekil 4.40. H ₂ AuCl ₄ çözeltisi ile altın biriktirilen anodik alümina yüzeyde, içme suyunda nitrat (NO ₃ ⁻) için kalibrasyon grafiği.....	86

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

α	Polarlanabilirlik
μ	Dipol Moment
ν	Frekans
t	Zaman
Q	Normal Koordinat
$d\sigma / d\Omega$	Diferansiyel Raman Kesiti

Kısaltmalar

AEF	Analitik Güçlendirme Faktörü,
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
AN	Amonyum Nitrat
AVEF	Ortalama Güçlendirme Faktörü
Al_2O_3	Alüminyum Oksit
AVEF	Ortalama Güçlendirme Faktörü
EC	Avrupa Birliği
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
DC	Doğrusal Akım
NAA	Nanogözenekli Anodik Alümina
RMS	Karelerinin Ortalamasının Karekökü
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SMEF	Tek Molekül Güçlendirme Faktörü
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
LC-MS	Sıvı Kromatografi-Kütle Spektroskopisi
LOD	En Düşük Tespit Limiti
LOQ	Tayin Alt Sınırı
LYPR	Lokalize Yüzey Plazmon Rezonans
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
YGRS	Yüzeyde Güçlendirilmiş Raman Saçılması

1. GİRİŞ

Kimyasal ve biyolojik moleküllerin tespiti; tıp, savunma, gıda ve çevre gibi birçok alanı ilgilendirmektedir. Analiz çalışmalarında, kromatografik yöntemler (gaz kromatografi ve yüksek performanslı sıvı kromatografi), özellikle UV-görünür bölge spektrometresi, nükleer manyetik rezonans veya kütle spektrometresi gibi spesifik piklerin moleküler özelliklerini tanımlayabilen tekniklerle birleştirilerek yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu yöntemlerin, eğitilmiş personel ihtiyacı, karmaşık ve zaman alıcı örnek hazırlama süreçleri olması, laboratuvar ortamı gerektirmesi ve büyük ölçekli tarama için uygun olmaması gibi dezavantajları bulunmaktadır [1].

Hızlı ve doğru sonuç verebilen hassasiyeti yüksek, maliyeti düşük ve taşınabilir sensörler geliştirilmesi; özellikle saha uygulamalarında önlemlerin süratli bir şekilde alınması ve erken müdahale için önemlidir. 20'nci yüzyılın başlarında keşfedilen kızılötesi ve Raman spektroskopisi gibi titreşim spektroskopisi yöntemleri, hızlı ve tahribatsız analizler yapılmasına imkân sağlamıştır. Bu alandaki geliştirme çalışmaları artarak devam etmektedir.

Raman spektroskopisi, molekül ile etkileşen ışığın elastik olmayan saçılması olayına dayanmaktadır [2]. Bu yöntem, kimyasal bağlara ve moleküler simetriye bağlı olarak oluşan titreşim şiddetine göre spesifik Raman hatlarının gözlenmesini sağlayarak moleküle özgü titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi vermektedir. Diğer absorpsiyon ve emisyon spektroskopilerinden farklı olarak, fotonların (IR, görünür, UV) absorpsiyonu ve emisyonu ile molekül ve atomların kuantum seviyesindeki geçişleri incelenebilmektedir. Bu yöntem ile ışık mikron seviyesindeki noktalara odaklanarak küçük hacimler analiz edilebilmektedir. Ayrıca Raman spektroskopisi yönteminde, farklı dalga boylarında ışık ile çalışılabilmektedir. Bu durum özellikle IR spektrumunda girişim yapan suyun bulunduğu ortamda analiz yapılmasına imkân sağlamaktadır. Sulu ortamda analiz kabiliyeti, özellikle biyokimyasal ve farmosötik maddelerin analizlerinde Raman spektroskopisi yönteminin kullanılmasını çekici kılmaktadır [3].

Normal Raman spektroskopisi ile derişik konsantrasyonlar için analiz yapılabilmektedir. Düşük konsantrasyonların ve karışımların tespiti için ise bu yöntem yeterli olmamakta ve Raman sinyali şiddetinin artırılması gerekmektedir [4].

Raman sinyalinin artırılması maksadıyla yaygın olarak çalışılan yöntem, yüzeyde güçlendirilmiş Raman spektroskopisidir (YGRS). İlk olarak, pürüzlü gümüş elektrot üzerine adsorplanan piridin moleküllerinin saçılması ile Raman sinyalinde artış gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, yığın halindeki piridin daha düşük Raman sinyali oluşturduğu, ancak gümüş üzerine adsorplanan piridin moleküllerinin 10^5 ve 10^6 kat daha güçlü Raman sinyali oluşturduğu görülmüştür [5]. Ortaya çıkan söz konusu güçlendirme etkisi, yüzey plazmonlarının oluşumuna bağlanmaktadır. Yüzey plazmonları, yüzey yakınlarında oluşan, metalin uyarılmış elektron paketçikleri olarak tanımlanmaktadır [6,7].

YGRS yöntemi kullanılarak algılama yüzeyi oluşturmaya yönelik yapılan çalışmalarda, düzenli ve üretimi kontrol edilebilir metal nanoyapıların oluşturulması üzerine yoğunlaşmıştır. Nanoyapıların altlık üzerindeki düzeni, boyutları, şekli, yüzey pürüzlülüğü, nanopartiküllerin birbiri ile etkileşimi gibi özellikler, Raman sinyali güçlendirme faktörünü etkilemektedir. Kristal yüzeylerde, keskin köşeler ve kenarlar olan yapılarda lokalize olarak yüksek enerji oluşturulabileceği, ayrıca tek boyutlu metal nano-serilerde, nanopartiküller arasına ışığın hapsedilerek güçlendirilmiş elektrik alan oluşacağı ve buna bağlı olarak sinyal şiddetinin artacağı belirtilmektedir [8–12].

YGRS yöntemi işaretleyici gerektirmemesi, hızlı analiz kabiliyeti ve biyokimyasal analizlere uygun olması gibi avantajlarından dolayı hafif ve taşınabilir sensör sistemleri için uygun bir yöntemdir. Bu sensörlerin, hastalıkların analizi, şeker tayini, su analizi, kimyasal ve biyolojik savaş ajanlarının tespiti, patlayıcı tespiti için büyük potansiyele sahip olduğu değerlendirilmektedir [13–16].

YGRS substratı geliştirilmesine yönelik elektron ışın litografisi, nanoküre litografisi, saçtırma (sputtering), fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal sentez gibi farklı üretim yöntemleri uygulanabilmektedir. Nanoyapılar, olası kirliliklere karşı oldukça hassas olduğundan daha çok tek kullanımlık yüzeyler tercih edilmektedir.

Nano-litografi, saçtırma ve buhar biriktirme yöntemleri, substrat üzerinde nanoyapıların üretimi için tekrarlanabilirlik sağlasa da pahalıdır ve büyük ölçekli üretimler için maliyet etkin bir çözüm olarak görülmemektedir [9].

Islak kimya metotları, metal nano yapıların geliştirilmesinde basit ve pahalı ekipman gerektirmemesi nedeniyle çoğunlukla tercih edilmektedir. En geleneksel YGRS aktif substratlar 10 ila 200 nm arasında çaplarda altın (Au) ve gümüş (Ag) kolloidlerdir [1]. Kolloidler, daha çok bir metal tuzunun uygun bir indirgeyici ile indirgenmesi ile hazırlanmaktadır. Uygun indirgeyici ajan (trisodyum sitrat, sodyum borhidrür gibi) kullanıldığında, indirgeyici ajan aynı zamanda stabilizatör olarak davranarak metal nanoyapıların kümelenmesini engellemektedir [17].

Anodik alümina, altıgen yapıda nano gözeneklerden oluşan metal oksit tabakasıdır. Fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak optik algılamada son yıllarda öne çıkan nano malzemelerden birisidir. Düzenli ve organize yapısı, geniş yüzey alanı, düşük üretim maliyeti, tekrarlanabilir üretim gibi üstün özellikleri nedeniyle nanopartikül üretiminde şablon olarak, sensör uygulamalarında ise substrat olarak kullanılmaktadır [18]. Alümina yüzeyler, anotlama yöntemi ile geliştirilmektedir. Anotlama yöntemi, bir metal (genellikle alüminyum) yüzeyin, elektrolizle yükseltgenerek anodik alümina yapısına dönüştürülmesi işlemidir. Anotlama işleminde, anot olarak alüminyum, katot olarak platin, altın, karbon ya da alüminyum kullanılmaktadır. Elektrolit olarak genelde sülfürik asit (H_2SO_4), oksalik asit ($H_2C_2O_4$) ve fosforik asit (H_3PO_4) kullanılır. Anotlama parametreleri (elektrolit cinsi, gerilim, uygulama süresi gibi) değiştirilerek farklı gözenek çapları ve gözenek derinliği elde edilmektedir [19, 20].

YGRS yüzeyi olarak, anodik alümina gibi üç boyutlu substratlar, iki boyutlu yapılara göre üzerinde Raman spektroskopisi için daha fazla aktif nokta (hot spot) oluşturulmasına imkân sağlamaktadır. Yüzeydeki Raman spektroskopisi için aktif noktaların fazla olması, daha fazla molekülün (analitin) etkileşime girmesi anlamına gelmektedir [21]. Anodik alümina; kimyasal bileşimi alüminyum oksit (Al_2O_3) olan yalıtkan bir malzemedir. YGRS yüzeyi olarak kullanılabilmesi için üzerinde metal nanoyapılar oluşturulması gerekmektedir. YGRS yüzey geliştirme çalışmalarında, alüminyum üzerinde anodik alümina tabaka oluşturulan yüzeylerin kullanıldığı çalışmalar olduğu gibi, alüminyum tabakanın kimyasal olarak çözülerek

uzaklaştırdığı sadece anodik alümina yüzeylerin kullanıldığı yüzeylerle ilgili çalışmalar da bulunmaktadır.

Amin grupları ile fonksiyonelleştirilerek altın nanopartiküller bağlanan anodik alümina yüzeyde, YGRS yöntemi ile patlayıcı (TNT, DNT) tespiti yapılmıştır [22]. Alüminyum üzerinde oluşturulan anodik alümina yüzey, alternatif akım uygulanarak elektrokimyasal yöntem ile gümüş nanopartiküller ile kaplanmış ve 4-merkaptopiridin molekülü için 10^5 seviyesinde sinyal güçlenmesi sağlanmıştır [21]. Anodik alümina yüzeyi, kimyasal indirgenme metodu ile gümüş partikülleri ile kaplanmış ve rodamin-6G (R6G) molekülü için 10^5 seviyesinde sinyal güçlenmesi sağlanmıştır [23].

Anodik alümina, korozyon çalışmalarında da üzerinde çalışılan konulardan biridir. Alümina tabakanın korozyona karşı önleyici rol oynadığı belirtilmektedir [24]. Üzerinde doğal oksit tabakası bulunan alüminyum yüzeyde oluşan lokal metal aşınması, çukur korozyon olayı ile açıklanmaktadır. Çukur korozyonu (pitting corrosion) olarak bilinen olayda, negatif yüklü flor, klor, brom anyonları alüminyum yüzeyine adsorplanarak korozyonu hızlandırmaktadır. Bu mekanizma ile, alüminyum aktif hale getirilmiş, ıslak kimyasal metot kullanılarak çeşitli metal nano yapıların ve alaşımların geliştirilmesi çalışması yapılmıştır. Alüminyumun çukur korozyonu metodu, metal nanopartiküllerin sentezi için yeni bir strateji olarak tanımlanmıştır [25].

Bu tez çalışmasında, taban malzemesi olarak kullanılmak üzere, alüminyum yüzeyinde anotlama yöntemi ile anodik alümina katman geliştirilmiştir. Bu taban üzerinde, temelde iki farklı kimyasal yaklaşım uygulanarak, metal yapılar biriktirilmiştir. Birincisi, akımsız kaplama yöntemi, diğeri ise koloidal çözeltinin damlatılıp kurutulması yöntemidir. Bu yöntemler ile, yüzeyde metal yapıların oluşum mekanizmaları ve YGRS sinyaline etkileri detaylı olarak incelenmiştir., Tarımda gübrelemede ve terör eylemlerinde el yapımı patlayıcı olarak kullanılan amonyum nitrat analit olarak seçilmiş ve tüm YGRS ölçümleri bu madde ile yapılmıştır. Akımsız kaplama başlığı altında ele alınan ve nanoyapıların oluşturulması için literatürde yeni bir strateji olarak tanımlanan çukur korozyonu mekanizmasının, anodik alümina yüzeyinde altın yapıların noktasal ve düzenli

seriler halinde birikmesinde ve YGRS sinyalinin artırılmasında etkili olduğu görülmüştür.

Anotlama süresinin, yüzeyde biriken partiküllü alana etkisi belirlenmiştir. Buna bağlı olarak, yüzeydeki partiküllü alan miktarındaki değişimin, YGRS sinyal şiddetine etkisi incelenmiştir. Akımsız kaplama yöntemi ile geliştirilen yüzey, YGRS uygulaması için optimize edilmiştir. YGRS sinyal güçlendirme faktörü hesaplanmıştır.

Diğer metot olarak, sitrat indirgemesiyle kolloidal altın çözeltisi sentezlenmiş ve alüminyum yüzey üzerine damlatılıp kurutulmuştur. Bu yüzeylerde biriktirilen altın nanopartiküllerin boyutlarının ve indirgeyici olarak kullanılan sitratın YGRS sinyaline etkisi incelenmiştir. Amonyum nitrat için YGRS analizi yapılmış, sinyal güçlendirme faktörü hesaplanmıştır.

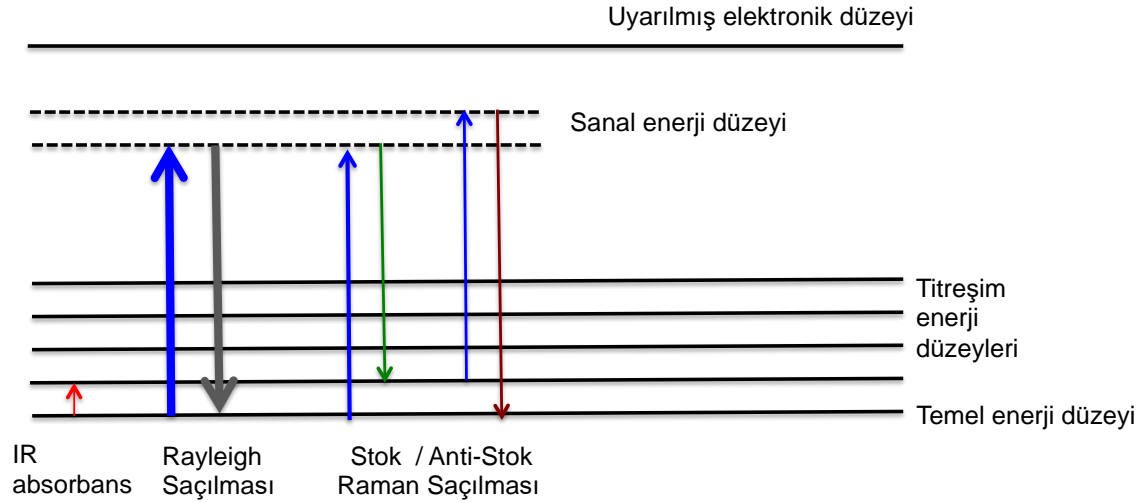
Gübrelemeden kaynaklı nitratın, yer altı sularına sızarak su kaynaklarına karıştığı dikkate alınarak, en yüksek YGRS sinyali alınan yüzeyde, içme suyunda nitrat tayini yapılmış, kalibrasyon grafiği oluşturulmuş, en düşük tespit limiti (LOD) ve tayin alt sınırı (LOQ) belirlenmiştir. YGRS sinyal güçlendirme faktörü hesaplanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Raman Saçılması

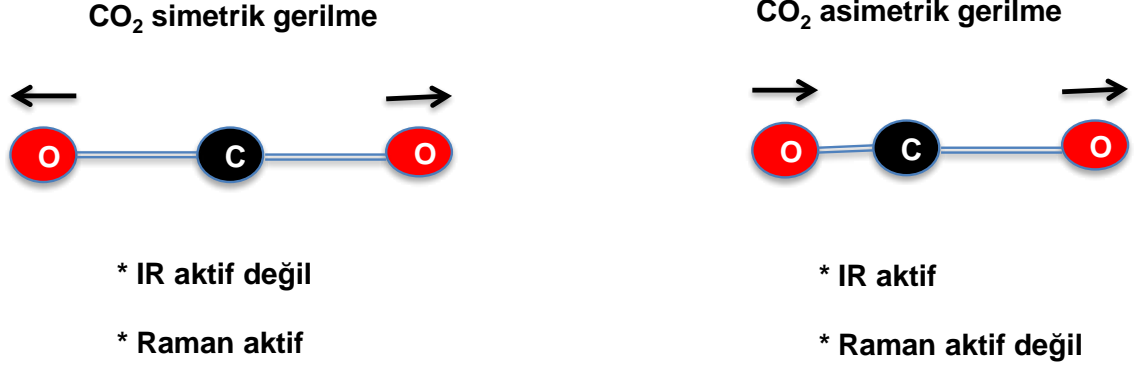
Raman saçılması, 1928 yılında “Chandrasekhara Venkata Raman” tarafından keşfedilmiş ve bu buluş 1930’da kendisine Nobel ödülü kazandırmıştır. Raman saçılması, ışığın elastik olmayan saçılma teorisi ile açıklanmaktadır. Saçılma, gelen ışığın fotonları ve analiz edilecek molekül arasındaki etkileşim ile oluşmaktadır. Gelen ışık ve saçılan ışık aynı enerji seviyesinde ve aynı dalga boyunda ise, bu saçılma elastik saçılma ya da “Rayleigh saçılması” olarak tanımlanmıştır. Buna karşılık; saçılan ışığın enerjisi, gelen ışığın enerjisinden farklı olduğunda, bu saçılmaya elastik olmayan saçılma ya da “Raman saçılması” denilmektedir [2].

Raman saçılması, molekülün titreşim enerji seviyeleri ile ilişkilendirilmektedir. Molekül ve foton arasındaki enerji alışverişine bağlı olarak, moleküller farklı titreşim enerji seviyelerinde bulunmaktadır. Şekil 2.1’de, ışığın elastik ve elastik olmayan saçılmasında, molekül enerji seviyeleri gösterilmiştir. Stok saçılmasında, saçılan fotonun hem frekans, hem de enerji seviyesi kaymaktadır. Gelen ışık fotonu, temel durumdaki molekül ile etkileşerek ve enerjisinin bir kısmını moleküle aktararak, molekül daha yüksek titreşim durumuna geçmektedir. Bu durumda; saçılan foton, gelen fotondan daha düşük enerjiye sahiptir. Anti-stok saçılmada ise; saçılan fotonun enerjisinde ve frekansında kayma olmasına karşılık, gelen foton molekülün uyarılmış durumunda etkileşerek, molekülden bir miktar enerji fotona aktarılmaktadır. Bu durumda, saçılan foton, gelen fotondan daha yüksek enerjiye sahiptir [26, 27].



Şekil 2.1. Işığın saçılmasında molekül enerji seviyesi diyagramı

Raman spektroskopisi ve kızılötesi (Infrared-IR) absorpsiyon spektroskopisi, moleküllerdeki titreşimleri algılayan iki temel spektroskopik yöntemdir. Moleküllerin titreşimleri, Raman aktif veya IR aktif olmasına bağlı olarak Raman veya IR spektroskopisi ile tespit edilmektedir. IR spektroskopisinde, titreşimler sırasında moleküllerin dipol momentinde veya yük dağılımında net bir değişim meydana gelmektedir. Raman spektroskopisinde ise, moleküldeki bir bağ etrafında dağılmış olan elektronlar ani bir esnek bozulmaya uğramaktadır. Sonrasında bağ normal haline dönerken her yönde ışık emisyonu oluşmaktadır. Bozulmuş haldeyken molekül geçici olarak polarize durumdadır. Molekülün polarize durumundaki değişime bağlı olarak saçılan ışında Raman kayması oluşmaktadır. Bir titreşimin Raman aktif olması için, titreşim hareketi ile molekülün polarlanması (kutuplanması) değişmelidir [28]. Örnek olarak, karbondioksit molekülünün titreşim durumları incelenmiştir (Şekil 2.2). Simetrik gerilmeye iki oksijen atomu merkezdeki karbon atomundan birbirinin tersi yöne doğru ya da karbon atomuna doğru simetrik olarak hareket ettiklerinden dipol momentte bir değişiklik meydana gelmemektedir. Buna göre titreşim durumu IR aktif değildir. Buna karşılık; bağların bozulması, bağların uzamasıyla kolaylaşırken, bağların kısalmasıyla zorlaşacağından, polarize durumunda değişim oluşmaktadır. Bu değişim, molekülün simetrik gerilmeye Raman aktif olmasını sağlamaktadır.



Şekil 2.2. CO₂ molekülünün titreşim hareketleri

Karbondioksitin, asimetric titreşim şeklinde ise, dipol momentte değişim gözlenmektedir. Buna bağlı olarak bir IR absorpsiyon piki oluşmaktadır. Titreşim sırasında polarize olabilme özelliği de değişmektedir. Ancak, polarize olabilme özelliğindeki dalgalanmalar titreşim değişiklikleri ile aynı fazda olmadığından karbondioksit molekülü için asimetric titreşimlerde Raman saçılması oluşmamaktadır. Karbondioksit molekülü, asimetric gerilmelerde IR aktif iken, simetrik gerilmelerde Raman aktiftir. Bu durumda, IR ve Raman spektroskopileri birbirinin tamamlayıcısı yöntemler olarak tanımlanmaktadır [29, 30].

Raman spektroskopisinin klasik elektromanyetik alan tanımlaması, Raman band yoğunluklarının birçok önemli özelliğini açıklamak için kullanılmaktadır. Buna göre, bir molekülde harici bir elektrik alanı tarafından indüklenen dipol moment, μ , $E = E_0 \cos 2\pi\nu t$ (E_0 : genlik ve t : zaman), Denklem (2.1)'de gösterildiği gibi elektriksel alanla orantılıdır.

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (2.1)$$

Orantı sabiti α , molekülün polarizasyonunu ifade etmektedir. Tensör miktarı olan polarlanma (kutuplaşma), nitel olarak molekül orbitallerinin harici bir alanın varlığında bozulma kolaylığı olarak tanımlanmıştır. Eğer molekül kendisinin normal moduna karşılık gelen frekansta titreşiyorsa, nükleer deplasman (normal koordinat) $Q = Q_0 \cos 2\pi\nu t$ olarak yazılmaktadır. Q_0 titreşim genliği, α ise Q_0 'ın doğrusal fonksiyonudur.

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial \alpha / \partial Q)_0 Q \quad (2.2)$$

Burada, α_0 denge konumundaki polarizasyon, $(\partial \alpha / \partial Q)_0$ ise normal koordinat Q'daki değişikliğe göre α 'nın değişim oranı olarak tanımlanmıştır. Karakteristik titreşim frekansı ν , saçılmış radyasyonda toplam ve fark frekansları oluşturmak için uyarıcı ışık ν_0 ile birleşmektedir. Yukarıdaki denklemleri birleştirerek, aşağıdaki denklemler elde edilmiştir:

$$\mu = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (2.3)$$

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + (\partial \alpha / \partial Q)_0 \times Q_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \cdot \cos 2\pi \nu t \quad (2.4)$$

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + 1/2 (\partial \alpha / \partial Q)_0 Q_0 E_0 \times \{ \cos [2\pi(\nu_0 + \nu)t] + \cos [2\pi(\nu_0 - \nu)t] \} \quad (2.5)$$

Denklem (2.5)'deki birinci terim, frekansı ν_0 olan Rayleigh saçılımını (elastik saçılma), ikinci terim ise frekansları $(\nu_0 - \nu)$ olan Raman saçılımını (elastik olmayan saçılım) (Stokes) ve $(\nu_0 + \nu)$ olan (anti-Stokes) saçılmayı ifade etmektedir. Bu kaymaların büyüklüğü, molekülün karakteristik titreşimini yansıtmaktadır. Eğer $(\partial \alpha / \partial Q)_0 = 0$ ise, denklemdeki ikinci terim alınmamaktadır. Yani, moleküler polarizasyon titreşim sırasında değişmez ise titreşim Raman aktif özellik göstermemektedir. Eğer bir titreşim, polarizasyonu büyük ölçüde değiştirmezse, polarizasyon türevi sıfıra yakındır ve buna bağlı olarak Raman bandının yoğunluğu düşük olmaktadır. Saçılma yoğunluğunun, indüklenen dipol moment (μ)'nin karesi ile orantılı olduğu, dipol moment ise polarizasyonun türevinin karesi ile orantılı olduğu tanımlanmıştır. Denklemler, şiddetli bir Raman bandı elde etmek için iki olasılığı da göstermektedir. Biri daha büyük polarize olabilen moleküllerdir, diğeri moleküllerin maruz kalacağı daha güçlü bir elektrik alanıdır [31, 32].

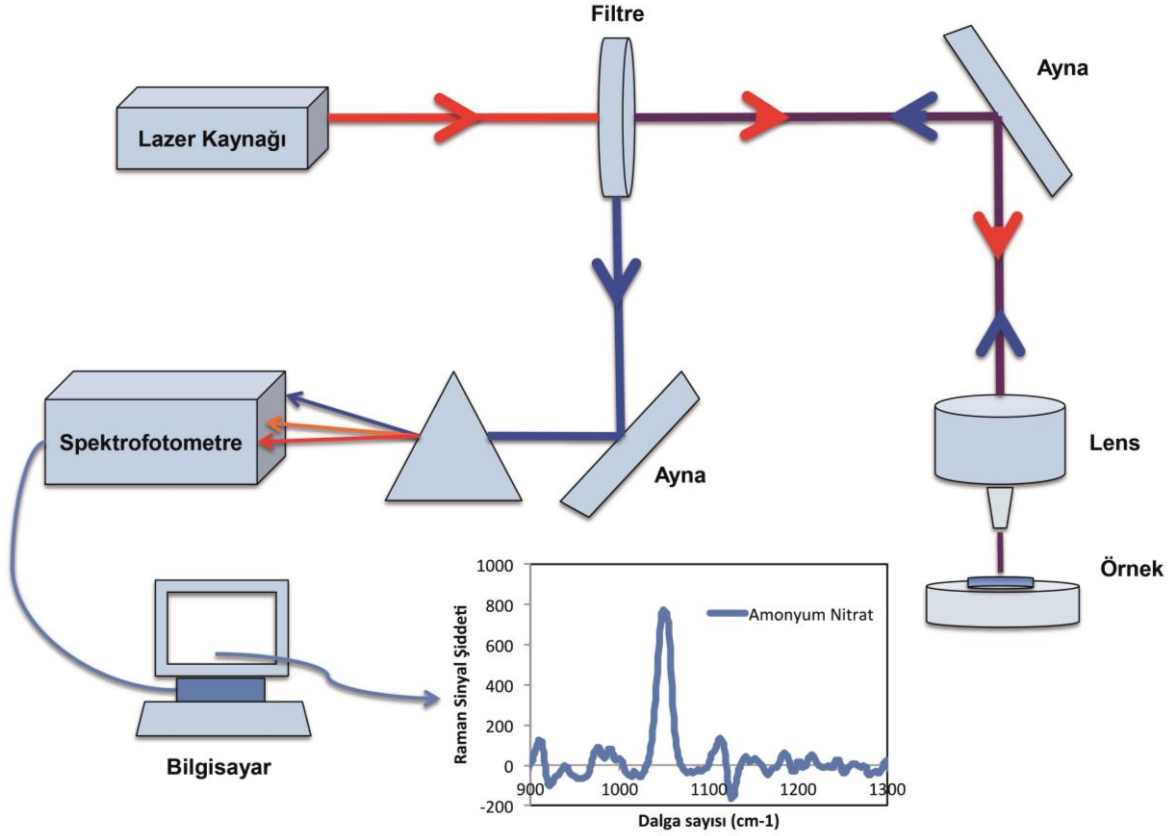
Denklem (2.5)'e dayanarak, örneğin O-H gibi polar bir molekülün titreşimi oldukça zayıftır. Çünkü dış elektrik alanı dipol momentinde büyük bir değişime neden olamaz ve bağın gerilmesi veya bükülmesi de bu durumu değiştirmez. Bununla birlikte, C = C gibi dağılmış elektron bulutları olan moleküllerin titreşimleri Raman spektrumunda kolaylıkla tespit edilebilir, çünkü çift bağın π -elektron bulutu harici

bir elektrik alanı varlığında kolayca bozular. Bağın bükülmesi veya gerilmesi, elektron yoğunluğunun dağılımını değiştirir ve aynı zamanda uyarılmış dipol momentinde büyük bir değişime neden olur [33, 34].

Raman spektroskopisi yöntemi keşfedildikten sonra, önemli iki engelden dolayı ilk 30 yıl içinde popüler bir analiz yöntemi olarak kabul görmemiştir. Bu engellerden birisi, Raman saçılması, IR absorpsiyonuna kıyasla çok zayıf bir sinyal oluşturmasıdır. Raman saçılımı ikinci dereceden bir işlemdir ve rezonans etkisi olmadığına diferansiyel Raman kesitleri ($d\sigma/d\Omega$) 10^{-29} cm².sr⁻¹'den daha düşüktür. Raman kesiti, saçılmada önemli bir parametredir. Kesit, foton ile moleküllerin etkileşme ihtimalini tanımlar ve ışığın saçılma şiddetini etkiler. Her 10^6 - 10^8 fotondan yalnızca 1 tanesinde Raman saçılması gerçekleşir [2]. Raman yönteminin önündeki diğer engel ise, floresans olayıdır. Zayıf Raman sinyali, daha güçlü floresans sinyali ile çakışır. Floresans kesiti, Raman kesitine göre çok büyüktür. Bununla birlikte, cihaz teknolojisindeki ilerlemeler ile, floresanstan kaynaklı sorunlar büyük oranda azaltılmıştır. Raman spektroskopisinin, floresans özellikli moleküllere uygulanabilmesi için anti-Stokes saçılmasının ölçülmesi gerekmektedir. Bir molekülün anti-Stokes hattı, o molekülün floresans bandından daha büyük frekanslarda olduğundan birbirleri ile örtüşmemektedir. Oldukça zayıf olan anti-Stokes hatları, coherent (uyumlu) anti-Stokes Raman spektroskopisi (CARS) yöntemiyle, anti-Stokes hatlarının şiddetleri artırılabilir. Bu yöntemde, analite şiddetli iki lazer ışınması birden gönderilmektedir [32].

Raman spektrometresi temel olarak; uyarıcı bir kaynak, numune aparatı ve dedektörden oluşmaktadır. Modern Raman spektrometre cihazlarında uyarıcı kaynak olarak lazer, dedektör için bir spektrometre, numune aparatı ve bir mikroskop bulunmaktadır [35]. Raman spektroskopisi, dalga boyundaki (veya frekansdaki) kaymayı ölçme yeteneğine dayandığından, monokromatik uyarılma kaynağı kullanılmaktadır. Standart Raman spektrometre konfigürasyonları, 532 nm ve 785 nm lazer uyarılma dalga boylarında olup, özel dalga boyları da kullanılabilir. Raman spektroskopisinde; lazer ışını, optik bileşenler yardımıyla numune üzerine yönlendirilmektedir. Numune lazer ışını ile etkileştikten sonra saçılan fotonlar toplanarak spektrometreye gönderilir. Saf bir sinyal, Raman spektroskopisi için oldukça önemlidir. Bu nedenle, numuneye ulaşmadan uyarılma kaynağının optik yoluna dar bir bant geçiren filtre yerleştirilir. Ayrıca, Raman etkisi

son derece zayıf olduğu için sinyal, numuneye normal ile 0° açıda toplanmaktadır. Rayleigh saçılmasından kaynaklanan girişimleri bertaraf etmek için toplanan sinyal, uzun geçişli filtreden geçirilerek spektrometreye yönlendirilmektedir [3, 35, 36]. Raman spektroskopisinin şematik gösterimi Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Raman spektroskopisinin şematik gösterimi

2.2. Yüzeyde Güçlendirilmiş Raman Saçılması

Yüzeyde güçlendirilmiş Raman saçılması (Surface Enhanced Raman Scattering-YGRS), ilk olarak 1974 yılında Fleischman ve arkadaşları tarafından pürüzlü gümüş elektrot üzerine adsorplanan piridin molekülleri ile ışığın etkileşimi sonucunda gözlenmiştir. Ardışık yükseltgenme-indirgenme döngüleri ile pürüzlendirilmiş bir gümüş elektrot üzerine piridin molekülleri adsorplanmıştır [5]. Buradaki özgün fikir, piridin moleküllerinin daha fazla adsorblanmasını sağlayan elektrot yüzeyinin pürüzlendirme işlemidir.

Sonraki araştırmacılar tarafından, yüzey alanının aslında bu olayın anahtar noktası olmadığını, saçılmadaki şiddet artışının tek başına yüzey alanındaki artışa

atfedilemeyeceğini, pürüzlü yüzeydeki Raman yoğunluğundaki artışın muhtemelen 10 kattan daha az olacağını, elde edilen artışın ise 10^6 düzeyinde olduğunu belirtmişlerdir. Bundan kısa bir süre sonra araştırmacılar, Raman sinyalindeki güçlenmenin büyük ölçüde, metaldeki yüzey plazmonlarının uyarılmasından kaynaklandığını fark etmişlerdir [6, 7].

YGRS yönteminin temel özellikleri aşağıdaki maddelerde özetlenmiştir [2, 32, 37, 38].

- En büyük güçlendirme; gümüş, altın ve bakır metallerde gözlemlenmiştir. Bu metaller ile güçlendirme faktörünün 10^6 seviyelerine ve tek moleküllü ölçümler için 10^{14} 'e kadar ulaşılacağı belirtilmektedir. Güçlendirme faktörü değerleri, metalin doğasına göre değişir. Örneğin Pt, Rh, Ni, Co ve Fe için $10^3 \sim 10^4$, Pd için 10^1 'dir. Alkali metaller üzerinde ise çok az çalışma bulunmaktadır.
- Uygun bir hazırlama yöntemiyle, 10 ile 200 nm arasındaki ölçekte yüzey pürüzlülüğü, güçlü bir YGRS sinyali üretmek için çok önemlidir. Atom ölçekli pürüzlülük, örneğin belirli atomlar, kümeler, basamaklar, kıvrımlar veya boş alanlar sinyal güçlendirmeye yardımcı olmaktadır.
- YGRS, katı / sıvı, katı / gaz ve katı / katı ara yüzlerde, ara yüzeye duyarlı bir teknik olarak gözlemlenmiştir. Yüzeydeki ilk katmanda adsorbe edilen moleküller, en büyük sinyal artışı göstermektedir.
- Atomik ölçekte pürüzsüz olan yüzeylere adsorplanan moleküllerden alınan spektrumun aksine, çeşitli pürüzlülüklere sahip YGRS aktif yüzeylerde Raman bantları tamamen depolarize olmaktadır.
- Normalde gözlenmeyen Raman bandları, yüzey geliştirilmiş Raman spektrumlarında görünümü sağlanmıştır.

2.3. Raman Sinyali Güçlendirme Mekanizmaları

Yüzeyde güçlendirilmiş Raman saçılmasında iki mekanizma önemlidir. Birincisi, elektromanyetik mekanizma, ikincisi ise kimyasal (yük transfer) mekanizmadır [4, 39, 40]. Elektromanyetik mekanizmada; metal ile yalıtkan ara yüzeyinde belli dalga boyunda bir ışık ile metal yüzeyindeki hareketli elektronlar (yüzey plazmonları) etkileştiğinde elektrik alanda güçlenme meydana gelir. Kimyasal

mekanizmada ise tespiti yapılacak molekül ile metal nano yapılar arasında yük transferi oluşur. Molekül ve metal arasında kimyasal bir etkileşiminin olmadığı durumlarda kimyasal mekanizma, uygulanabilir bir yaklaşım değildir. Raman sinyalinin güçlendirilmesi çalışmaları daha çok elektromanyetik mekanizmanın güçlendirilmesine yönelik yapılmaktadır [41]. Elektromanyetik mekanizmaya dayalı olarak, Raman sinyal şiddetindeki yüksek artış, yüzeye etkiyen ışığın dalga boyunun, lokalize yüzey plazmon hattına yakın olduğu durumlarda görülmektedir. Rezonans, elektromanyetik dalga ile uyarılan metal yüzeyindeki elektronların birlikte titreşmesidir. Lokalize yüzey plazmonları durumunun oluşması için, yüzeydeki nano partiküllerin boyutları, etkileşen ışığın dalga boyundan daha küçük olmalıdır. Frekans ile nano partikül etrafındaki lokal olarak plazmonların titreşmesi gerekmektedir. Bu koşullarda, lokalize yüzey plazmon rezonans (LYPR) olarak tanımlanan olay, gerçekleşir [6, 42].

CO ve N₂ için yapılan YGRS çalışması, kimyasal güçlendirme mekanizmasını gösteren iyi bir örnektir. Raman kesitleri neredeyse eşit olan CO ve N₂ molekülleri için, aynı koşullarda alınan YGRS sinyalleri oldukça farklılık göstermektedir. CO'den alınan sinyal şiddeti N₂'den alınan sinyal şiddetinin 200 katı kadardır. CO molekülleri yüzeye, hem fiziksel hem de kimyasal olarak bağlanarak daha yüksek sinyal artışı göstermektedir. Bu durum, metalden moleküle ya da molekülden metale yük transferi gerçekleşmesi ile kimyasal bir güçlendirmenin varlığı ile açıklanmaktadır [43].

2.3.1. Tek Molekül YGRS ve Güçlendirme Mekanizması

Tek molekül YGRS, belirli bir noktada belirli bir molekül tarafından hissedilen YGRS güçlendirmesidir. YGRS yöntemi, optik ve AFM ile kombine edilerek, metal partikül morfolojisinin YGRS sinyaline etkisi incelenmiştir. Tek molekül YGRS olarak tanımlanan bu yöntem için önemli veriler ortaya konulmuştur. Yayılan ışığın polarizasyonu sinyal güçlenmesinde en önemli faktörlerden olduğu, yığın yapılarda ışığın polarize olmadığı, buna karşılık YGRS sinyalindeki artışın gelen ışığın polarizasyonu, partiküllerin yönelimi ve partikül üzerine adsorplanan moleküllerin konumuna bağlı olduğu belirtilmiştir [44].

Düşük sıcaklık haricinde katıların, floresans ölçümlerinde molekül yapısı hakkında ayrıntılı bilgi vermediği ve foto-kimyasal bozunmanın (photobleaching), tek molekülden saçılan foton sayısını kısıtladığı görülmüştür. Bu sorunlar, yüksek çözünürlüklü titreşim bilgisi sağlayabilen ve foto-kimyasal bozunmadan etkilenmeyen Raman spektroskopisinin kullanımı ile aşılabilmektedir. Ancak, Raman saçılımı son derece verimsiz bir ışık olayıdır. Raman kesiti (10^{-30} cm²)'dir. Floresans boyalar için kesit değeri (10^{-16}) iken, Raman kesiti floresans'dan yaklaşık 10^{14} kat daha küçüktür. Bu nedenle 10^8 fotondan sadece 1 fotonda Raman saçılması görülmektedir. Tek molekülü tespit etmek için, normal Raman saçılımı yaklaşık 10^{14} kat artırılmalıdır. Böyle muazzam derece sinyal yükselmesinin, yüzeyde güçlendirilmiş Raman etkisi ve rezonans güçlendirme etkisi ile artabileceği gösterilmiştir [45].

Çok az sayıda nanopartikülün bir araya gelerek, beklenmedik şekilde yüksek güçlendirme etkisi sağladığı görülmüştür. Bu partiküller, YGRS aktif partiküller (hot spots) olarak tanımlanmıştır. Gelen ışığın dalga boyundan daha uzun bir dalga boyunda ışık yaymaktadır. Heterojen gümüş koloidal çözeltisi içinde Raman aktif partikülleri görüntülemek için, R6G molekülleri ile yaklaşık 3 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Koloidal partiküller, polilizin kaplı cam yüzey üzerine immobilize edilmiştir. TEM ve AFM ile yapılan morfoloji çalışmaları, çözeltinin ortalama 35 nm boyutlarında partiküllerden oluşan heterojen bir karışım olduğu ve partikül konsantrasyonunun 10^{11} partikül/ml olduğu görülmüştür. $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ boyutlarında bir alanda yaklaşık 200-1000 immobilize partikül üzerinde YGRS çalışması yapılmıştır. Çok az sayıda partikülden, daha uzun dalga boylu ışık yayılmıştır. Immobilize Ag partiküllerden lazer saçılması ve alınan stok kayması sinyalleri renkli fotografik film üzerinde kaydedilmiştir. R6G'nin floresans emisyonu, hızlı enerji transferi ile (uyarılmış elektronik seviyeden metal yüzeyine enerji transferi) engellenmiştir. Ölçülen adsorpsiyon izotermine göre, R6G moleküllerinin %80'nin, Ag partiküller üzerine adsorplandığı kabul edilmiştir. Buna göre, bir partikülün taşıdığı R6G konsantrasyonu 2×10^{-10} M olarak hesaplanmıştır. Gözlenen Raman aktif partiküllerin sayısı, R6G konsantrasyonuyla birlikte artmıştır, ancak bu ilişki doğrusal değildir. Düşük konsantrasyonlarda bile, Raman aktif partikül sayısı, analit moleküllerinden çok çok azdır. R6G moleküllerinin büyük çoğunluğu, sıcak partiküller üzerine adsorplanmadığından tespit edilmemektedir.

Yığın YGRS çalışmalarında, agregatlar ile kolloid aktif hale getirilmektedir. Büyük partikül kümeleri ile YGRS için aktif hale getirilen kolloidler, etkili Raman güçlendirmesi sağlamaktadır. Bununla birlikte, agregatlar oluşmadan kolloid, 1 mM klor iyonları ile aktif hale gelmektedir [46].

YGRS aktif partiküllerin, tek partikül ya da agregat halinde olup olmadığını belirlemek için optik ve topografik (TEM ve AFM gibi) yöntemler kullanılmıştır. YGRS-aktif gümüş nanopartiküller, yüksek çözünürlüklü AFM ile gözlenmiştir. 110-120 nm gibi dar bir boyut dağılımına sahip tekli partiküller, partikül boyutu ve güçlendirme etkinliği arasında güçlü korelasyon göstermektedir. Küçük agregatlar ise 2-6 adet partikülü içermektedir. Ancak, agregatlarda Raman sinyalinde güçlenme oluşup oluşmadığı tam olarak net değildir. 10^{-10} M'ın altındaki konsantrasyonlarda, tek partikülde, 0 ya da 1 analit molekülünü içermesi beklenir. Bu kriter, homojen sıvılarda, tek molekülün floresans tespiti için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, kolloid sistemler heterojen yapıdadır ve birçok partikül etkili bir Raman sinyal güçlenmesi sergilemez. Sıcak (YGRS aktif) partikülleri gözlemek için, atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır. Buna göre, YGRS aktif partiküller, ortalama partikül boyutunun üç katı kadardır. YGRS güçlenmesinin en önemli kanıtı ise, tek partikül seviyesinde polarizasyon ölçümleri ile elde edilmiştir. Yüzeğe immobilize edilen partiküllerin çoğunluğu, yüzeyde rasgele konumlanmaktadır. İki partikülden alınan polarizasyon verilerine göre, Raman sinyal güçlenmesi partikülün, polarizasyon eksenine göre nasıl yönlendiğine bağlıdır. Tek molekül ve tek partikül koşullarında, YGRS güçlendirme faktörünün çok yüksek seviyelere çıkabileceği belirtilmektedir [44].

2.4. YGRS Güçlendirme Faktörü Hesaplaması

YGRS etkinliğinin ölçütü, YGRS güçlendirme faktörü ile belirlenmektedir. Bu faktör, sinyal şiddetinin ne kadar arttığıнын bir göstergesi olarak kabul edilir. YGRS güçlendirme faktörü hesaplamaları, üç farklı yaklaşımla ele alınmaktadır. Bunlar; analitik güçlendirme faktörü (AEF), ortalama güçlendirme faktörü (AVEF) ve tek molekül güçlendirme faktörü (SMEF) hesaplamalarıdır [45, 47].

2.4.1. Analitik YGRS Güçlendirme Faktörü

Analitik metot, çözeltilerdeki analit konsantrasyonunun esas alındığı, aynı hazırlama prosedürlerinin ve tanımlı koşulların (aynı lazer dalga boyu, lazer gücü gibi) uygulandığı tanımlama ve ölçüm için nispeten daha basit hesaplamaları içerir. Analitik güçlendirme faktörü (AEF) hesabı Denklem (2.6)'daki gibidir.

$$AEF = \frac{[I_{YGRS} / C_{YGRS}]}{[I_{NRS} / C_{Vol}]} \quad (2.6)$$

I_{YGRS} : Yüzeyde ölçülen YGRS sinyali şiddeti

I_{NRS} : Çözelti içinde ölçülen normal Raman sinyali şiddeti

$C_{yüzey}$: Yüzeydeki analit konsantrasyonu.

C_{vol} : Örnek çözelti hacmindeki analit konsantrasyonu.

Özellikle, koloidal çözeltiler için analitik uygulamalarda YGRS performansını karakterize etmek için oldukça uygun bir metottür. Ancak, en önemli dezavantajı, analitin yüzeyle etkileşiminin göz ardı edilmesidir. Örneğin, bir analit, metale karşı güçlü ilgi gösterirken, bir diğer analit metale iyi adsorplanmayabilir. Bu durum hesaplamalarda farklılığa sebep olur [47].

2.4.2 Ortalama YGRS Güçlendirme Faktörü

DeneySEL ölçümlerde güçlendirme faktörünün hesaplanmasında çoğunlukla ortalama YGRS güçlendirme hesaplaması kullanılmaktadır [46, 48–50]. Bu yöntemde, başlangıç çözeltilisinin konsantrasyonundan ziyade yüzeye adsorplanan moleküllerin ortalama sayısı önemlidir. Ortalama YGRS güçlendirme hesaplaması, Denklem (2.7)'deki gibidir. [51].

$$AVEF = \frac{[I_{YGRS} / N_{YGRS}]}{[I_{NRS} / N_{Vol}]} \quad (2.7)$$

I_{YGRS} : Yüzeyde ölçülen YGRS sinyali şiddeti

I_{NRS} : Çözelti içinde ölçülen normal Raman sinyali şiddeti

$N_{yüzey}$: Yüzeye bağlanan molekül sayısı

N_{vol} : Örnek çözelti hacmindeki molekül sayısı

Bu metot, substrat performansının karakterize etmek için daha uygun bir yöntem olarak görünse de, deneysel açıdan daha fazla zorlukları bulunmaktadır. Burada asıl problem, yüzeydeki moleküllerin sayısını kesin ve doğru bir şekilde belirlemektir. Bu metot ile güçlendirme faktörü hesabında, özellikle kendiliğinden oluşan tabakalar (self assembled monolayer) ve elektro-kimyasal ölçümlerin kullanıldığı YGRS yüzeyleri için belirsizlikler yüksektir [47]. YGRS ortalama güçlendirme faktörü, YGRS yüzeyinin kalitesini belirleyen önemli bir parametredir. Ancak güçlendirme faktörü, farklı yaklaşımlarla hesaplanmaktadır. Ayrıca bu faktör, hesaplamada kullanılan moleküler sistem ve lazer dalga boyu gibi diğer faktörlere de bağlıdır. Farklı YGRS yüzeyler arasında güçlendirme faktörü değeri karşılaştırılırken, yapılan varsayımlar ve hesaplamada kullanılan parametreler de dikkate alınmalıdır [52]. Freeman ve arkadaşları, kendiliğinden (self assemble) tek katman metal nanopartikül biriktirilen katı yüzeyde güçlendirme faktörü değerini 10^5 olarak belirlemişlerdir [53]. Bununla birlikte bir diğer çalışmada, bu güçlendirme değerine, altın nanopartikül üzerinde kimyasal olarak gümüş film oluşturulan yüzeyde ulaşılmıştır [54]. Genel olarak, immobilize metal nanopartikül ile ulaşılan değer 10^4 ile 10^6 arasında değişmektedir [55–57].

2.4.3. Tek Molekül YGRS Güçlendirme Faktörü

Belirli bir molekülün belirli bir noktada hissettiği YGRS güçlenmesidir. Genellikle, bu güçlenme, probun Raman tensörüne, YGRS substratındaki yönelişine ve o noktadaki lokal elektriksel alana bağlıdır. Tek molekül YGRS hesaplamasında; YGRS substrat geometrisinin kesin tanımını ve bunun üzerinde YGRS-aktif partiküllerin tam konum ve yönelimini bilmek gerekir. Bu kısıtlamalardan dolayı bu hesaplama için, deneysel ölçümlerden ziyade teorik tahminler çok daha uygundur. Buna göre tek molekül YGRS Güçlendirme Faktörü (SMEF) hesaplaması Denklem (2.8)'deki gibidir [47, 51, 58].

$$\text{SMEF} = \frac{[I \text{ SM}_{\text{YGRS}}]}{[I \text{ SM}_{\text{RS}}]} \quad (2.8)$$

$I \text{ SM}_{\text{YGRS}}$: Tek molekülün YGRS sinyali şiddeti

$I \text{ SM}_{\text{RS}}$: Her molekül için ortalama Raman sinyali şiddeti

2.5. YGRS Aktif Yüzeyler ve Özellikleri

YGRS yüzeyi oluşturmaya yönelik yapılan son çalışmalar, düzenli ve kontrol edilebilir metal nanoyapıların oluşturulması üzerine yoğunlaşmıştır. Nanoyapıların altlık üzerindeki düzeni, boyutları, şekli, yüzey pürüzlülüğü, nanopartiküllerin birbiri ile etkileşimi gibi özellikler, güçlendirme faktörünü etkilemektedir. Kristal yüzeylerde, keskin köşeler ve kenarlar olan yapılarda lokalize olarak yüksek enerji oluşturulabileceği, ayrıca tek boyutlu metal nano-serilerinde, nanopartiküller arasına ışığın hapsedilerek güçlendirilmiş elektrik alan oluşabileceği ve buna bağlı olarak sinyal şiddetinin artacağı belirtilmektedir [8–12]. İdeal bir YGRS yüzeyi ile ilgili tespitler aşağıda sıralanmıştır [59].

- Metalik nanoparçacıklar, yüzey üzerinde periyodik olarak düzenlenmelidir.
- YGRS substratının üretimi tekrarlanabilir olmalıdır.
- Farklı partilerde üretilen yüzeylerden ve yüzeyin farklı noktalarından alınan sinyal şiddetleri tekrarlanabilir olmalıdır.
- YGRS substratı uzun vadede kullanılabilir olmalıdır.
- Metalik yüzey, çevresel koşullardan (oksijen, nem, ışık gibi) etkilenmemelidir.
- YGRS yüzeyi Raman sinyal şiddetini güçlendirmeli, tespit limitlerini düşürmelidir.
- Metalik yüzeyin biyouyumluluk özelliği, biyomedikal algılamada YGRS'in uygulanmasında veya biyolojik örneklerin araştırılmasında önemlidir.
- YGRS substratı düşük maliyetli olmalı, kolay ve basit prosedürler ile geliştirilebilmelidir.

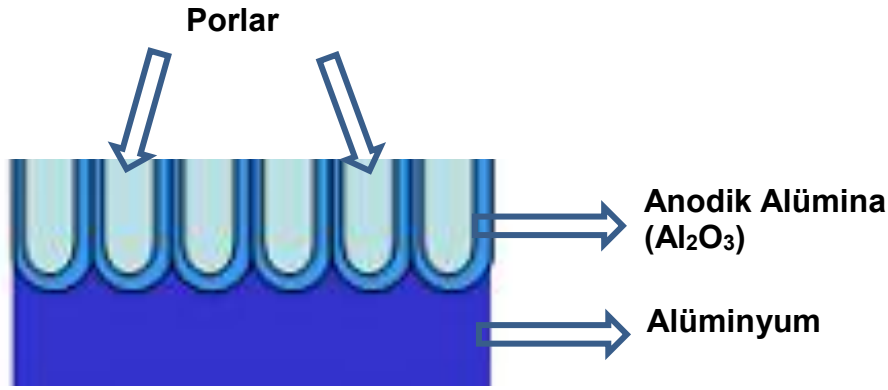
2.6. YGRS Yüzeyi Hazırlama Yöntemleri

YGRS yüzeyi hazırlanmasında, elektron ışın litografisi, nanoküre litografisi, fiziksel buhar biriktirme ve ıslak kimyasal sentez gibi farklı üretim yöntemleri uygulanabilmektedir [52]. Nanoyapılı yüzeyler, olası kirliliklere karşı oldukça hassas olduğundan ve hedef analite uygun olarak yüzey modifikasyonları yapıldığından, genellikle tek kullanımlıktır. Nano-litografi yöntemleri, karmaşık nanoyapıların üretimi için tekrarlanabilirlik sağlasa da pahalıdır ve büyük ölçekli üretimler için maliyet etkin bir çözüm olarak görülmemektedir [9].

Bu tezde, YGRS yüzeyi geliştirilmesine yönelik; anotlanmış alüminyum tabaka geliştirilmesi, kimyasal indirgenme metoduyla nanopartikül sentezi ve akımsız kaplama metodu ile yüzey hazırlanması ile ilgili çalışma yapıldığından, yüzey hazırlama yöntemleri, bu çerçevede odaklanılarak aşağıdaki maddelerde anlatılmıştır.

2.6.1. Nanogözenekli Anodik Alümina (NAA) Üretimi ve YGRS Uygulamaları

NAA, seramik sınıfına giren bir oksit bileşimidir. Anodik alümina, saf alüminyumun elektrokimyasal anotlanması ile geliştirilen altgen yapıda düzenli nanogözeneklere sahip oksit tabakasıdır. Anotlanmış alüminyum yüzeyin kesit görüntüsü Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Anotlanmış alüminyumun kesit görüntüsü

NAA, moleküler ayırma, katalizör, fotonik, optoelektronik, sensör, ilaç taşıyıcı gibi alanlarda uygulamaları olan popüler bir malzemedir. Gözenekli yapısı, yüzey kimyası, optik özellikleri sayesinde, farklı yapıların geliştirilmesine imkân sağlamaktadır [20, 60, 61]. Nanogözenekli alümina, literatürde farklı optik tekniklerin kullanıldığı optik biyosensörlerin geliştirilmesine yönelik birçok çalışmada ele alınmıştır.

Yapılan çalışmaların sonuçları, nanogözenekli alüminanın biyosensör uygulamalarında gözenekli silikon gibi diğer nanomalzemelere göre gelecek vadeden bir alternatif olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Nanogözenekli anodik alümina; geometrik yapısı ve kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak optik olarak

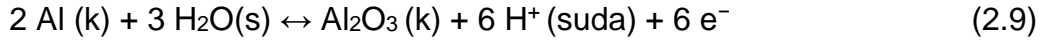
aktif nanoyapılar geliştirmek için ön plana çıkan bir malzeme haline gelmiştir. Diğer taraftan, gözenekli silikon biyolojik koşullarda yapısı bozulduğundan, stabil optik sinyal elde etmek için zorlu koşullardan geğerken etkinliğini kaybetmektedir. Buna karşılık alümina ile, üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak stabil optik sinyal elde edilmektedir [62].

Optik biyosensörler, ışık ve analit molekülü arasındaki etkileşime dayalı algılayıcılardır. Bu nedenle, optik biyosensörler ile, analiz örneğinde kirlilik ve değişim olmadan mili-saniyeler süresinde düşük konsantrasyonlarda yüksek doğrulukla miktar analizi yapılabilmektedir. Son yıllarda yapılan birçoğ çalışmada, yeni nano-gözenekli malzemelerin üretimi ve bunların yüksek hassasiyetli kimyasal ve biyolojik sensörlerin geliştirilmesine yönelik uygulamaları üzerine yoğunlaşılmıştır. Nano-gözenekli yapılar; maliyeti düşük, yüksek yüzey/hacim oranı sayesinde yüksek hassasiyetli algılama sağlayan, biyotanıyıcı moleküllerin yüzeye uygulanmasıyla yüksek seçicilik gösteren yapılardır [63]. Gözenekli anodik alümina yüksek yüzey/hacim oranı sayesinde, konvansiyonel elektrotlar ile karşılaştırıldığında, duyarlılık, tespit limiti, sinyal / gürültü oranı ve elektron transfer oranı gibi özelliklerin iyileşmesini sağlamaktadır [64]. NAA'nın doğal nanoyapısı nano ölçeğe göre geleneksel litografi tekniklerinin sınırını aşmaktadır. Örneğin, gözenek çapı ve gözenekler arası mesafe boyutları kontrol edilebilir olduğundan, nanometre ölçekli gözenekliliği sağlamaktadır Bununla birlikte, nanotellerin büyütülmesi için kalıp olarak kullanılmaktadır [65].

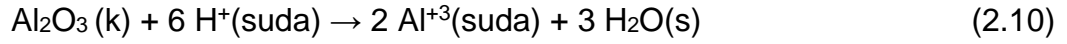
Altıgen yapılı nanogözeneklerden oluşan anodik alümina; organize yapısı, düşük üretim maliyeti ve tekrarlanabilir üretimi gibi özelliklere bağlı olarak YGRS yüzeyi olarak üstün bir platform olduğu değerlendirilmektedir. YGRS-anodik alümina yüzeyler üzerinde altın ve gümüş metalleri, saçtırma (sputtering), elektrokimyasal biriktirme, kimyasal indirgenme, yüzeyde fonksiyon gruplar oluşturma, kimyasal buhar biriktirme gibi yöntemler ile biriktirilmektedir. Son yıllarda yapılan birçoğ çalışmada, yeni nano-gözenekli malzemelerin üretimi ve bunların yüksek hassasiyetli kimyasal ve biyolojik sensörlerin geliştirilmesine yönelik uygulamaları üzerine yoğunlaşılmıştır. [66].

Anotlama işleminde, anot ve katot arasında voltaj uygulandığında, alüminyum yüzeyde gözenekler oluşarak alüminyum yüzeyine dik olarak gözenek kanalları büyümeye başlamaktadır. Anotlama süresince, kararlı haldeki gözenek büyüme mekanizması, oksidasyon (oksit oluşumu) ile çözünme (oksit çözünmesi) olaylarının rekabetinin sonucudur. Alüminyum oksit tabakası, Al^{+3} ve O^{-2} iyonlarının bariyer tabakasından geçmesine bağlı olarak, alüminyum ve alümina ara yüzeyinde büyürken, diğer taraftan alüminyum oksit tabakası alümina ve elektrolit ara yüzeyinde çözünmektedir. Bu elektrokimyasal proses, aşağıdaki indirgenme ve yükseltgenme denklemleri ile açıklanmaktadır [62].

(1) Alüminanın oluşumu (alüminyum-alümina ara yüzeyinde (anot))



(2) Alüminanın çözünmesi (alümina-elektrolit ara yüzeyinde (anot))



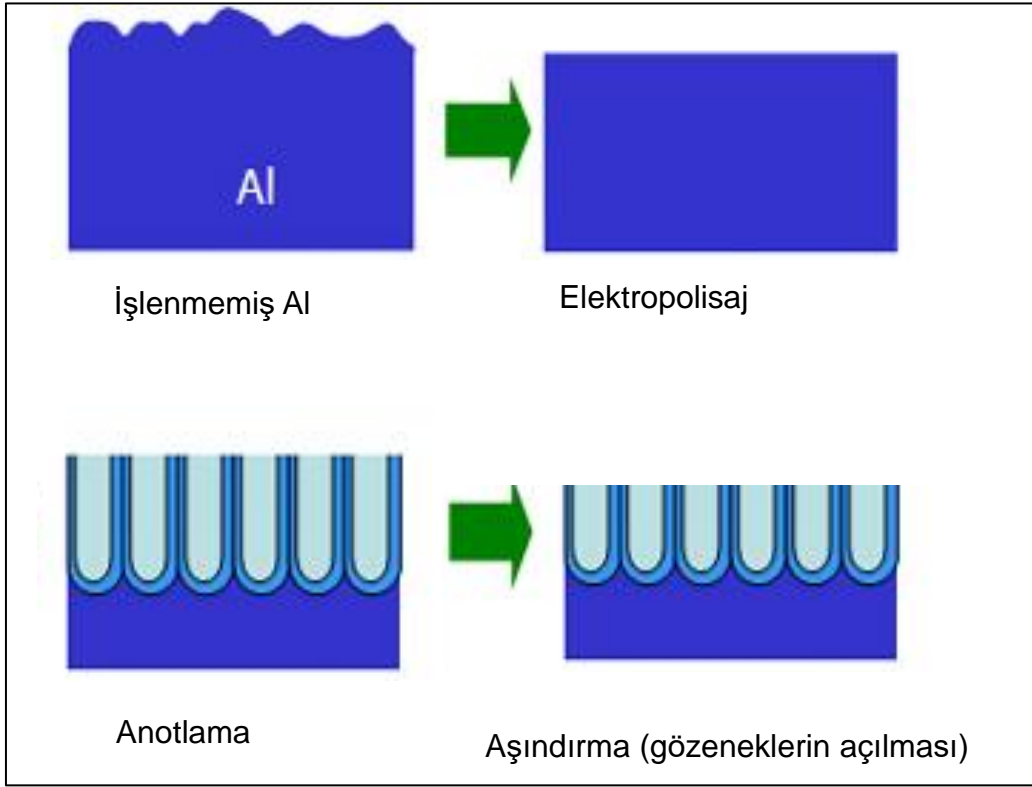
(3) Alüminyum katyonların difüzyonu (oksit bariyer katman için (anot))



(4) Hidrojen açığa çıkması (elektrolit-katot ara yüzeyinde (katot))



Anotlama sürecinde, alüminyum yüzeydeki değişimler Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Anotlama öncesinde doğal oksit tabakası bulunan pürüzlü alüminyum yüzeyde elektropolisaj işlemi yapılmaktadır. Anotlama işleminde, anot olarak alüminyum platin, altın, katot olarak karbon ya da alüminyum tercih edilmektedir. Elektrolit olarak genelde sülfürik asit (H_2SO_4), oksalik asit ($H_2C_2O_4$) ve fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmaktadır. Uygulanan voltaja, ortam sıcaklığına, elektrolit cinsine, uygulanma süresine bağlı olarak kanalların çapı ve boyu değişmektedir. Söz konusu parametreler değiştirilerek; gözenekler 10-250 nm çapında ve mikrometre uzunluğunda oluşturulabilmektedir. Küçük gözenekler (çapı, ~5-20 nm) elde etmek için elektrolit olarak H_2SO_4 ya da $H_2C_2O_4$ kullanılmış ve düşük (1-15 V) voltaj uygulanmıştır. Yaklaşık 40 nm çapında gözenekler elde etmek için, oksalik asit ortamında 40 Volt gerilim uygulanmıştır. Geniş gözenekler (>100nm) oluşturmak için, yüksek voltaj (>100V) uygulanarak fosforik asit kullanılmıştır [20, 67, 68].



Şekil 2.5. Anotlama basamakları

Anotlamada, çözeltinin sıcaklığı da oldukça önemlidir. Yapılan çalışmalarda, sıcaklık, olabildiğinde azaltılmaya ve sabit tutulmaya çalışılmıştır. 40 V gerilim uygulanan oksalik asit için sıcaklık 0-18°C'de, 195 V'de fosforik asit ortamında sıcaklık 0-2°C'de çalışmalar yapılmıştır. Anotlama sırasında, gözenek tabanında lokal ısınmaları önlemek amacıyla sıcaklık düşük tutulmuştur. Lokal ısınmalar, homojen olmayan elektrik dağılımına yol açarak gözenek tabanında çatlamlar ve bozulmalara sebep olmaktadır. Sıcaklık aynı zamanda, gözenek oluşum hızını da etkilemektedir. Düşük sıcaklıklarda, daha yavaş ve daha kontrollü gözenek oluşumu gözlenmiştir [69]. Anotlama işlemini, alüminyumun saflığı da etkilemektedir. Safsızlıklar, alüminyumdan farklı hacim genişlemesi göstererek malzemede hasarlar oluşturmaktadır. Bu nedenle, saflığı yüksek alüminyum kullanılması önerilmektedir. Anotlama süresince, ortamda oluşan H₂ gazı kabarcıklarını uzaklaştırmak, yüzeyde lokal ısınmaları önlemek, anyonların gözenek içine homojen olarak nüfuz etmesini sağlamak için elektrolit sürekli olarak karıştırılmalıdır. İki basamaklı anotlama ile daha düzenli yapılar üretilmektedir. İlk anotlama sonrasında oluşan alümina uygun çözücü ile ortamdan alınarak daha

sonra anotlama işlemi tekrarlanmaktadır. Anotlama işlemi tamamlandıktan sonra, gözenek tabanını genişletmek, şekillendirmek için aşındırma işlemi uygulanmaktadır [70]. Anotlama işlemindeki parametreler (elektrolit cinsi, gerilim, uygulama süresi gibi) değiştirilerek farklı gözenek çapları ve gözenek derinliği elde edilebilmektedir [63]. Farklı anotlama parametreleri ve metal biriktirme koşulları ile farklı YGRS yüzeyleri geliştirilebilmektedir [71]. Anodik alümina yüzeyde metal biriktirilmesi ilgili literatür incelenmiştir. Bu amaçla, elektrokimyasal biriktirme, kimyasal indirgenme, yüzeyde fonksiyon gruplar oluşturma, kimyasal buhar biriktirme gibi metotlar uygulanmaktadır. Farklı metotlar ile metal nanoyapılar biriktirilen alümina yüzeylerdeki YGRS analizi çalışmaları aşağıda sıralanmıştır.

Alternatif akım elektrokimyasal metot ile anodik alümina gözenek duvarlarında gümüş nanoyapılar biriktirilmiştir. Bu yüzeyde, 4-merkaptopiridin için Raman spektroskopisi ile ölçümler alınmıştır ve sinyal güçlendirme faktörü $2,7 \times 10^5$ olarak hesaplanmıştır [21]. Bir diğer çalışmada, anodik alüminanın gözenekleri pozitif yüklü amin grupları ile fonksiyonelleştirilmiş ve setil trimetilamonyum bromür (CTAB) bağlı altın nanopartiküller ile yüzey muamele edilmiştir. Gözeneklerin içinde, CTAB ile amin gruplarının kısmi yer değiştirmesi ile altın nanopartiküller gözenek içinde biriktirilmiştir. Yüzeyler üzerinde patlayıcı maddeler (TNT ve DNT) için Raman spektroskopisi analizi yapılmıştır [22].

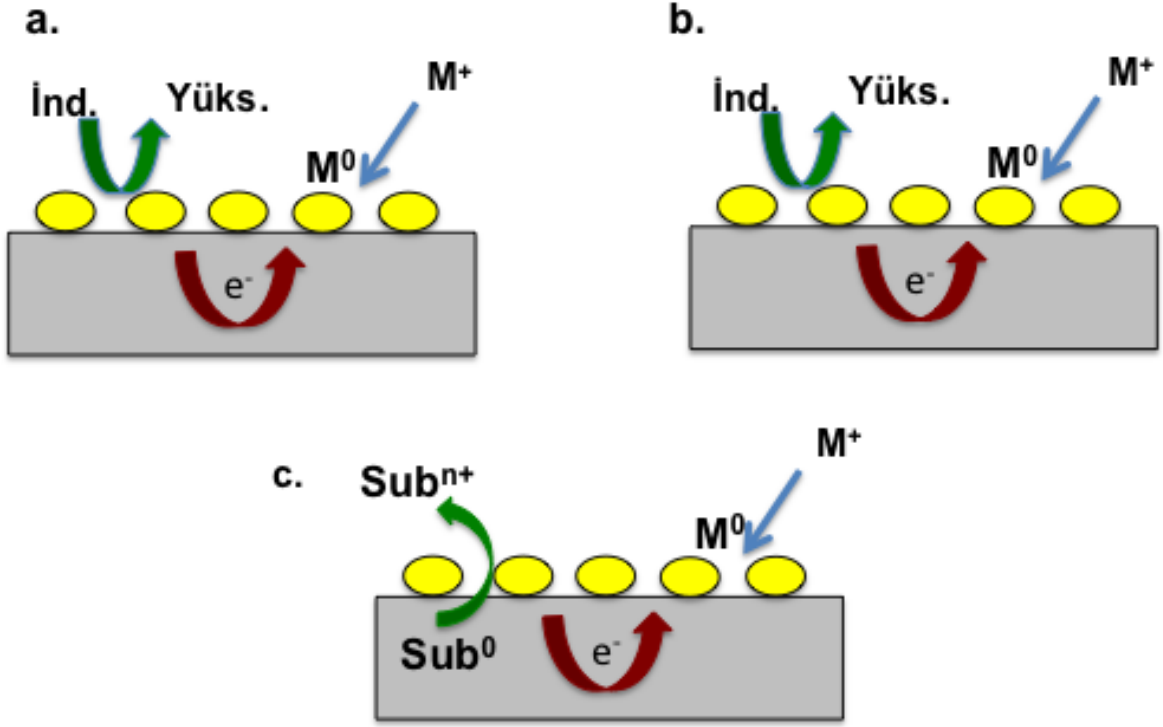
Başka bir çalışmada, anodik alümina gözenekli yüzeyinde, $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ 'nin formik asit ile indirgenmesi sonucunda gümüş nanopartiküller oluşturulmuştur. İşlemin tekrarlanmasına bağlı olarak yüzeyde oluşan gümüş yapısı SEM ile incelenmiştir. Hazırlanan yüzeylerde, 5 ml, 10^{-4} M R6G/metanol için Raman ölçümleri alınmıştır. 10^5 seviyesinde sinyal güçlendirmesi sağlanmıştır [23]. 200 nm gözenekli anodik alumina yüzeyinde, farklı metotlar ile gümüş biriktirme çalışmaları yapılmıştır. Birinci yüzey, ticari olarak satın alınan koloidal gümüş çözeltisi içinde bekletilmiştir. İkinci yüzey, ağırlıkça %5 Ag içeren AgNO_3 çözeltisinde bekletilmiştir. Üçüncü yüzeyde ise $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ 'nin fazla miktarda asetaldehit ile indirgenmesi ile gümüş biriktirilmiştir. Yüzeyler; SEM, X ışını kırınımı, X-ışını spektroskopisi, EDS ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Yüzeyler karşılaştırıldığında en düşük nanopartikül boyutu (25 nm) ve en iyi boyut dağılımı üçüncü yüzey yani kimyasal indirgenme uygulanan yüzeyde görülmüştür [72].

Antibiyotik tespiti için yapılan YGRS çalışmasında, gözenekli alüminyum oksit yüzeyi, saçtırma yöntemi ile yüzey pürüzlülüğü değişmeden ince film şeklinde gümüş ile kaplanmıştır. Yapılan AFM analizinde, gümüş kaplanmadan önce ve gümüş kaplandıktan sonra, yüzey pürüzlülüğünün ifadesi olan RMS değerinin değişmediği gözlenmiştir. RMS değeri yaklaşık 64 nm olarak bulunmuştur [73].

2.6.2. Akımsız Metal Biriktirme Metodu İle Yüzeylerin Hazırlanması ve YGRS Uygulamaları

Dışarıdan bir elektrik akımı uygulanmaksızın, yüzeyin uygun bir çözücüye daldırılarak metal biriktirilmesi yöntemi, akımsız (electroless) kaplama olarak ifade edilmektedir. “Akımsız metal biriktirme” işlemi, ilk olarak 1946'da Brenner ve Riddell tarafından, bir dış elektrik akım kaynağı olmaksızın otokatalitik süreç olarak tanımlanmıştır [74]. Metal biriktirme, bir indirgeyici maddenin varlığında oluşmaktadır. İşlem otokatalitiktir ve yeni oluşturulan madde katalitik olarak aktif yüzey üzerinde ilerlemektedir. Akımsız metal biriktirme metodu, modern teknolojilerde, özellikle elektronik, aşınma ve korozyona dirençli malzemeler, medikal uygulamalar, pil teknolojileri alanlarında yeni materyallerin üretilmesinde önemli bir yere sahiptir [75]. Çok sayıda olmasa da bu metotla YGRS yüzeyi geliştirme çalışmaları literatürde bulunmaktadır [76–79].

Akımsız kaplama; otokatalitik, substratın katalizlenmesi ve galvanik yer değiştirme olmak üzere üç şekilde gerçekleşmektedir (Şekil 2.6). Otokatalitik olayda, yüzeye indirgenen soy metal, katalizör gibi davranarak, dışarıdan bir indirgeyici ajan ile metal tuzları yüzeye indirgenmektedir. Substratın katalizlenmesi olayında, substrat yüzeyin katalizlenmesiyle, indirgeyici ajan varlığında metal tuzlarının indirgenmesi gerçekleşmektedir. Galvanik yer değiştirme ise, yüzeyin kendisi indirgeyici ajan ve elektron kaynağı olarak davranarak metal tuzları yüzeye indirgenmektedir [79]. Galvanik yer değiştirme, metal bir “yüzey”, daha soy bir metal katyonla temas ettiğinde kendiliğinden gerçekleşmektedir. Daha soy metal katyonun, diğer metalden elektronları alması termodinamik olarak elverişlidir [80, 81].



Şekil 2.6. Akımsız kaplama mekanizmaları

a. Otokatalitik, b. Substrat katalizlenmesi, c. Galvanik yer değiştirme

Metallerin standart şartlarda indirgenme davranışları birbirleri ile deneysel olarak karşılaştırılmış ve potansiyel değerleri belirlenmiştir. H^+ 'nın standart şartlarda indirgenme potansiyeli sıfır kabul edilmiş ve diğer iyonların veya bileşiklerin potansiyelleri H^+ ile karşılaştırılarak ölçülmüştür. Bir iyonun indirgenme eğilimi H^+ 'dan daha büyük ise elektrot potansiyeli (+) olarak işaretlenmiş, indirgenme eğilimi H^+ 'dan daha zayıf ise elektrot potansiyeli (-) olarak işaretlenmiştir.

Çizelge 2.1. Metallerin standart indirgenme potansiyelleri [82]

Reaksiyon	E^0 [V]
$Au^{+3} + 3 e^- \rightleftharpoons Au$	1,498
$Pt^{+2} + 2 e^- \rightleftharpoons Pt$	1,180
$Pd^{+2} + 2 e^- \rightleftharpoons Pd$	0,951
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0,800
$Ru^{+2} + 2 e^- \rightleftharpoons Ru$	0,455
$Cu^{+2} + 2 e^- \rightleftharpoons Cu$	0,340
$Ni^{+2} + 2 e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,257
$Co^{+2} + 2 e^- \rightleftharpoons Co$	-0,280
$Al^{+3} + 3 e^- \rightleftharpoons Al$	-1,662

Metal grubu içerisinde, altın, en yüksek indirgenme potansiyeline sahiptir. Karşılaştığı diğer metalleri yükseltmektedir. Alüminyum ise düşük indirgenme potansiyeli ile güçlü bir indirgeyicidir. Akımsız metal biriktirme metodu ile anodik alümina yüzeyde metal biriktirme işlemi yapılabilmektedir. Anotlama ile oluşturulan gözenekli Al_2O_3 tabakası yalıtkan bir tabakadır. Yalıtkan yüzeylerin elektriksel olarak aktivasyonu, yüzeyde katalitik çekirdekler oluşturulması ile sağlanmaktadır. Yüzeyde katalitik çekirdekler, elektrokimyasal aktivasyon ile Denklem (2.9)'deki indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu ile oluşmaktadır.



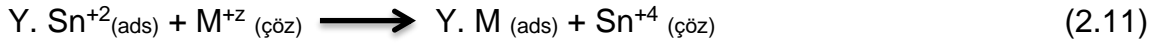
M^{+z} ; metal iyonları, M ise metal katalizördür. Çekirdek oluşturan metal katalizör, bir indirgeyici ajan ile yüzeyde biriktirilmektedir. İndirgeyici ajan olarak, daha çok Sn^{+2} iyonları kullanılmaktadır. Buna göre indirgenme potansiyeli yüksek olan metal, yüzeye birikirken, Sn^{+2} iyonları Sn^{+4} iyonlarına yükseltgenmektedir.

Bu mekanizma, aşağıdaki eşitliklerde gösterildiği gibi iki basamaklı gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, Denklem (2.10) reaksiyondaki gibi Sn^{+2}

(SnCl₂) iyonları yalıtkan yüzeye (Y) adsorplanmaktadır. Yüzeydeki amin, karbonil ve hidroksil grupları ile kompleks oluşturarak yüzeye hassas şekilde bağlanmaktadır.



İkinci basamakta, Denklem (2.11) reaksiyondaki gibi Sn⁺² yükseltgenirken, çözeltideki indirgenme potansiyeli kalaya göre daha yüksek olan metal indirgenerek yüzeyde birikmektedir. Bu şekilde, paladyum, altın ya da gümüş biriktirelebilmektedir [83].



Lee ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, SnCl₂ çözeltisinde bekletilen anodik alüminanın gözenek duvarlarına Sn (II) iyonları adsorplanmıştır. Daha sonra yüzey Ag (I) iyonlarına maruz kalarak, yüzeye adsorplanan Sn (II) iyonları yükseltgenirken, Ag nanopartiküllerin yüzeye indirgenmesi sağlanmıştır. Bu döngü, birçok defa tekrarlanmıştır. Anodik alümina membran yüzeyinde tutunan Ag nanopartikülleri yüzeyde birbirinden ayrı kümelenmiştir. Daha sonra, Ag ile dekore edilmiş yüzey üzerine elektrokimyasal olarak altın biriktirilmiştir. Oluşan yapıların, bimetalik istiflenmiş konfigürasyonda olduğu görülmüştür [84]. Bu çalışmaya benzer olarak Chang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, gözenekli anodik alümina yüzeyde nanoskopik (7 nm) boyutlarda Ag biriktirilmiştir. Gümüş yapıları büyütmek için yüzey, AgNO₃ ve askorbik asit çözeltisinde bekletilmiş ve bekletme süresine bağlı olarak Ag partiküllerin boyutu 60 nm'ye kadar artırılmıştır. Geliştirilen bu yüzeyde 10⁻⁵ M R6G için YGRS çalışması yapılmıştır. Gümüş boyutlarının büyümesi ile Raman sinyalinde artış gözlemlendiği belirtilmiştir [85].

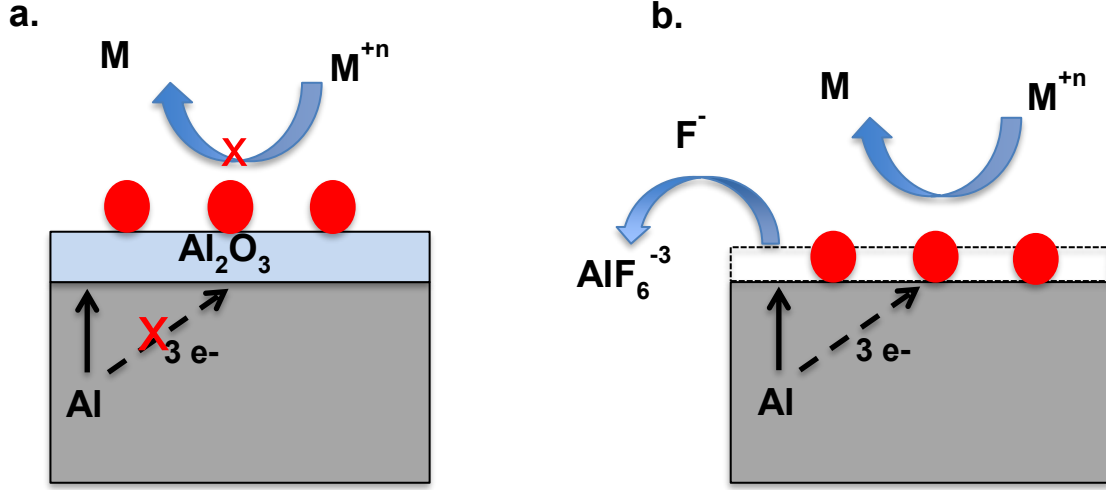
Akımsız biriktirme yöntemi ile hazırlanan metal biriktirilen nanogözenekli anodik alümina yüzeyden, metal nanotüpler veya nanoçubuklar/nanoteller, biriktirme süresine bağlı olarak elde edilmektedir. Nanotüpler kısa sürelerle elde edilirken nanoçubuklar/teller daha uzun çökeltme süreleri ile üretilmektedir. APTES (3-aminopropil) trietoksisilan ile modifiye edilen anodik alümina yüzey üzerinde

yapılan çalışmada, akımsız kaplama yöntemi ile farklı metal nanotüpler (yani Co, Ni ve Cu) hazırlanmıştır. Üretilen nanotüplerin iç çapı, biriktirme süresine bağlı olarak, nanotüpün uzunluğu ise NAA substratın kalınlığına göre kontrollü olarak ayarlanmıştır. NAA membranlarında 10 µm üzerindeki uzunluklarda Ag nanotüplerin sentezlendiği çalışmalar da yapılmıştır. Ayrıca, bu teknik kullanılarak NAA'nın içinde boyut kontrolü yapılarak Ag nanopartiküllerin biriktirildiği belirtilmiştir [18].

2.6.2.1. Galvanik Yerdeğiştirme Reaksiyonu İle Alüminyum Yüzeyde Dentritik Yapıda Metal Oluşumu

Galvanik yer değiştirme reaksiyonu, harici bir kaynaktan elektrik akımı uygulanmaksızın, metallerin arasındaki standart potansiyel farkından kaynaklanarak kendiliğinden gerçekleşen bir reaksiyondur. Substrat olan metal yükseltgenirken, ortamda iyon halinde bulunan metal indirgenerek substrat üzerinde birikmektedir. Yapılan bir çalışmada, bu reaksiyon kullanılarak, flor iyonları bulunan ortamda, alüminyum yüzeylerde, altın ve gümüş dentritik yapılar oluşturulmuştur. Flor iyonlarının oksit tabakasına etkisi, Şekil 2.7'de şematik olarak gösterilmiştir. Buna göre, ortamda flor iyonları yok iken yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşmemektedir. Alüminyumu aktif hale getirecek flor gibi zorlayıcı bir ajan gereklidir. Flor iyonları varlığında, yüzeydeki doğal oksit tabakası tamamen çözünmektedir. Alüminyum metali, AlF_6^{-3} 'e yükseltgenmektedir. Alüminyum yükseltgenirken, standart indirgenme potansiyeli pozitif değerlerde olan ortamdaki diğer metaller (altın, gümüş gibi) yüzeye indirgenmektedir. Benzer etki, silikon substratlar üzerinde de gözlenmiştir [86]. Alüminyum yüzey, 0,1 M NaF ve 0,01 M $H AuCl_4$ çözeltisi içerisinde 10 saat boyunca bekletilmiştir.

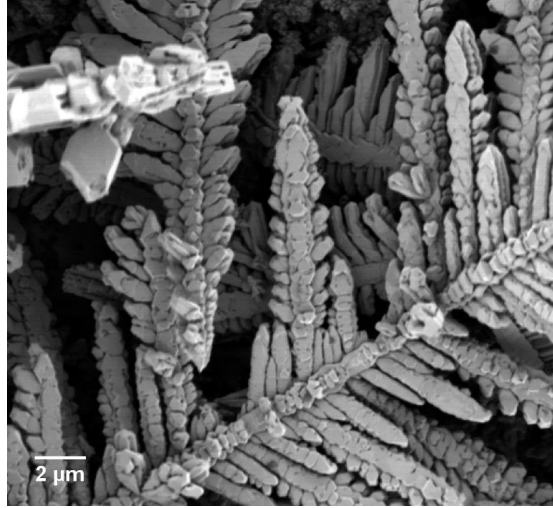
Geliştirilen yüzeyin SEM görüntüsü incelendiğinde alüminyum yüzey üzerinde, yapısal olarak mısır koçanı şekline benzeyen altın biriktirilmiştir. Geliştirilen yüzey, YGRS platformu olarak kullanılmış, üzerinde 2-naftalinetiol ve 4-merkaptobenzoikasit molekülleri için YGRS analizi yapılmıştır. 10^5 oranında güçlendirme faktörü hesaplanmıştır [87].



Şekil 2.7. Galvanik yer değıştirme prosedürü

a. Flor iyonu bulunmayan ortam, b. Flor iyonu bulunan ortam

Gutes ve arkadaşları, galvanik yerdeğıştirme reaksiyonu ile alüminyum folyo üzerinde dendritik (yapraksı) gümüşler oluşturmuştur. HF ile alüminyum yüzeyindeki doğal oksit tabaka uzaklaştırılmış ve 20 mM AgF çözeltisinde 24 saat karanlık ortamda bekletilmiştir. Alüminyum yüzeyinde dendiritik gümüş yapılar oluşturulmuştur (Şekil 2.8). Yüzey üzerinde 1,2-benzenditiyol, 1-feniletıl merkaptan ve 2,2-ditiyodipiridin ile YGRS analizi yapılmış ve üç analit için yüksek Raman sinyaline ulaşıldığı belirtilmiştir [78].



Şekil 2.8. Alüminyum yüzeyde oluşturulan yapraksı gümüş yapıların SEM görüntüsü [78]

2.6.2.2. Çukur Korozyon Olayı ile Metal Partiküllerin İndirgenerek Alüminyum Yüzeyde Birikmesi

Çukur korozyonu ile metal biriktirme olayı, akımsız metal biriktirme başlığı altında incelenmiştir. Bu olayda, hem korozyon, hem de galvanik yer değiştirme mekanizması etkilidir. Çukur korozyonu ile, alüminyum aktif hale getirilerek Al indirgeyici olarak kullanılmış ve paladyum nanopartikülleri sentezlenmiştir [25]. Bu mekanizma kullanılarak yapılan YGRS geliştirme çalışmasına literatürde rastlanmamakla birlikte YGRS uygulamaları için potansiyel olduğu değerlendirilmektedir. Zorlu çevresel koşullarda (nem ve asit gibi), metal yüzeyinde korozyon olayı oluşmaktadır. Korozyon, metal yüzeyin zamanla aşınması anlamına gelmektedir. Korozyon türlerinden biri olarak tanımlanan çukur (pitting) korozyonu, metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Çukur korozyon olayı, Cl^- , Br^- , F^- agresif anyonik türlerin varlığında oluşmaktadır. Alüminyum (Al), paslanmaz çelikler ve nikel bazlı alaşımlar gibi metaller ve alaşımlar, koruyucu ve pasif oksitlerin varlığından dolayı çok çeşitli ortamlarda korozyon direnci göstermektedir. Ancak, Cl^- gibi agresif anyonlar içeren ortamlarda, pasif film kararsız hale gelmektedir ve bu durum yerel (lokal) olarak film bozulmasına ve çukur korozyonuna sebep olmaktadır. Koruyucu oksit katmanı olan alüminyum yüzeyin, koruyucu katmanı üzerindeki bir noktada oluşan bozulma, çukur korozyon olayını başlatmaktadır [88].

Metalik alüminyum, düşük standart indirgeme potansiyeli $E^0_{Al^{+3}/Al} = -1,662$ V, nedeniyle güçlü bir indirgeyicidir. Bununla birlikte, alüminyum yüzeyi, yoğun bir alüminyum oksit filmi ile kaplanmış olduğundan, bu durum ıslak-kimyasal sentezde bir indirgeyici madde olarak etkili kullanımı önünde bir engel oluşturmaktadır. Çukur korozyonunda, negatif yüklü flor, klor, brom anyonları alüminyum yüzeyine adsorplanarak korozyonu hızlandırmaktadır. Li ve arkadaşları tarafından, ilk defa çukur korozyon olayı ile alüminyum aktif hale getirilerek ıslak kimyasal metot ile çeşitli metal yapıların ve alaşımların geliştirilmesi çalışması yapılmıştır. Bu mekanizma ile, yakıt hücresi katalizörleri olarak umut vaat eden stabilize edilmiş karbon partikülleri üzerinde paladyum nanopartikülleri sentezlenmiştir. Ayrıca, lityum-iyon pil anotları için potansiyel uygulama olan intermetalik Cu_2Sb/C 'nin sentezi gösterilmiştir. Farklı iyonların etkisini gözlemlemek için Al folyo $CuCl_2$, $CuBr_2$, CuF_2 , $CuNO_3$, $CuSO_4$ çözeltilerinde bekletilmiştir. Cl^- , Br^- , F^- , iyonları bulunan çözeltiler, alüminyumun korozyonunu artırırken SO_4^{2-} , ve NO_3^- bulunan çözeltilerde bu durum gözlenmemiştir. Al folyo Na_2PdCl_4 çözeltisinde bekletildikten sonra çözeltide UV değişimi gözlenmiştir UV grafiği incelendiğinde çözeltinin zamanla absorbansı düşmüştür. Bu durum, ortamdaki Cl^- iyonlarının, Al folyo üzerindeki yoğun alüminyum oksit film bariyerinin üstesinden geldiğini göstermektedir [25].

Cl_2 ile sulu bir çözelti içinde alüminyumun çukur korozyonu, üç adımda gerçekleşmektedir. Bu adımlar, oksit yüzeyinde Cl_2 'nin adsorpsiyonu, oksijen boşlukları yoluyla oksit filmden Cl_2 'nin penetrasyonu ve hidrojen gazını serbest bırakmak için oksit filminin altında alüminyumun lokal olarak çözünmesidir [89–92].

Alüminyumun oksit tabakasında, su moleküllerinin oksit tabakasına nüfuz etmesiyle, alüminyum ile reaksiyon oluşmakta ve H_2 gazı açığa çıkmaktadır. Klor gibi ortamdaki agresif anyonlar ile su ve asitten kaynaklı hidrojenin etkisiyle, alüminyum yükseltgenerek Al^{+3} iyonları halinde ortama salınmaktadır. Ortamda bulunan ve indirgenme potansiyeli alüminyuma göre daha yüksek olan pozitif standart indirgenme potansiyeline sahip Pd, Cu gibi metal iyonları indirgenerek dendritik (yapraksı) şekilde bir yapı meydana getirmektedir. Bu mekanizma ile, klor iyonlarının bulunduğu ortamda, karıştırma, mekanik kuvvet, pH, sıcaklık gibi

herhangi bir yardım veya atmosfer gibi özel koşul gerektirmeden paladyum partikülleri alüminyum yüzeye indirgenmiştir [25].

Alüminyum ve alaşımlarının korozyonunda, anodik oksit tabakanın rolünün incelendiği bir çalışmada, yüzeyde oluşan çukurların sayısının; anodik alüminanın türüne ve oksit filmin çözünme süresine bağlı olduğu belirtilmiştir. Oksit tabakanın çözünmesi, çukur sayısını önemli ölçüde artırmaktadır. Çukur oluşumunun oksit tabakadaki kusurlarda başladığını ve bu kusurların oksit filminin incilmesiyle aktive edildiği belirtilmiştir [24].

2.6.3. Nanopartikül Sentezi ve YGRS Uygulamaları

Altın ve gümüş nanopartiküller, üretim kolaylığı ve güçlü YGRS sinyali oluşturması nedeniyle, YGRS uygulamalarında en çok üzerinde çalışma yapılan partiküllerdir [93]. En büyük sinyal güçlendirme etkisi gösteren, en yaygın YGRS aktif substrat türleri, kolloidal çözelti olarak veya bir yüzeyde kurutularak kullanılan, 10–100 nm boyut aralığında kolloidal gümüş ve altın nanoparçacıklarının kümeleridir [4].

Gümüş nanopartiküller, dielektrik fonksiyonuna bağlı olarak diğer metallere göre sinyal güçlenmesinde en iyi sonucu vermektedir. Ancak, gümüş nano partiküllerin şekil ve boyut ayarlanması, monodispers (eş dağılımlı) özellikte kimyasal olarak sentezi ile ilgili problemleri vardır. Altın nanopartiküller, kimyasal olarak daha kararlıdır [94, 95].

Son yıllarda, gümüş ve altın nanopartiküller farklı şekillerde (küre, küp, tetrahedral, piramid, yıldız, prizma, çubuk, tel gibi) hazırlanabilmektedir [96–101]. Nanoyapılardaki kenarlar ve köşeler, elektrik alanını nanopartikül üzerinde belli bir bölgeye yoğunlaştırabildiği için YGRS sinyalini daha da artırmaktadır [94, 98,102].

Nanopartiküllerin şekilleri, partikül ile analit arasındaki etkileşim, analitin yüzey üzerindeki yönlendirilmesi YGRS sinyalini etkilemektedir. Yapılan bir çalışmada, üç farklı molekülün (4-metil benzeniyol, 1,4-benzenditiyol, 1-pentantiyol), gümüş nanoküp ve gümüş nanoküre biriktirilmiş silikon yüzey üzerinde güçlendirme faktörleri karşılaştırılmıştır. İncelenen moleküllerin tümünde, gümüş nanoküre'ye göre, gümüş nanoküp'de yaklaşık 10^3 oranında bir sinyal artışı gözlenmiştir. Bu durum, keskin köşelerin sinyal şiddetini artırdığı fikrini desteklemiştir. Nanoküreler ile güçlendirme faktörü değeri $10-10^2$ iken, kübik nanopartiküller ile 10^4-10^5 olarak

hesaplanmıştır. Diğer taraftan, moleküllerin güçlendirme faktörleri kendi aralarında da karşılaştırılmıştır. 4-metil benzeniyol, 1,4-benzenditiyol moleküllerinin, nanoküplü yüzeyde, spesifik Raman bandları için hesaplanan güçlendirme faktörü değeri 10^5 iken 1-pentantiyol için 10^4 olarak bulunmuştur. Moleküllerin yüzey üzerindeki yönlenmesinin farklı olduğu belirtilmiştir. Ancak, molekül geometrisi ile güçlendirme faktörü arasında doğrudan bir bağlantı kurmanın net bir kanı olmadığı, bu durumun deneysel olarak ispatlanmasının zorluğundan bahsedilmiştir [103].

2.6.3.1. Altın Nanopartikül Sentezi ve YGRS Uygulamaları

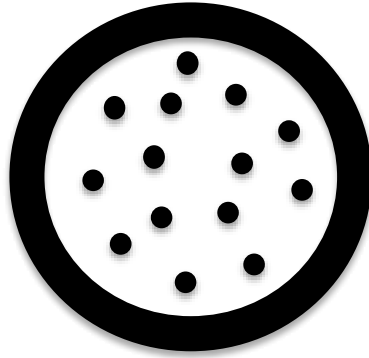
Altın nanopartiküller, yeni kimyasal ve biyolojik sensörlerin üretimi için üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir [104–106]. Altın nanopartiküller, basit şekilde kararlı yapılar halinde sentezlenebilmektedir. Benzersiz optik özelliklere sahiptir. Uygun ligandlar kullanılarak mükemmel biyouyumluluk ile yüksek yüzey-hacim oranı sağlamaktadır [105]. Tüm bu avantajlı özelliklerinden dolayı altın nanopartiküller, biyomedikal ve çevresel uygulamaların yanı sıra, kimyasal ve biyolojik algılamada YGRS yöntemi için ilgi odağı olan maddelerdir [107].

Altın nanopartikül sentezi, ilk olarak Turkevich ve arkadaşları tarafından 1951'de yapılmış ve Frens ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar ile geliştirilmiştir [17, 108]. Tetrakloroaurik asitin, sitrat ile indirgenmesine dayalı olarak geliştirilen bu metot, sitrat stabilize Au nanopartiküllerin sentezinde en çok kullanılan yöntemdir. Bu strateji kullanılarak, Au nanopartiküllerin büyüklüğünün 5 ila 150 nm arasında kontrol edilmesi, reaksiyon koşullarının (sodyum sitratın altın tuzuna oranı, çözelti pH'sı ve çözücü cinsi) değiştirilmesiyle mümkün olmuştur [107–110]. Sitrat miktarı değiştirilerek, sentezlenen partiküllerin boyutu değişmektedir. Sitrat oranı arttıkça partikül boyutu küçülmekte, sitrat oranı azaldıkça partikül boyutu büyümektedir. Kolloidal çözeltinin rengi, partikül boyutu küçüldükçe kırmızıdan turuncuya, partikül boyutu büyüdükçe kırmızıdan mora kaymaktadır [108]. Altın nanopartikül büyüklük varyasyonu ve genel reaksiyon mekanizması çoğunlukla, geleneksel sentezde sodyum sitrat konsantrasyonu tarafından kontrol edilen çözelti pH'sı ile belirlenmektedir. Bu sonuç, tetrakloroaurik asit ve sodyum sitratın konsantrasyonları sabit tutulup pH değiştirilerek de teyit edilmiştir. pH değiştirilerek tek boyutlu altın nanokristallerin 20 ila 40 nm arasında sentezlenmiştir. pH yaklaşık

6.2'den yüksek olduğunda, çok reaktif $[\text{AuCl}_3 (\text{OH})]^-$ iyonlarının daha az reaktif $[\text{AuCl}_2 (\text{OH})_2]^-$ ve $[\text{AuCl} (\text{OH})_3]^-$ dönüşmektedir [109]. Yapılan bir diğer çalışmada, çözücü ortamdaki değişimin, altın nanopartiküllerin boyutlarını etkilediği görülmüştür. Çözücü olarak suyun yerine döteryum oksit kullanılmasıyla, daha küçük boyutlarda Au nanopartiküller elde edilmiş ve bu durum daha hızlı indirgenmenin bir sonucu olarak yorumlanmıştır [110].

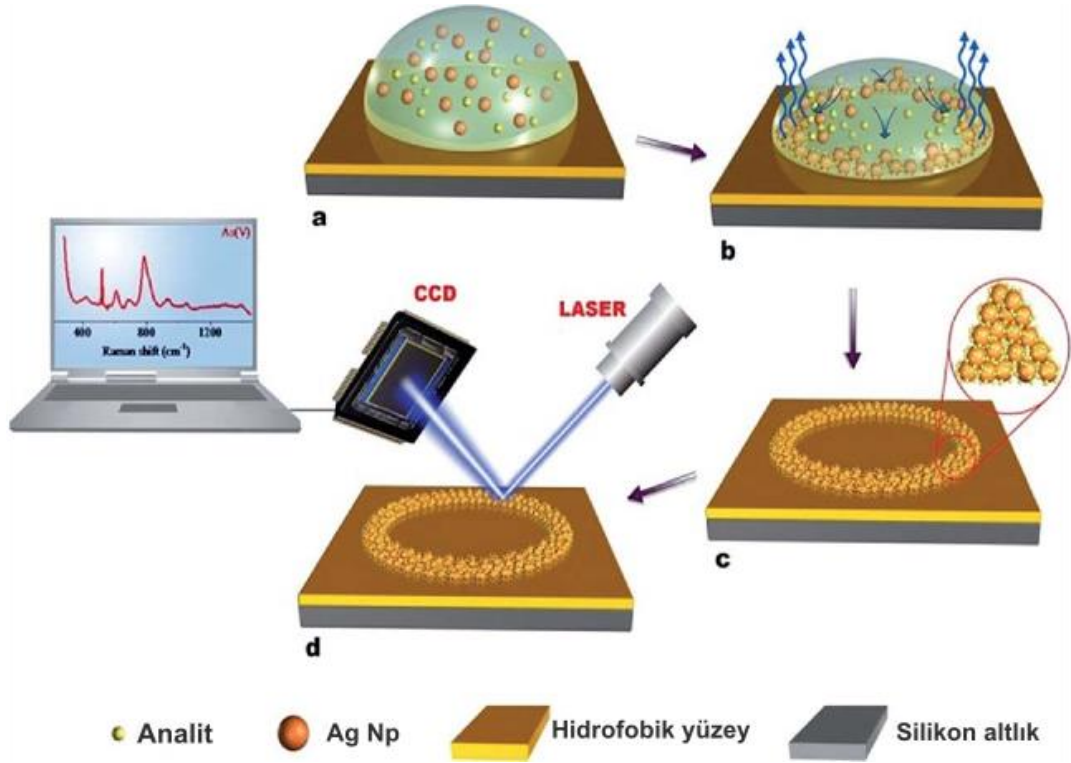
2.7. YGRS Yüzeyinde Analitin Dağılımı.

Yüzeyde Raman ölçümü yapılırken, analiz edilecek maddenin yüzeyde homojen olarak dağılamaması ve ölçülen sinyalin madde miktarı karşılığının tam olarak belirlenememesi gibi zorluklar mevcuttur. Yüzeye damlatılan bir damla, kapiler etkiler ile dairesel olarak Şekil 2.10'daki gibi yüzeye yayılmaktadır. Buna bağlı olarak maddenin büyük çoğunluğu dairenin kenarlarına doğru toplanmaktadır. Bu etki bir kahve damlasının yüzeyde bıraktığı lekeye benzetilmektedir [111].



Şekil 2.10. Maddenin yüzeyde dağılımı

Kahve halkası etkisi (coffee ring effect) olarak tanımlanan bu etki kullanılarak, YGRS çalışmalarında eser miktarda kimyasal ve biyolojik maddenin analizi için yüzeyde zenginleştirme yapılmış ve halka üzerinde maddenin yoğunlaştırılabileceği belirtilmiştir [112–116]. Şekil 2.11'de gümüş nanopartikül ile yapılan YGRS çalışmasında hidrofobik yüzeyde madde dağılımı şematik olarak gösterilmiştir [117].



Şekil 2.11. Hidrofobik yüzeyde gümüş nanopartikül ve analitin dağılımının şematik gösterimi

2.8. İçme Suyunda Nitrat Tespiti İçin YGRS Uygulamaları

Amonyum nitrat, tarımda gübrelemede yoğun olarak kullanılan bir hammaddedir. Ayrıca, terör eylemlerinde el yapımı patlayıcılarda çoğunlukla kullanılmaktadır. Özellikle tarımsal faaliyetin yüksek olduğu alanlarda, gübrelemeden kaynaklı nitrat, yer altı sularına sızarak su kaynaklarına karışmaktadır. Sulardaki yüksek orandaki nitrat; evsel ve endüstriyel kirlenmeden ve tarımda kullanılan gübrelerden kaynaklanmaktadır. İçme sularında; Nitrat (NO_3^-) iyonları için, TSE 266, EC (Avrupa Birliği) ve WHO (Dünya Sağlık Örgütü) standartlarına göre kabul edilebilir maksimum değer 50 ppm olarak belirlenmiştir. Sürekli olarak yüksek oranda nitratlı su içmek boğaz ve kan hastalıklarına yol açmakta ve ölüme sebebiyet vermektedir. Bebeklerde nitratlı su, midelerinde nitrite (NO_2^-) indirgenerek mavi hastalık (blue baby sendromu) denilen zehirlenmeye sebep olmaktadır [118]. Nitrat anyonlarının tespiti için, UV-görünür bölge spektroskopisi, elektroforez ve elektrokimyasal tespit, kromatografi, kütle spektroskopisi ve sekans enjeksiyon analizi ile birleştirilmiş potansiyometri gibi çeşitli yöntemlerle analiz çalışmaları yapılmıştır [119–121]. Nitrat tespiti, TS-10304 ve ISO 10304-1:2007 standardına

göre LC-MS (Liquid Chromatography-Mass Spectroscopy) sıvı kromatografi kütle spektroskopisi yöntemi ile yapılmaktadır. İyon kromatografisi, proses ve atık su akışlarının izlenmesi için yüksek performans gösteren ancak pahalı bir yöntemdir [122]. İdeal test yöntemleri hızlı, düşük maliyetli olmalı ve ayrıntılı numune hazırlama ve çok sayıda reaktif ilavesi gerektirmemelidir. Bu tür yöntemler, deşarj limitlerine uygun olarak proses kontrolü için değerli bir geri bildirim sağlar [123].

YGRS, kimyasalların hızlı ve hassas bir şekilde tespiti için ümit vaat eden bir tekniktir. Ayrıca, daha az yıkıcı ve invazif olmayan bir tekniktir [124]. Raman yöntemi ile nitrat tespitine yönelik yapılan önceki çalışmalarda, geleneksel Raman spektroskopisi ile 25 ila 150 mg/l arasındaki tespit limitleri elde edilmiştir [125, 126] Lazer Raman spektroskopisi ile 3 saatlik bir analiz süresinde, nitrat için 2 mg/l tespit edilmiştir [127]. UV rezonans Raman spektroskopisi kullanıldığında, nitrat ve nitrit için tespit limitinde yaklaşık 0,2 mg/l 'ye ulaşılmıştır [128]. Bununla birlikte, UV lazer bazlı Raman tekniklerinin UV lazerlerin foton başına yüksek enerjisinden dolayı örnekleri yaktığı ve bozduğu bilinmektedir. Ayrıca UV lazerleri görünmezdir ve bu nedenle uzmanlık gerektirmektedir [123].

YGRS tekniğinin gelişimi ile tespit limitleri düşürülmektedir. Nitrat tespiti için, gümüş üzerinde farklı katyonik kaplamalara sahip substratlar ile, 4.2 ila 9.8 mg/l arasında değişen tespit limitleri elde edilmiştir. Büyük olasılıkla nano gümüş ve klorür arasındaki komplekslik nedeniyle klorürün önemli bir etkileşimi olduğu düşünülmüştür [129, 130].

Altın kaplı silikon tabanlı ticari yüzey (Klarite) üzerinde yapılan YGRS çalışmasında, su ve atık sularda nitrat tespiti yapılmıştır. NO₃'ün farklı (1-10000 ppm) konsantrasyon değerleri için R²=0,978, (1-100 ppm) konsantrasyon değerleri için R²= 0,919 elde edilmiştir. Raman sinyalindeki güçlendirme faktörü 10⁴ olarak hesaplanmıştır [123].

Bir diğer çalışmada, ITO (indium tin oxide-indiyum kalay oksit) yüzeye, fonksiyonel gruplar ile Ag nanopartiküller bağlanmıştır. Analiz, KNO₃ ve NaNO₂ çözeltileri ile yapılmıştır. Bu çözeltilere, diazotizasyon işlemi uygulanmıştır. Yani, 400-500 nm arasındaki dalga boyunda ışığı absorplayan azo boyalı çözelti (stok çözelti) oluşturmak için en uygun organik kimyasal ile tuz çözeltileri muamele edilmiştir. Sülfosalisilik asit ya da disülfobenik asit NO₃ çözeltisi ile, sülfanilik asit ya da

4-aminobenzen sülfonamid ise NO₂ zltisi ile muamele edilmiştir. Diazotizasyon işlemi ile YGRS sinyali artırılmıştır. YGRS lm sonuçlarına göre, en düşük tespit limiti, nitrat için 1 ppm, nitrit için 0,1 ppm, Raman güçlendirme faktörü ise 4x10³ olduğu belirtilmiştir. Bu limitler içme suyundaki nitrat limitinden çok daha düşük seviyelerdir [131].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyaller

3.1.1. Kimyasal Materyaller

Aseton, perklorik asit (HClO_4), absolüt etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), oksalik asit ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), fosforik asit (H_3PO_4), kloraurik asit (HAuCl_4) ve gümüş nitrat (AgNO_3) Merck (Darmstad, Almanya) firmasından, trisodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) ZAG Kimya (Türkiye) firmasından, kalay (II) klorür dihidrat ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Aklar Kimya (Ankara, Türkiye) firmasından, 1050 serisi alüminyum (%99,5 Al) levha, Ankara Alüminyum Metal San.Tic.Ltd.Şti. (Ankara, Türkiye) firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Ölçüm Sistemleri ve Kullanılan Teçhizat

Alüminyum plakaların yüzeylerinin aseton ile temizlenmesi ve nanopartiküllerin homojen süspansiyonlarını elde etmek için Bandalin Sonorex (Berlin, Almanya) sonikatörü, santrifüjlü nanopartikül yıkama işlemleri için Sigma 3-18K (Osterode am Harz, Almanya) cihazı kullanılmıştır. Alüminyum yüzeyin elektropolisaj ve anotlama işlemleri için (0-5 Amper, 0-60 Volt) RXN 605 D, Doğrusal Akım (DC) ayarlı (TTechnic, Çin) güç kaynağı kullanılmıştır. Çözeltilerin belli sıcaklıkta tutulması için Haake DC 50 Sirkülatörlü Soğutucu (Thermo Electron Corporation Karlsruhe, Almanya) banyosu kullanılmıştır.

Nanopartiküllerin absorpsiyon spektrumları, fotodiyot analiz dedektörüne sahip Agilent 8453 Ultraviyole-Görünür bölge (UV-Vis) spektrometre (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, ABD) cihazı ile kaydedilmiştir. Geliştirilen yüzeylerde amonyum nitrat için Raman ölçümleri; 785 nm lazer kaynağı, mikroskop için hareketli lamel ve CCD detektörden oluşan DeltaNu Examiner Raman ölçüm sistemi (Deltanu Inc., Laramie, WY, ABD) ile alınmıştır. Cihaz parametreleri ise 20X objektif, 2,4 μm lazer spot çapı, 100 mW lazer gücü ve 30 saniye veri toplama süresi olarak ayarlanmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin şekilleri ve boyutları, geçirimli elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscope (TEM)), (JEOL 2100 HRTEM (JEOL Ltd., Tokyo, Japonya) cihazı ile belirlenmiştir.

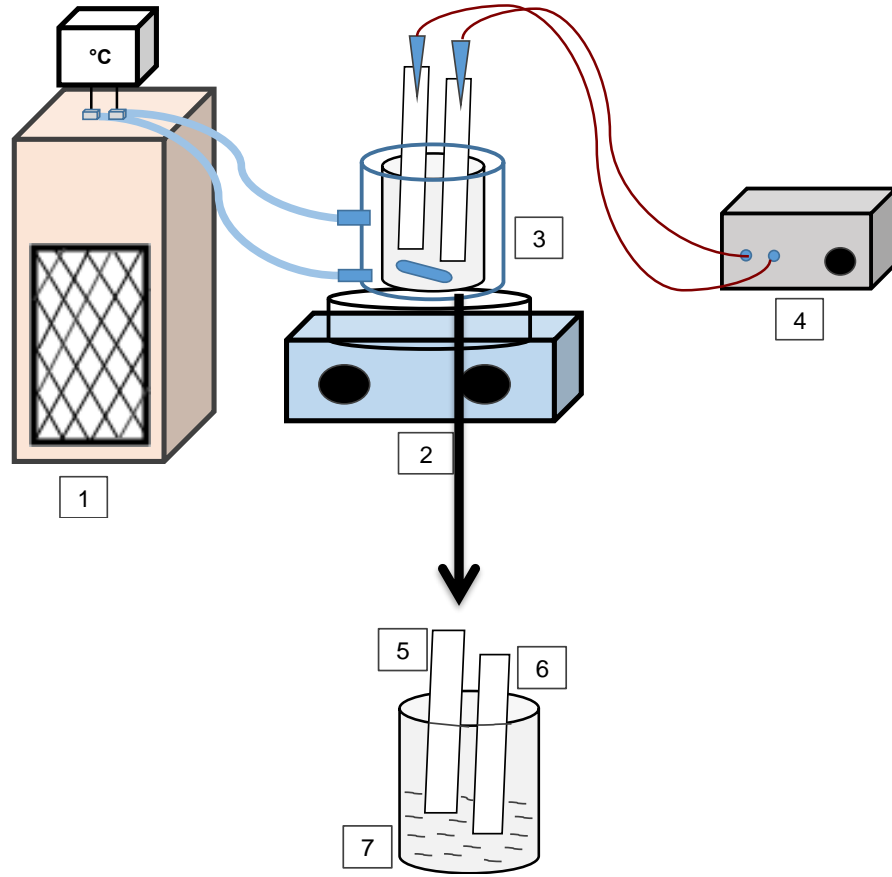
Yüzey morfolojisi ve yüzeyin elementel analizi için, taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) (JEOL-T330 (JEOL Technics Co, ABD)) ve QUANTA 400 F Field Emission (Thermo Fischer Scientific, ABD) cihazları kullanılmıştır. Yüzeylerin pürüzlülüğü, atomik kuvvet mikroskobu (Atomic Force Microscope, AFM) (Cypher S, Asylum Research, Oxford Instruments Company, ABD) cihazı ile belirlenmiştir. Yüzeylerin temas açısı ölçümleri için, Gonyometre (Attension Theta Optical Tensiometer) (Biolin Scientific, İsveç) cihazı kullanılmıştır.

3.2. Metot

YGRS yüzeyi geliştirme çalışmaları; (1) Nanogözenekli anodik alüminanın hazırlanması, (2) Akımsız metal biriktirme yöntemi ile anodik alümina yüzeyde metal nanoyapıların biriktirilmesi, (3) Kloroaurik asit (HAuCl_4) çözeltisi ile yüzeylerin hazırlanması, (4) Kimyasal indirgenme metoduyla hazırlanan kolloidal altın nanopartiküllerin damlatma kurutma ile yüzeylerde biriktirilmesi olarak gruplandırılmıştır. Bu çalışmaların detayları aşağıdaki maddelerde sunulmuştur.

3.2.1. Nanogözenekli Anodik Alüminanın Hazırlanması

Anotlama ve elektropolisaj işlemi için; doğrusal akım güç kaynağı (0-5 Amper, 0-60 V) kullanılmıştır. Anot ve katot malzemesi olarak, %99,5 saflıkta alüminyum levhalar lazer ile kesilerek 2x10 cm boyutlarında alüminyum plakalar hazırlanmıştır. Anotlama işleminde düşük sıcaklıklarda (2°C) çalışmak için, beherin etrafında cam ceket içinde antifriz dolaştırılarak soğutma yapılacak şekilde Şekil 3.1'deki düzenek kurulmuştur.



Şekil 3.1. Deney düzeneği

(1) Soğutma Ünitesi, (2) Manyetik karıştırıcı, (3) Soğutucu Ceket, (4) Güç Kaynağı, (5) Anot (alüminyum), (6) Katot (alüminyum), (7) Elektroliz kabı

Alüminyum plaka, yüzeyindeki organik safsızlıkların uzaklaştırılması için aseton içerisinde sonikatörde 15 dakika süreyle tutulmuştur. Ardından yüzeydeki doğal oksit tabakasını uzaklaştırmak için yüzeye elektropolisaj işlemi uygulanmıştır. Hacimsel olarak 4:1 oranında %70'lik perklorik asit ve %99,9 (absolüt) saflıkta etanol karışımı hazırlanmıştır. Anot ve katot olarak %99,5 saflıkta alüminyum plaka kullanılmıştır. Çözeltiye 15°C'de 3 dakika sürede 12 Volt gerilim uygulanmıştır.

Elektropolisaj işleminin ardından yüzeye anotlama işlemi yapılmıştır. Elektropolisaj uygulanan alüminyum yüzey anot olarak, alüminyum plaka katot olarak kullanılmıştır. Elektrolit olarak, 0,3 M oksalik asit çözeltisi kullanılmıştır. Manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırma yapılarak, çözelti sıcaklığı 2°C'de tutularak gerilim uygulanmıştır. Sonrasında 1 M fosforik asit çözeltisi ile 10 dk sürede aşındırma

yapılmıştır. Elektropolisaj, anotlama ve aşındırma basamaklarındaki görsel değişim fotoğraflanmıştır.

Anotlama ile ilgili yukarıda anlatılan temel prosedür uygulanarak, Çizelge 3.1'de verilen farklı anotlama koşullarında; aşındırma işlemi, anotlama süresi, anotlama döngü sayısı ve voltaj gibi parametreler değiştirilerek yüzeylerin morfolojisi SEM ölçümleri ile incelenmiştir. Anotlama ile hazırlanan yüzeylerde, 100 ppm, 2 µl AN için YGRS ölçümü yapılmıştır.

Çizelge 3.1. Anotlama proses parametreleri

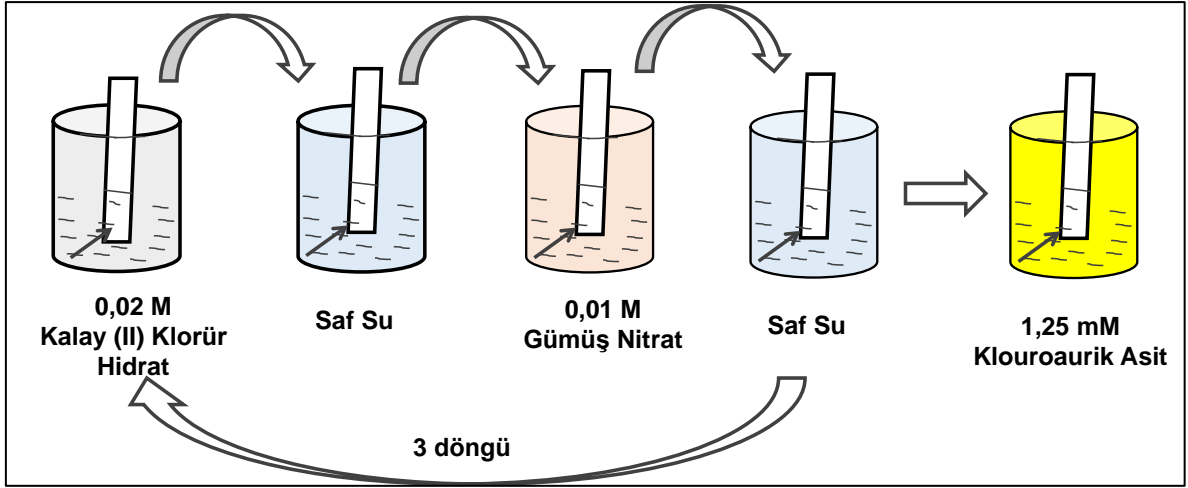
Yüzey No.	Gerilim (V)	Anotlama Döngü Sayısı	Anotlama Süresi (dk)
1*	40	1	20
2	40	1	20
3	40	1	120
4	40	1	240
5	40	1	360
6	40	1	20
		2	360
7	40	1	10
	50		10

* Aşındırma etkisini incelemek için, 1 no'lu yüzeye aşındırma işlemi uygulanmamıştır. Diğer tüm yüzeylerde aşındırma işlemi yapılmıştır.

3.2.2. Akımsız Metal Biriktirme Yöntemi İle Anodik Alümina Yüzeyde Metal Nanoyapıların Biriktirilmesi ve YGRS Uygulamaları

0,3 M oksalik asit çözeltisinde, 2°C'de 30 dk sürede tek anotlama ile hazırlanan anodik alümina yüzey, 0,02 M kalay (II) klorür dihidrat ve 0,02 M hidroklorik asit karışımı içerisinde 2 dakika bekletilmiştir. Sonrasında, saf suya daldırılmıştır. Daha sonra, 0,01 M gümüş nitrat çözeltisinde 2 dakika bekletilmiştir. Tekrar yüzey saf suya daldırılmıştır. Bu döngü 3 defa tekrarlanmıştır. Geliştirilen yüzeyin, SEM ve EDX analizi yapılmıştır. Gümüş biriktirilen yüzeyde, 100 ppm, 2 µl amonyum nitrat için, YGRS ölçümü alınmıştır.

Gümüş biriktirilen anodik alümina yüzey, 1,25 mM kloroaurik asit çözeltisinde 30 dk bekletilmiştir. Detaylı deney prosedürü Şekil 3.2'de verilmiştir. Geliştirilen yüzeyin SEM analizi yapılmıştır. Bu yüzeyde de, 100 ppm 2 µl amonyum nitrat için YGRS ölçümü alınmıştır.



Şekil 3.2. Akımsız kaplama yöntemiyle, anodik alümina yüzeyde gümüş ve altın partiküllerin biriktirilmesi prosedürü

3.2.3. Klouroaurik Asit (HAuCl_4) Çözeltisi İle Yüzeylerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve YGRS Ölçümleri

Alüminyum plakalar ve farklı anotlama sürelerinde hazırlanan anodik alümina plakalar, anotlama sayısı, anotlama süresi, HAuCl_4 çözeltisinin konsantrasyonu, HAuCl_4 çözeltisinde bekleme süresi değiştirilerek oda sıcaklığında deneyler yapılmıştır. HAuCl_4 çözeltisinde bekletilen plakalar defalarca saf su ile yıkanıp N_2 gazı ile kurutulmuştur. Plakaların bekletildiği HAuCl_4 çözeltisinin başlangıç anında ve bekleme süresi sonunda UV absorbans ölçümleri alınmıştır

Çizelge 3.2’de belirtilen deney koşullarında HAuCl_4 çözeltisi ile hazırlanan alüminyum ve anodik alümina yüzeylerin 20 kat büyütme mikroskop altındaki görüntüleri alınmış ve yüzeylerdeki değişim incelenmiştir.

Çizelge 3.2. Alüminyum ve anodik alümina yüzeylerin hazırlanma parametreleri

Sıra No	Plaka Cinsi	Anotlama döngü sayısı	Anotlama süresi (dk)	Çözelti derişimi (mM)	Plakanın çözeltide bekleme süresi (dk)
1	Alüminyum	-	-	0,5	30
2	Alüminyum	-	-	1,25	30
3	Alüminyum	-	-	1,25	10
4	Alüminyum	-	-	1,25	60
5	Anodik alümina	1	15	1,25	30
6	Anodik alümina	1	20	1,25	30
7	Anodik alümina	1	30	1,25	30
8	Anodik alümina	1	60	1,25	30
9	Anodik alümina	1	30	5	30

20 kat büyütme mikroskop görüntülerinin incelenmesinin ardından, Çizelge 3.3'de belirtilen koşullarda tek döngü anotlama yapılarak anodik alümina yüzeyler hazırlanmış ve SEM görüntüleri alınmıştır. Çizelge 3.3'deki 1 ve 5 no'lu yüzeylerin AFM ölçümleri alınmış, yüzeylerin pürüzlülüğü ve RMS değerleri belirlenmiştir. SEM görüntülerinden, Image J programı ile yüzeylerin gözenek çapı ve gözenek yoğunluğu değerleri belirlenmiştir.

Çizelge 3.3. Anodik alümina yüzeylerin hazırlanma parametreleri

Sıra No	Plaka Cinsi	Anotlama süresi (dk)	Çözelti derişimi (mM)	Plakanın çözeltide bekleme süresi (dk)
1	Anodik alümina	20	1,25	30
2	Anodik alümina	20	2,5	30
3	Anodik alümina	20	2,5	45
4	Anodik alümina	15	1,25	60
5	Anodik alümina	20	1,25	60
6	Anodik alümina	30	1,25	60
7	Anodik alümina	60	1,25	60

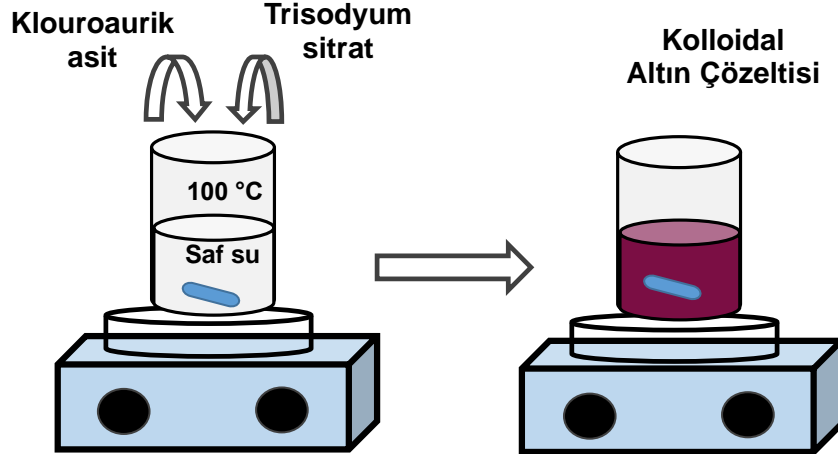
Farklı anotlama sürelerinde (15, 20, 30, 45 ve 60) dk hazırlanan anodik alümina yüzeyler, 1,25 mM H_{AuCl}₄ çözeltisinde 1 saat bekletilmiştir. Hazırlanan yüzeylerde, 100 ppm 2 µl amonyum nitratın sulu çözeltisi damlatılıp kurutulduktan sonra YGRS ölçümleri yapılmıştır. Anotlama süresindeki değişimin, YGRS sinyal şiddetine etkisi incelenmiştir. Her bir süre parametresi için, iki adet yüzey geliştirilmiş ve bu yüzeylerden 5 ölçüm sonucunda ölçülen sinyalin ortalaması alınarak sonuçlara yansıtılmıştır.

Yüzey geliştirme aşamalarında, hidrofobiklik durumu temas açısı ölçümleri ile incelenmiştir. Buna göre, saf alüminyum, 20 dk anotlanmış alüminyum ve 1,25 mM H_{AuCl}₄ çözeltisinde 1 saat bekletilerek hazırlanan anodik alümina (20 dk anotlama ile hazırlanmış) yüzeyler için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Her bir yüzey üzerinden üç paralel ölçüm yapılmış ve ortalamaları alınarak hesaplanmıştır.

3.2.4. Altın Nanopartikül Sentezi, Karakterizasyonu ve YGRS Ölçümleri

100 ml saf su, kaynayanaya kadar ısıtılmıştır. Şiddetli karıştırma altında kaynayan su içerisine 0,01 M H_{AuCl}₄ çözeltisinden 4 ml eklenmiştir. Sonrasında 10 mM

trisodyum sitrat çözeltisinden 12,5 ml ilave edilerek birinci koloidal altın çözeltisi hazırlanmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Koloidal altın çözeltisi hazırlama prosedürünün şematik gösterimi

Bu çözeltinin UV-görünür bölge absorbans ölçümü yapılmış, TEM ile görüntüsü alınarak boyutları ve şekli belirlenmiştir. Partikül boyutu, TEM görüntüsü üzerinden 50 ayrı partikülün ortalaması ve standart sapması alınarak belirlenmiştir.

Alüminyum ve anodik alümina yüzeylere birinci koloidal altın çözeltisinden 5'er μ l damlatılıp kurutularak yüzeyde altın nanopartiküller biriktirilmiştir. Altın partiküllerin yüzeylerde dağılımı mikroskop altında incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Yüzeyden, 20 mM, 2 μ l amonyum nitrat için YGRS ölçümleri alınmıştır.

Birinci koloidal altın çözeltisinden 8,5 ml alınarak santifüj tüplerine konulmuştur. 10000 rpm'de 10 dk santrifüj yapılmıştır. Sonra sıvı kısım uzaklaştırılmış ve yeniden 8,5 ml su ilave edilmiştir. Santrifüj işlemi bir defa daha tekrarlanmıştır. Sonra 5 ml deiyonize su eklenmiştir. Yıkanmış altın nanopartiküller anodik alümina yüzeye damlatılıp kurutulmuştur. Hazırlanan yüzeyde, 2 μ l, 20 mM amonyum nitrat için YGRS ölçümleri yapılmıştır. Sitrat iyonlarının Raman sinyaline etkisi YGRS ölçümleri ile incelenmiştir.

100 ml kaynayan saf su içerisine şiddetli karıştırma altında 0,01 M H₂AuCl₄ çözeltisinden 4 ml eklenmiştir. Sonrasında bir önceki sentezden farklı olarak 10 mM sitrat çözeltisinden 6 ml ilave edilerek ikinci koloidal altın çözeltisi hazırlanmıştır. Bu

çözeltinin UV absorbans spektrumu alınmış ve sitrat miktarındaki azalmanın UV absorbansa etkisi incelenmiştir. İkinci kolloidal altın çözeltisinden 5 µl alüminyum yüzeye damlatılarak kurutulmuş ve 2 µl, 20 mM amonyum nitrat için YGRS ölçümleri alınmıştır. Birinci ve ikinci kolloidal altın ile yapılan YGRS analizlerine dayanarak, sitrat miktarındaki değişimin YGRS sinyaline etkisi incelenmiştir.

3.2.5. Geliştirilen Yüzeylerde Güçlendirme Faktörü Hesaplanması

Geliştirilen yüzeylerin güçlendirme faktörünün hesaplanmasında, lazer ile etkileşen molekül sayısının esas alındığı ortalama güçlendirme faktörü hesaplaması kullanılmıştır.

$$S = 1,22 \lambda / NA \quad (3.1)$$

S : Lazer spot çapı

λ : Lazer dalgaboyu (785 nm)

NA : Nümerik açıklık değeri (Kullanılan objektif 20X için 0,40'dır.)

Yığın haldeki molekül sayısının belirlenmesinde, lazerin odak uzaklığı (h), lazerin dalga boyu (λ), lazer spot yarıçapı (r), lazerin etkilediği alan ve analitin yoğunluğu dikkate alınarak Denklem (3.2) ve (3.3)'deki hesaplar yapılmıştır. Buna göre, örnek çözelti hacminde lazer ile etkileşen molekül sayısı belirlenmiştir.

$$h = 2 r_{\text{lazer}}^2 \pi / \lambda \quad (3.2)$$

$$N_0 = A.h.\rho/m * N_{\text{Avogadro}} [50]. \quad (3.3)$$

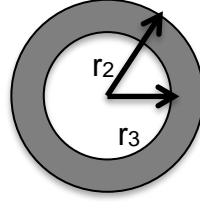
N_0 : Örnek çözelti hacminde lazer ile etkileşen molekül sayısı

h : Lazerin etkilediği yükseklik

ρ : Analit (amonyum nitrat) yoğunluğu

Yüzeye damlatılan maddenin halka şeklinde yayılarak, büyük yoğunluğunun çeperlerde biriktiği görülmüştür. Buna göre, güçlendirme faktörü hesaplamasında,

damlatılan maddenin yüzeyde kuruduktan sonra bir halka oluşturduğu dikkate alınarak, maddenin %80'inin bu halkada homojen olarak dağıldığı varsayılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Maddenin yüzeyde halka şeklinde birikimi

Buna göre, yüzeyde lazer ile etkileşen molekül sayısının belirlenmek için, Denklem (3.4) ve Denklem (3.5)'deki formüller ile hesaplamalar yapılmıştır.

$$N_{\text{yüzey}} = C_{\text{yüzey}} * V_{\text{yüzey}} * N_{\text{avogadro}} \quad (3.4)$$

$$N_{\text{YGRS}} = N_{\text{yüzey}} * [(r_{\text{lazer}})^2 / (r_3^2 - r_2^2)] * 0,80 \quad (3.5)$$

r_{lazer} : Lazer spot yarıçapı

N_{YGRS} : Yüzeğe bağlanan molekül sayısı

Deneysel olarak, analit için hacimde ölçülen Raman sinyal şiddeti (I_0) ve geliştirilen yüzeylerde ölçülen YGRS sinyal şiddeti (I_{YGRS}) değerleri kaydedilmiştir. Tüm bu değerler, Denklem (3.6)'daki formülde yerine konularak güçlendirme faktörü hesaplanmıştır.

$$EF_{\text{YGRS}} = \frac{[I_{\text{YGRS}} / N_{\text{YGRS}}]}{[I_0 / N_0]} \quad (3.6)$$

I_{YGRS} : Yüzeyde ölçülen YGRS sinyali şiddeti

I_0 : Çözelti içinde ölçülen normal Raman sinyali şiddeti

N_0 : Örnek çözelti hacminde lazer ile etkileşen molekül sayısı

N_{YGRS} : Yüzeğe bağlanan molekül sayısı

3.2.6. İçme Suyunda YGRS Yöntemi İle Nitrat Tayini

En yüksek sinyal elde edilen yüzey üzerinde, Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği laboratuvarındaki şehir şebeke suyundan alınan içme suyu örneklerine amonyum nitrat ilave edilerek, içme suyundaki farklı konsantrasyonlarda (100, 50, 25, 10, 5) ppm amonyum nitrat için YGRS analizi yapılmıştır ve kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Hesaplamalarda, her bir konsantrasyon için, aynı yüzey üzerinden 5 farklı noktadan alınan Raman spektroskopisi ölçümlerinin ortalaması kullanılmıştır. Ayrıca, aynı prosedür uygulanarak üretilen iki yüzeyden elde edilen sonuçların ortalaması alınarak hesaplamalara yansıtılmıştır. Kalibrasyon grafiği denkleminde, R^2 değeri hesaplanmıştır. Denklem (3.8) ve (3.9)'a göre en düşük tespit limiti (LOD) ve tayin alt limiti (LOQ) değerleri de hesaplanmıştır.

$$\text{LOD} = 3,3 * \text{SD} / s \quad (3.8)$$

$$\text{LOQ} = 10 * \text{SD} / s \quad (3.9)$$

SD: Standart sapma

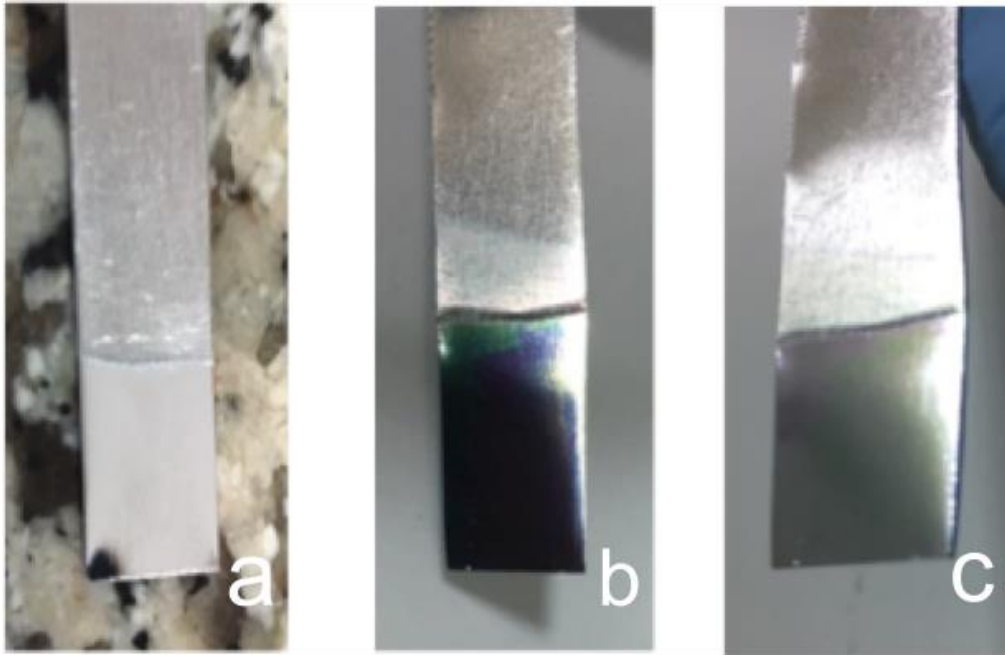
m : Kalibrasyon grafiğinin eğimi

İçme suyundaki baz nitrat değeri, iyon kromatografi cihazı ile TS-10304 standardı prosedürü uygulanarak belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Nanogözenekli Anodik Alümina Yüzeylerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve YGRS Uygulamaları

Alüminyum plakaya, sırasıyla elektropolisaj, anotlama ve aşındırma işlemleri uygulanmıştır. Bu aşamalardaki, görsel farklılıklar Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1.a'da verilen, elektropolisaj işlemi yapıldıktan sonra alüminyum yüzeyin görüntüsüdür. Yüzey parlak ve pürüzsüz bir hale dönüşmüştür. Elektropolisaj işlemi ile alüminyum yüzey aşındırılarak, yüzeyde bulunan doğal oksit tabakası uzaklaştırılmıştır. Şekil 4.1.b'deki, alüminyum yüzeye elektropolisaj yapılan ve sonrasında oksalik asit ile anotlama işlemi uygulanan yüzeyin görüntüsüdür. Şekil 4.1.c'de ise, fosforik asit ile aşındırma işleminden sonraki yüzey görüntüsü verilmiştir. Anotlama basamaklarında, yüzeylerde renk değişimi gözlenmiştir.

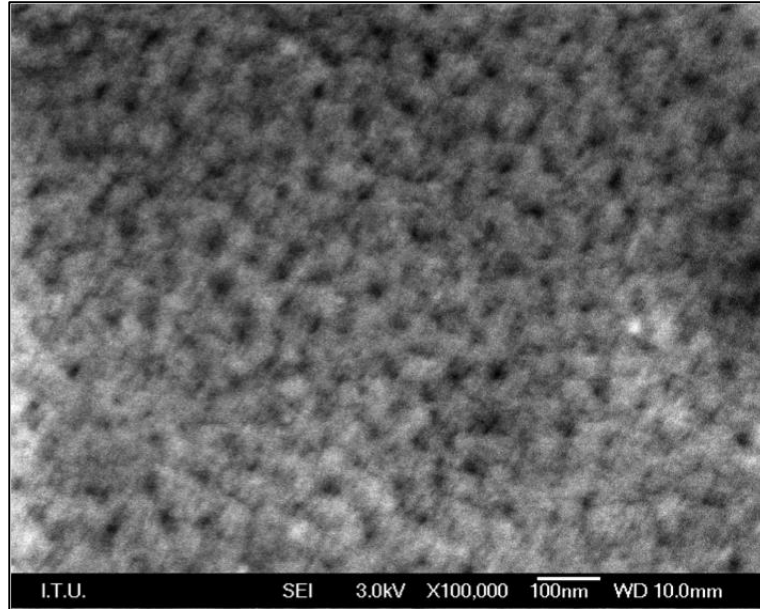


Şekil 4.1. Anotlama aşamalarında yüzeylerin fotoğrafları

a. Elektropolisaj sonrası b. Anotlama sonrası, c. Aşındırma sonrası

Metot 3.2.1 bölümünde, Çizelge 3.1’de belirtildiği şekilde, aşındırma etkisi, anotlama süresi, anotlama döngü sayısı ve voltaj değişimi gibi parametrelerin etkisi, SEM ölçümleri ile incelenmiştir.

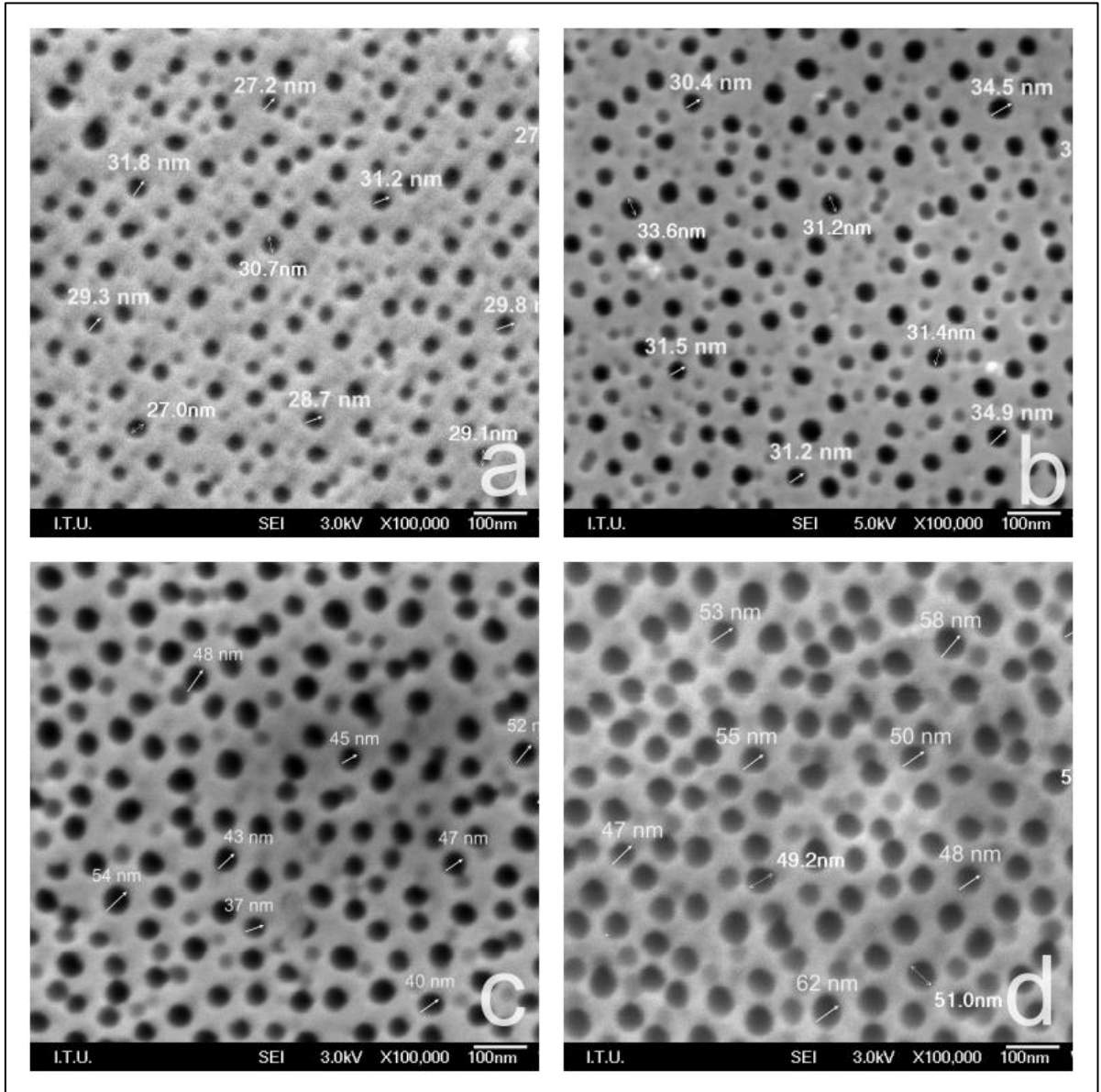
Elektropolisaj ve anotlama işlemi yapılmış, ardından aşındırma işlemi uygulanmamış yüzeyin SEM görüntüsü Şekil 4.2’de verilmiştir. Fosforik asit ile aşındırma işlemi yapılmadan, yüzeyde gözeneklerin tam olarak açılmadığı gözlenmiştir. Buna karşılık, son aşamada aşındırma işlemi yapılan diğer yüzeylerde, aşındırma işleminden sonra gözeneklerin açıldığı Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’deki SEM görüntüleri ile doğrulanmıştır.



Şekil 4.2. Anotlama yapılmış yüzeyin aşındırma işlemi öncesinde SEM görüntüsü

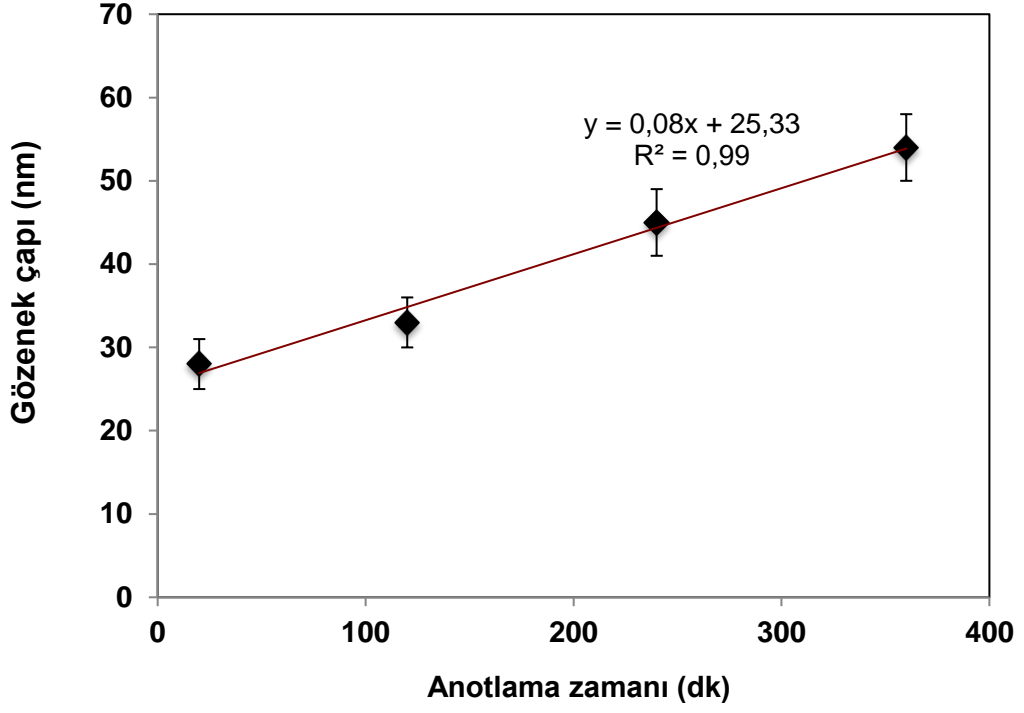
Şekil 4.3’de, elektropolisaj işleminden sonra tek anotlama yapılan ve farklı anotlama sürelerinde hazırlanan ve sonrasında aşındırma işlemi yapılan yüzeylerin SEM görüntüleri verilmiş ve anotlama süresinin gözeneklere etkisi incelenmiştir. Gözenek çapı; 20 dk anotlama yapılan yüzeyde 28 ± 3 nm, 2 saat anotlama yapılan yüzeyde 33 ± 3 nm, 4 saat anotlama yapılan yüzeyde 45 ± 4 nm, 6 saat anotlama yapılan yüzeyde 54 ± 4 nm olarak ölçülmüştür. Bu ölçümler sonuçlarına göre, anotlama süresi ile gözenek çapının ve gözenek yoğunluğunun değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de verilmiştir. Buna göre 20 dk ile 6 saat arasında gözenek çapının, anotlama süresiyle doğrusal olarak arttığı saptanmıştır. Gözenek

yoğunluğu ise anotlama süresi ile logaritmik olarak azalmaktadır. Gözenek yoğunluğu 20 dk sonunda 201 adet/ μm^2 iken 6 saat sonunda 133 adet/ μm^2 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar literatürle uyumluluk göstermektedir. Zhang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, bulduğumuz sonuçlarla uyumlu olarak, gözenek yoğunluğunun zamanın doğrusal bir fonksiyonu olduğu, anotlama başlangıcında daha fazla olduğu ve zamanla logaritmik olarak azaldığı, zamanla komşu gözeneklerin biraraya geldiği ve gözeneklerin genişlediği belirtilmektedir [132].

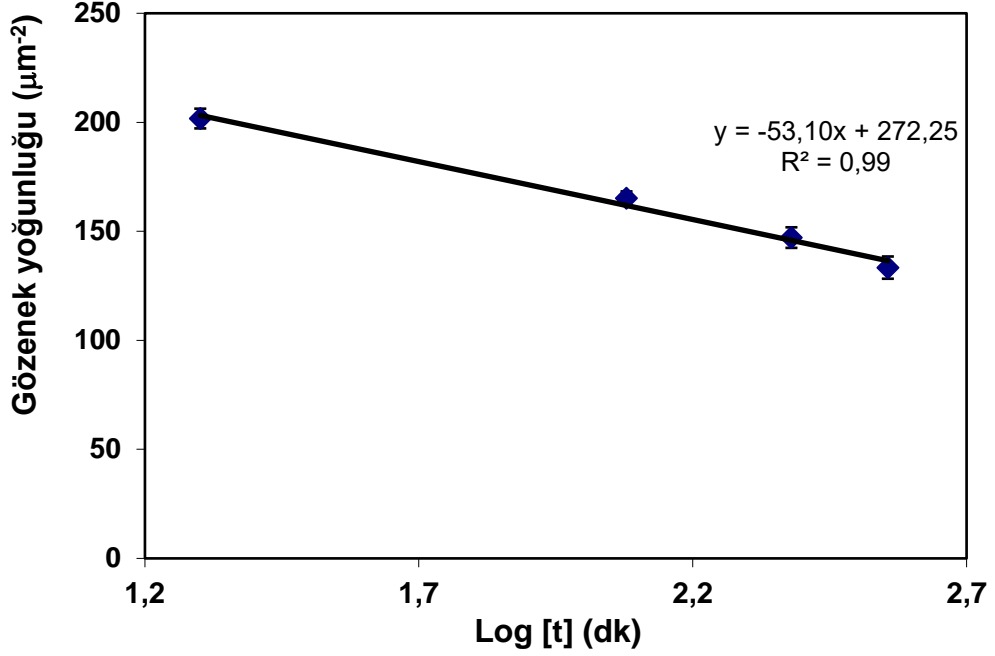


Şekil 4.3. Tek anotlama ve aşındırma yapılmış yüzeylerin SEM görüntüleri

a. 20 dk anotlama, b. 2 saat anotlama, c. 4 saat anotlama, d. 6 saat anotlama.

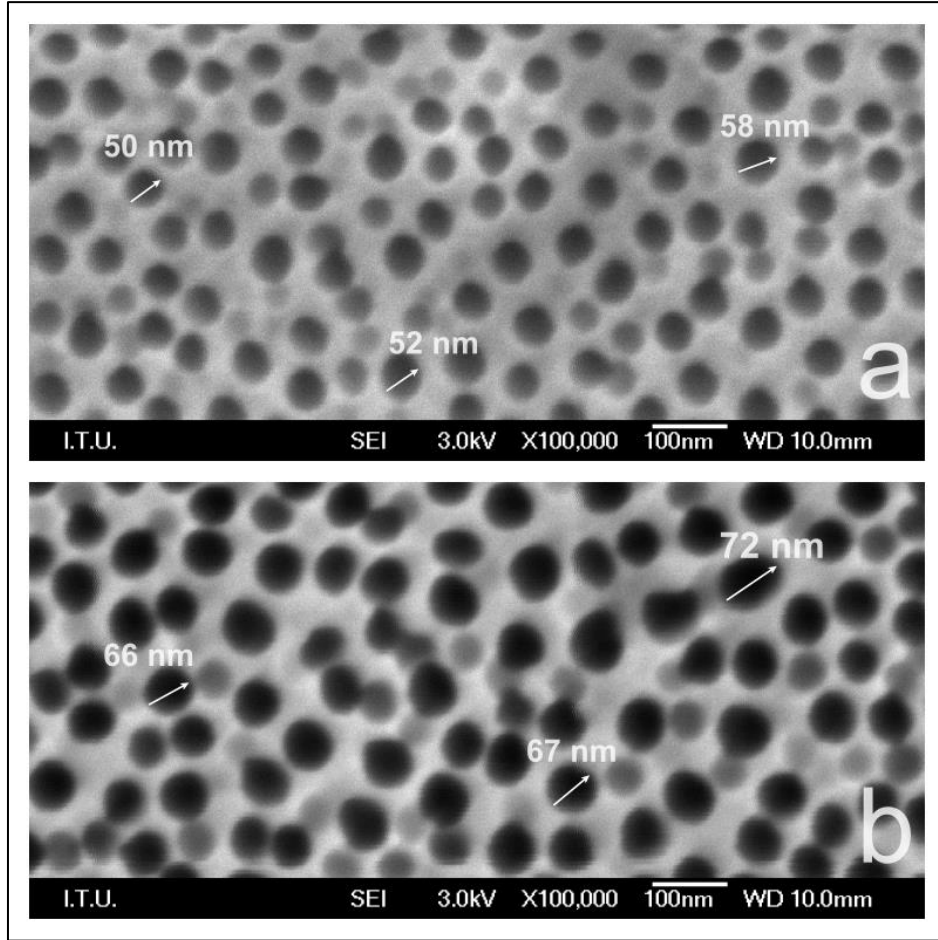


Şekil 4.4. Anotlama süresi ile gözenek çapının değişim grafiği



Şekil 4.5. Anotlama süresi ile gözenek yoğunluğunun değişim grafiği

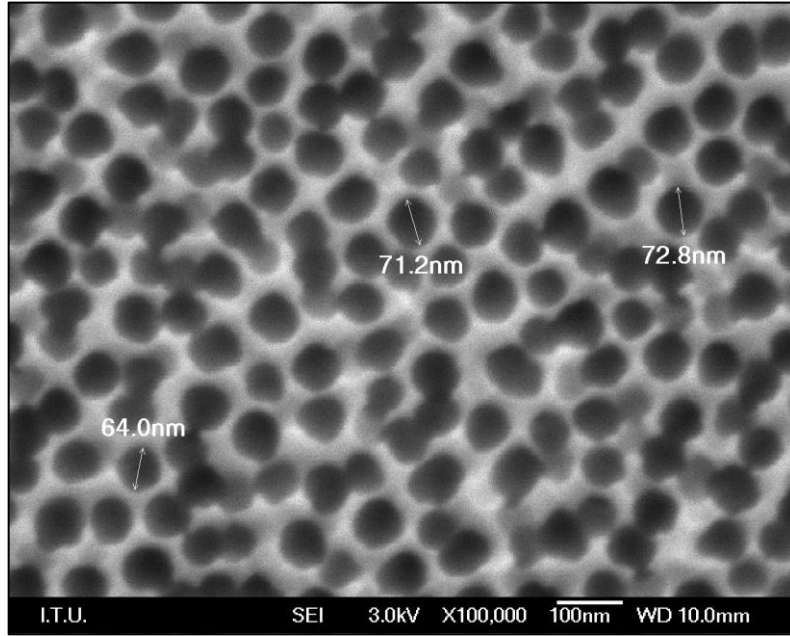
Şekil 4.6'da, tek ve iki döngü anotlama yapılarak hazırlanan yüzeyler karşılaştırılmıştır. Anotlama döngü sayısının gözenek yapısına etkisi incelenmiştir. Gözenek çapı, 6 saat süreyle tek anotlama sonunda 54 ± 4 nm, 20 dk ilk anotlama ardından 6 saat süreyle ikinci anotlama sonunda 68 ± 4 nm olarak ölçülmüştür. İkinci anotlama yapılmasıyla gözenekler genişlemiştir. Bu sonuç, anotlama döngü sayısının artmasının, gözenek çapını artırdığı şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.6. Anotlama yapılan yüzeyler

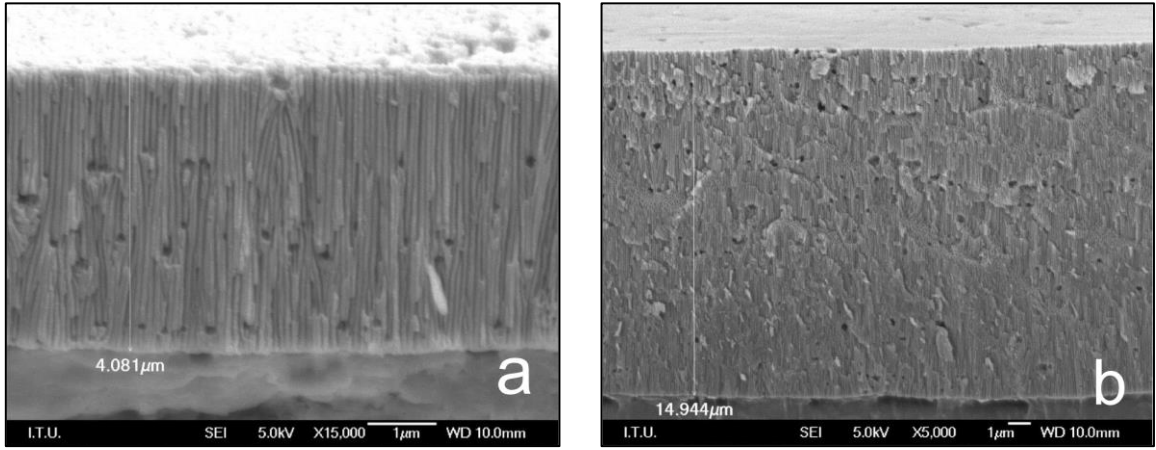
a. Tek anotlama, (6 saat) b. İki döngü anotlama (20 dk ilk anotlama, 6 saat ikinci anotlama)

Anotlama esnasında, voltaj değişiminin yüzeye etkisi de incelenmiştir. İlk 10 dk 40 V, sonraki 10 dk 50 V gerilim uygulanarak yapılan anotlama sonrasındaki yüzeyin SEM görüntüsü Şekil 4.7’de verilmiştir. Görüntü incelendiğinde, literatürle uyumlu sonuç elde edilmiştir. Belwalkar ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, daha yüksek voltajın, daha fazla akım yoğunluğu ve daha fazla hacim genişlemesi ile ilişkili olduğu, yüksek voltajda gözenek duvarlarının daha fazla genişleyerek daha büyük gözenekler oluşturduğu belirtilmektedir [133]. Benzer şekilde, yaptığımız çalışmada voltajın yükselmesi ile gözenek boyutları genişlemiştir. 40 V, 20 dk gerilim uygulanan yüzeyde, gözenek çapı 28 ± 3 nm (Şekil 4.3.a) iken, 10 dk, 40 V ve ardından 10 dk, 50 V gerilim uygulanan yüzeyde, gözenekler genişleyerek yaklaşık 70 nm boyutlara (Şekil 4.7) ulaşmıştır.



Şekil 4.7. Anotlamada voltaj değişiminin uygulandığı yüzeyin SEM görüntüsü

Anotlama süresinin, alümina (bariyer) tabaka kalınlığına etkisini görmek için iki farklı sürede anotlama yapılan yüzeylerin kesitinden SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.8'deki kesit görüntüleri incelendiğinde, alümina tabakanın kalınlığı 2 saatte yapılan anotlama ile $4\pm 1 \mu\text{m}$ iken, 6 saatte $14\pm 2 \mu\text{m}$ ölçülmüştür. Bu sonuç, anotlama süresinin artmasının alümina tabakanın kalınlığını arttırdığı şeklinde açıklanabilir. Anotlama süresinin bariyer kalınlığına etkisinin incelendiği bir çalışmada, denklemi $y=0,36+2,22x$ (x: anotlama süresi, y: bariyer kalınlığı) olan grafik elde edilmiştir [63]. Buna göre deneysel olarak elde ettiğimiz ve Şekil 4.8'de SEM görüntüleri ile belirlenen kalınlık değerleri, bu denklem ile büyük ölçüde uyumluluk göstermektedir.

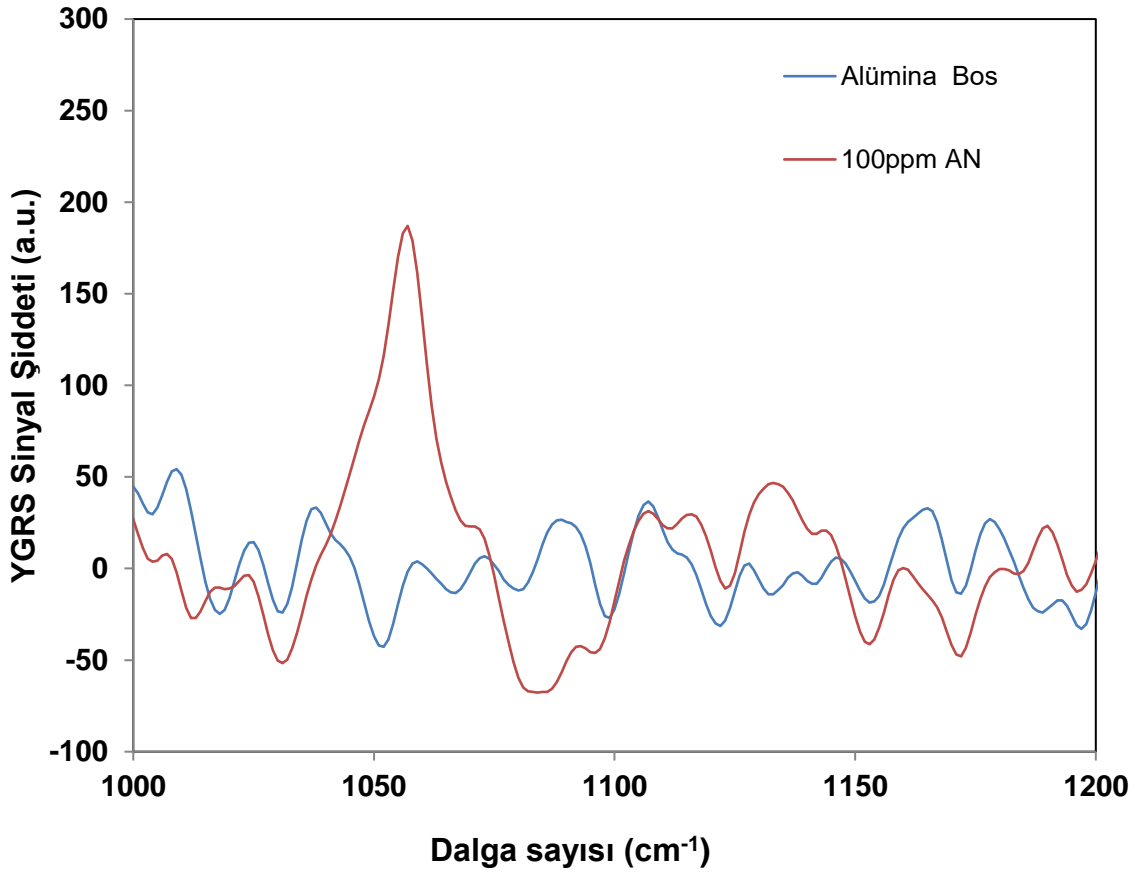


Şekil 4.8. Anotlama yapılmış yüzeylerin kesit görüntüleri

a. 2 saat anotlama b. 6 saat anotlama.

Yukarıda verilen SEM görüntülerinin analizi ile, voltaj ve süre gibi anotlama parametrelerinin yüzeydeki gözenek çapını, gözenekler arası mesafeyi, birim alandaki gözenekliliği ve alümina tabakanın kalınlığını etkilediği belirtilen [63, 133] çalışmalarla paralel sonuçlar elde edilmiştir. Bu parametreler değiştirilerek, alüminyum yüzeyler farklılaştırılabilir. Anotlama işleminde yapılan deneyler ve ölçümler sonrasında elde edilen deneyim, YGRS yüzeyi geliştirme çalışmalarında kullanılmıştır.

Elektropolisaj uygulanmış, 20 dk anotlama ve aşındırma yapılmış yüzeyde, 100 ppm 2 µl AN için yapılan YGRS ölçümü sonunda elde edilen grafik Şekil 4.9'da verilmiştir. Geliştirilen anotlanmış yüzeyden 100 ppm AN için, NO₃ simetrik gerilmesi, 1056 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Yüzeye damlatılan maddenin, gözenek derinliklerine çekilerek yüzeyde lazer ile etkileşiminin azaldığı düşünülmektedir. Bu nedenle, anotlanmış alüminyumun, düşük konsantrasyonlarda madde tayininde, YGRS çalışmaları için doğrudan kullanmaya uygun olmadığı değerlendirilmiştir.

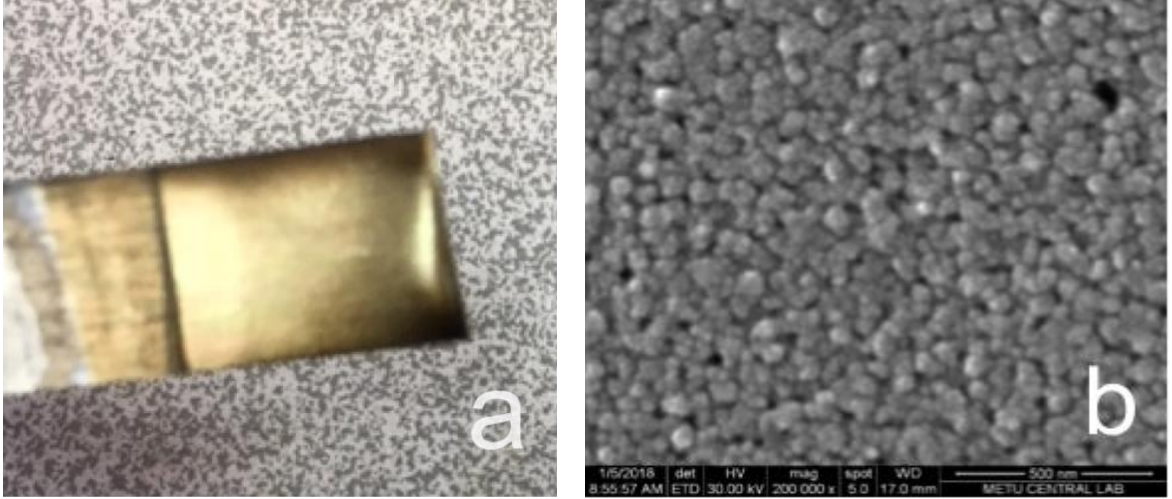


Şekil 4.9. Alümina yüzeyde, 100 ppm 2 µl amonyum nitrat için YGRS grafiği

Sonraki çalışmalarda, anotlanmış alüminyum, taban malzemesi olarak kullanılmış ve üretilen yüzeyler üzerinde, ıslak kimya metotları kullanılarak, metal nanopartikül biriktirme çalışmaları yapılmıştır.

4.2. Akımsız Kaplama Yöntemi İle Anodik Alümina Yüzeyde Gümüş ve Altın Nanoyapıların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve YGRS Ölçümleri

Metot 3.2.3 maddesinde belirtilen prosedüre göre, Sn^{+2} (SnCl_2) iyonları anodik alüminanın hidroksil grupları ile kompleks oluşturarak yüzeye bağlanmış ve sonrasında Ag^+ (AgNO_3) iyonları ile yer değiştirmiştir. Sn^{+2} iyonları Sn^{+4} 'e yükseltgenirken, Ag^+ iyonları indirgenerek yüzeye gümüş biriktirilmiştir. Bu yüzeyin gerçek görüntüsü ve SEM görüntüsü Şekil 4.10'da, elementel analizini gösteren EDX sonuçları Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Çizelge 4.1 incelendiğinde, yüzeyde gümüş biriktiği, SEM görüntüsüne göre yüzeye gümüşün yığın (film) halinde adsorplandığı görülmektedir. Geliştirilen yüzey, oldukça hidrofilik davranış göstermiş ve damla yüzeye yayılmıştır.



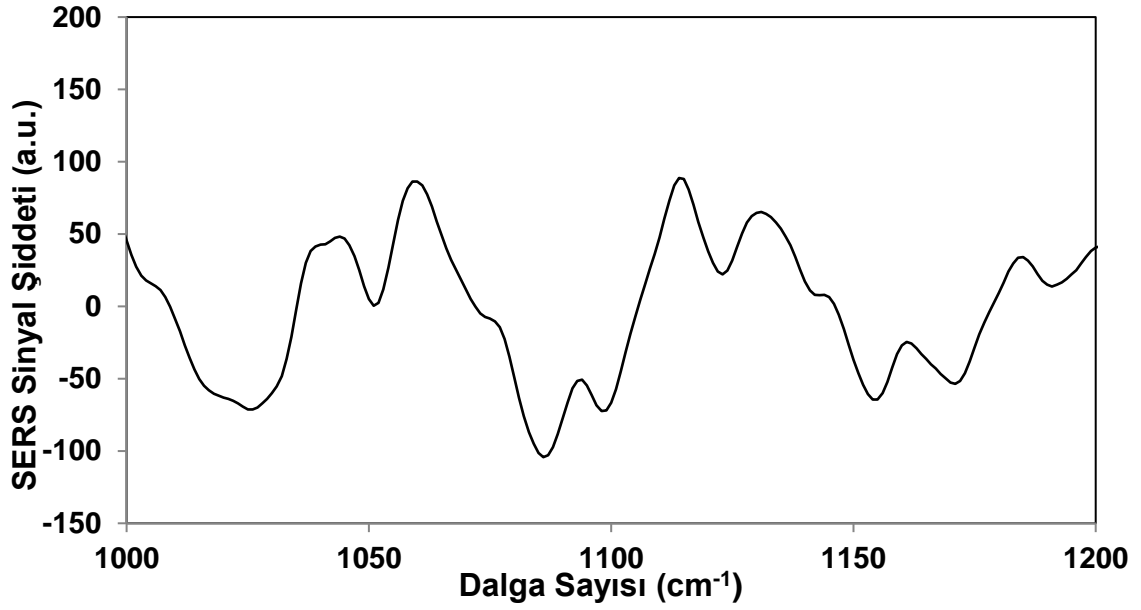
Şekil 4.10. Gümüş biriktirilen anodik alümina yüzeyin görüntüleri

a. Gerçek görüntüsü, b. 200.000 kat büyütme SEM görüntüsü

Çizelge 4.1. Gümüş biriktirilen anodik alümina yüzeyin EDX sonuçları.

Element	Ağırlıkça %
O	14,06
Al	81,79
Ag	4,15
Toplam	100,00

Bu yüzey üzerinde, 100 ppm amonyum nitrat için YGRS ölçümü grafiği Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Sinyal artışı gözlenememiştir. Gümüş ile yapılan YGRS çalışmasında, yüzeyde metalin kümeler halinde biriktirildiğinde ya da pürüzlendirildiğinde sinyal artışının gözlemlendiği belirtilmektedir [5]. Şekil 4.11'de görüntüsü verilen gümüş kaplı yüzeyde sinyal artışının oluşmamasının yüzeyin pürüzlü olmamasına bağlı olabileceği değerlendirilmiştir.



Şekil 4.11. Gümüş film yüzeyde 100 ppm AN için YGRS grafiği

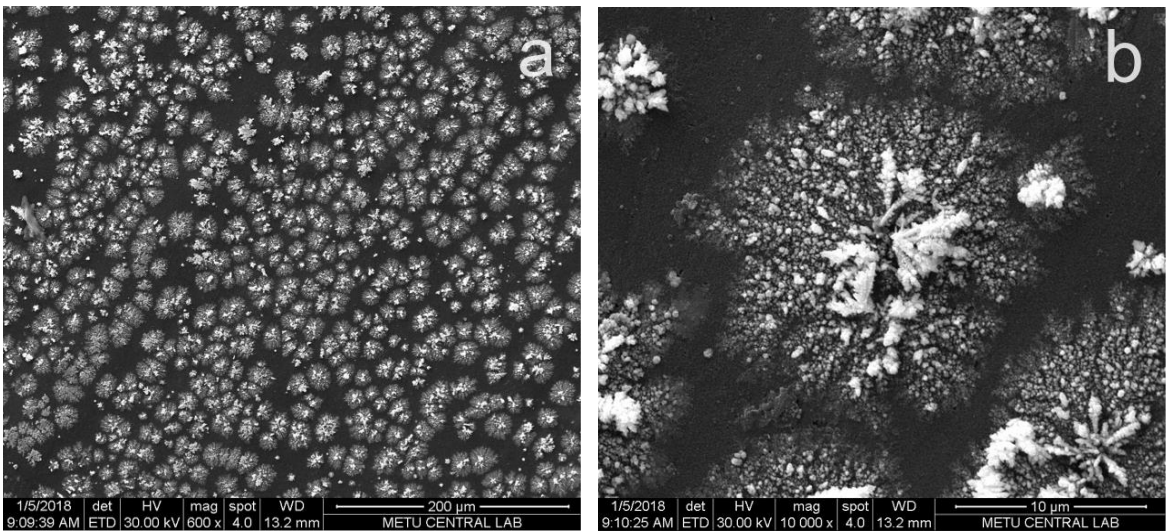
Sinyal artışı gözlenemeyen gümüşlü yüzey, sonrasında 1,25 mM H₂AuCl₄ çözeltisinde 30 dk bekletilmiştir. Elde edilen yüzeyin fotoğrafı Şekil 4.12'de, SEM görüntüleri Şekil 4.13'de, EDX analizi sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bu işlemde sonra, yüzey kırmızı-şarap rengine dönüşmüştür (Şekil 4.10). Çizelge 4.2'deki EDX sonuçlarına göre, yüzey üzerinde altın, gümüş ve kalay kompozisyonunda metal yapılar oluştuğu anlaşılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde, öbekler halinde, çiçeğe benzer yapılar oluştuğu görülmektedir. Yüzeydeki çiçeksi öbeklerin ortalama büyüklüğü, 15±2 µm kadardır (Şekil 4.13). Yüzey üzerine 100 ppm 2 µl amonyum nitrat çözeltisi damlatılmış ve kurutulmuştur. NO₃ simetrik gerilmesi 1066 cm⁻¹'de 1525 şiddetinde sinyal vermiştir (Şekil 4.14). Sinyal artışının yüzeydeki altınların kümelenmesinden ve pürüzlülüğün artırılmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.



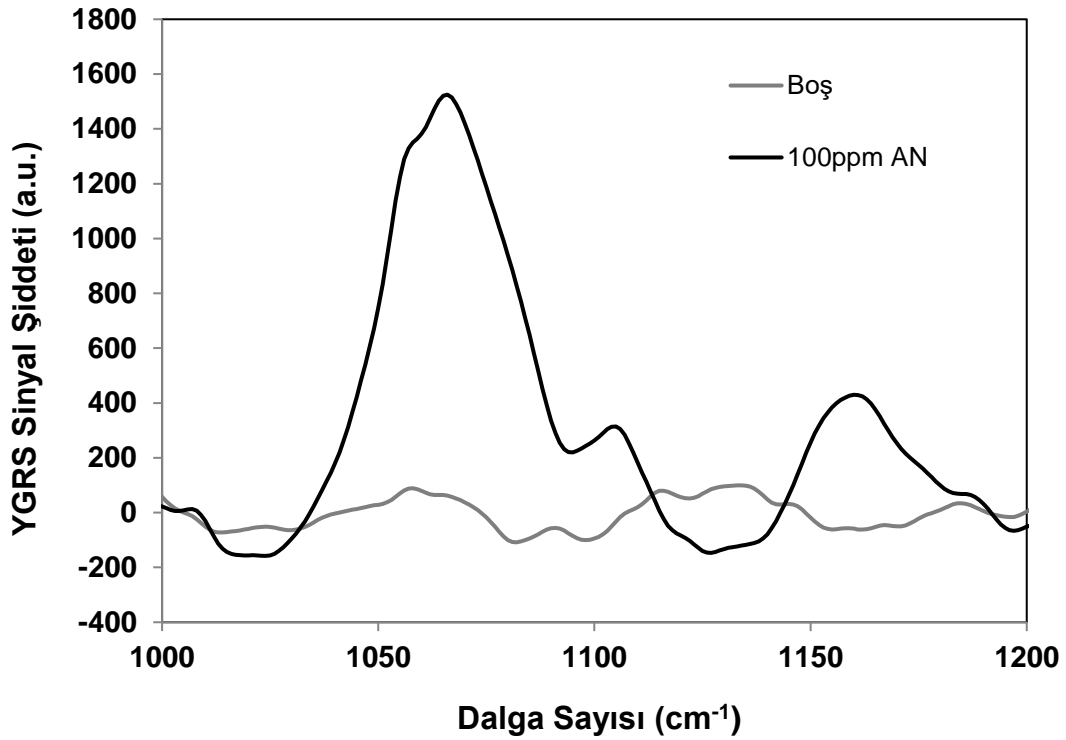
Şekil 4.12. Akımsız kaplama metodu ile altın biriktirilen yüzeyin fotoğrafı.

Çizelge 4.2. Kalay-gümüş-altın biriktirilen anodik alümina yüzeyin EDX sonuçları.

Element	Ağırlıkça %
O	11,22
Al	46,16
Ag	10,77
Sn	20,15
Au	11,69
Toplam	100,00



Şekil 4.13. Akımsız kaplama metodu ile kalay-gümüş-altın biriktirilen yüzeyin SEM görüntüsü a. 600 kat büyütme b. 10.000 kat büyütme



Şekil 4.14. Kalay-gümüş-altın biriktirilen yüzeyde, 100 ppm, 2 µl AN için elde edilen YGRS grafiği

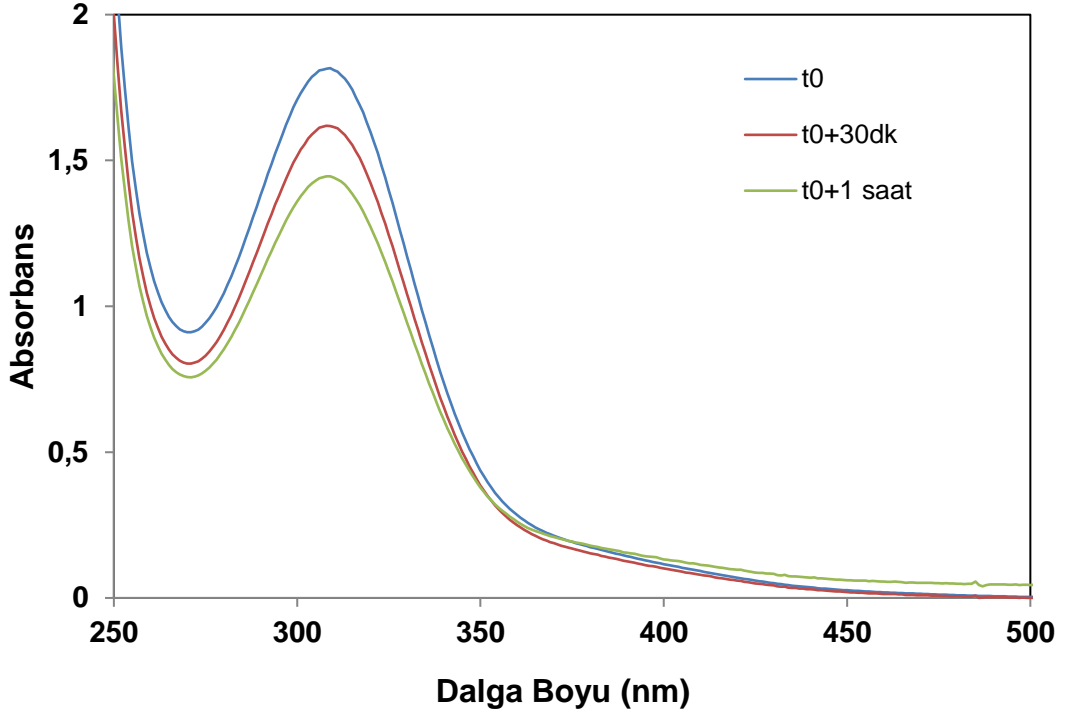
Bu bölümde yapılan deneylerde, HAuCl_4 çözeltisinin farklı bir mekanizmayla yüzeye biriktiği gözlenmiştir. Bir önceki gümüş biriktirilen uygulamada, herhangi bir indirgeyici olmadan, standart indirgenme potansiyel farkına bağlı olarak kalayla gümüş yer değiştirmiştir. Yüzeyde biriken gümüş miktarının, yüzeye adsorplanan kalay miktarı ile sınırlandığı değerlendirilmektedir. Oysa HAuCl_4 çözeltisi yüzey ile muamele edildiğinde, standart indirgenme potansiyel farkının yanında farklı bir mekanizmanın işlediği gözlenmiştir. Kloroaurik asit (HAuCl_4) çözeltisi ile gözlenen değişimi irdelemek ve mekanizmayı anlayabilmek için konu müteakip çalışmada detaylı olarak ele alınmıştır.

4.3. Kloroaurik Asit (HAuCl_4) Çözeltisi İle Yüzeylerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve YGRS Uygulamaları

Alüminyum ve anotlanmış alüminyum yüzeyler, HAuCl_4 çözeltisinde bekletilerek yüzeyler hazırlanmıştır. Yüzeylerdeki değişim; UV-görünür bölge absorbans ölçümleri, 20 kat büyütme mikroskop, SEM, AFM analizleri ve temas açısı ölçümleri ile incelenmiştir. Yüzeylerin, anotlama süresi, HAuCl_4 çözeltisindeki bekletme süreleri ve çözeltinin konsantrasyonu değiştirilerek yüzeydeki etkileri belirlenmiştir.

4.3.1. UV-Görünür Bölge Absorbans Ölçümleri

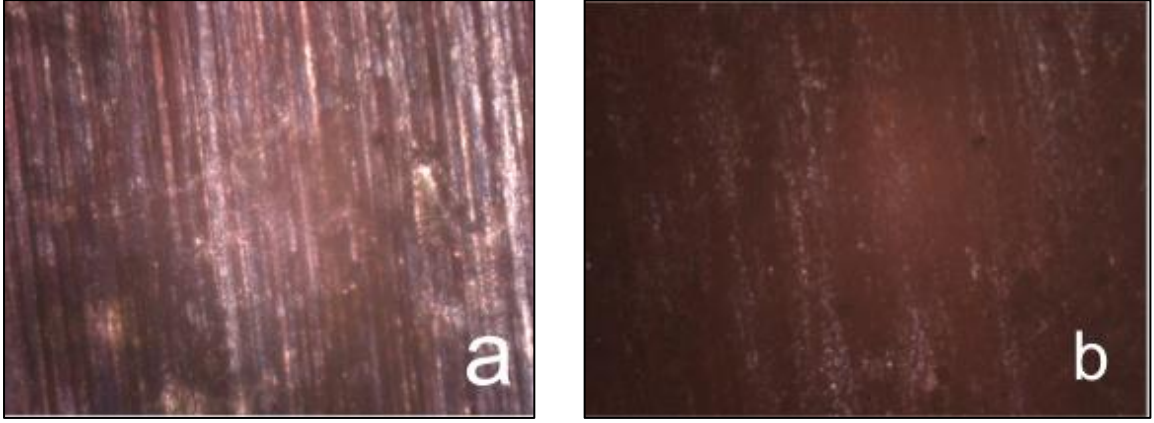
Yüzeylerde altın biriktiğini doğrulamak için; HAuCl_4 çözeltisinin başlangıç anındaki absorbansı, çözelti içinde anodik alümina plakanın 30 dk ve 1 saat sürelerde bekletildikten sonraki çözeltinin absorbansı ölçülmüş ve elde edilen UV-görünür bölge absorbans grafikleri Şekil 4.15'de verilmiştir. Şekil 4.15'deki grafik incelendiğinde; maksimum absorbans 308 nm dalgaboyunda gözlenmiştir. t_0 anında 1,8 olan maksimum absorbans değeri, plaka çözelti içinde 30 dk bekletildikten sonra 1,6'ya, ilave 30 dk daha bekletildikten sonra ise 1,4'e düşmüştür. Bu durum, çözelti içindeki madde miktarının zamanla azaldığını göstermektedir. Azalan maddenin, çözelti içinde bekletilen anodik alümina yüzey üzerinde biriktiği görülmüştür. Li ve arkadaşları tarafından, agresif iyonların varlığında alüminyum yüzey ile yapılan benzer bir çalışmada, alüminyum yüzeyindeki değişim ve metal birikmesi çukur korozyon mekanizması ile açıklanmaktadır. Çukur korozyon mekanizması ile alüminyum aktif hale getirilmiş, ıslak kimyasal metot kullanılarak çeşitli metal yapılar ve alaşımlar geliştirilmiştir. Çukur korozyonunun (pitting corrosion) etkili olduğu belirtilen çalışmada, negatif yüklü flor, klor, brom anyonları alüminyum yüzeyine adsorplanarak korozyonu hızlandırdığı, metalik alüminyumun düşük standart indirgeme potansiyeli nedeniyle indirgeyici olarak davranış gösterdiği belirtilmiştir. Alüminyum yüzeyin üzerindeki yoğun oksit filmin, alüminyumun aktifleştirmek için bir engel olmamakla birlikte ortamda flor, klor ve brom anyonlarının olmasının önemli bir husus olduğu vurgulanmıştır. Ortamdaki klor iyonlarının, alüminyum folyo üzerindeki yoğun oksit film bariyerinin üstesinden geldiği ve paladyum iyonlarının karıştırma, mekanik kuvvet, pH, sıcaklık gibi herhangi bir yardım veya atmosfer gibi özel koşul gerektirmeden indirgeyici gösterildiği gösterilmiştir [25]. Bir diğer çalışmada, farklı iyonların etkisini gözlemlemek için Al folyo CuCl_2 , CuBr_2 , CuF_2 , CuNO_3 , CuSO_4 çözeltilerinde bekletilmiştir. Klor, flor, brom iyonları bulunan çözeltiler, alüminyumun korozyonunu artırırken, sülfat ve nitrat bulunan çözeltilerde bu durum gözlenmemiştir [25]. Literatürdeki bu yorumlara dayanılarak, yaptığımız çalışmada, Cl^- iyonları varlığında çukur korozyon mekanizmasının etkili olduğu ve alüminyumun indirgeyici olarak davranarak altını yüzeye indirgeyici düşünülmektedir.



Şekil 4.15. HAuCl₄ (1,25 mM) çözeltisinin, başlangıç anında ve plakaların 30 dk ve 1 saat süreyle çözeltide bekletildikten sonraki UV absorbans grafiği.

4.3.2. Yüzeylerin 20 kat Büyütmeli Mikroskop Görüntüleri

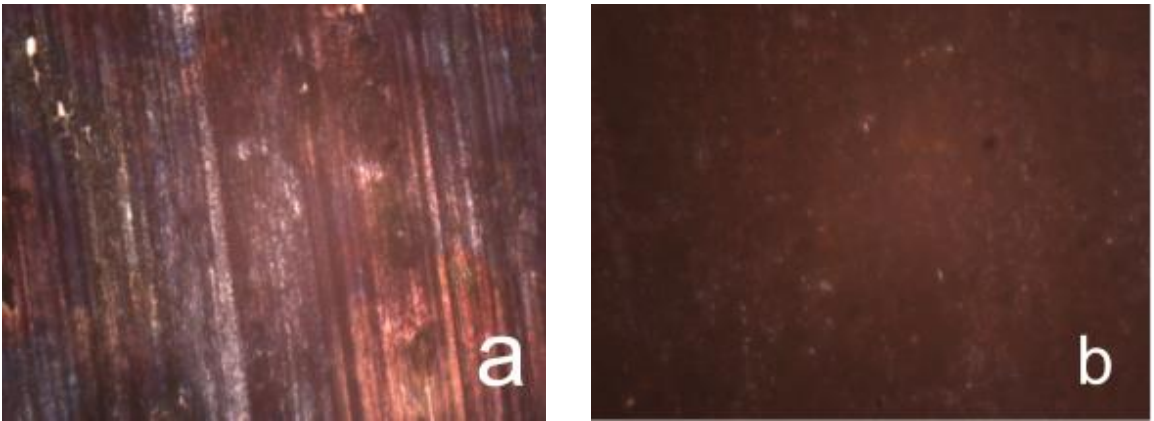
Yüzeylerdeki değişimi incelemek için Çizelge 3.2'de belirtilen parametreler ile hazırlanan yüzeylerin, 20 kat büyütmeli mikroskop ile görüntüsü alınmıştır. Çözelti konsantrasyondaki değişimi görmek için, alüminyum yüzeyler, HAuCl₄ çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda 30 dk bekletildikten sonra mikroskop görüntüleri alınmış ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Buna göre, alüminyum yüzeyde yığın halinde birikim gözlenmiştir. Çözelti konsantrasyonunun artışı, yüzeydeki madde miktarını artırmaktadır.



Şekil 4.16. Farklı H_2AuCl_4 konsantrasyonlarda bekletilen alüminyum yüzeylerin 20 kat büyütme mikroskop görüntüleri

a. 0,5 mM H_2AuCl_4 , b. 1,25 mM H_2AuCl_4 .

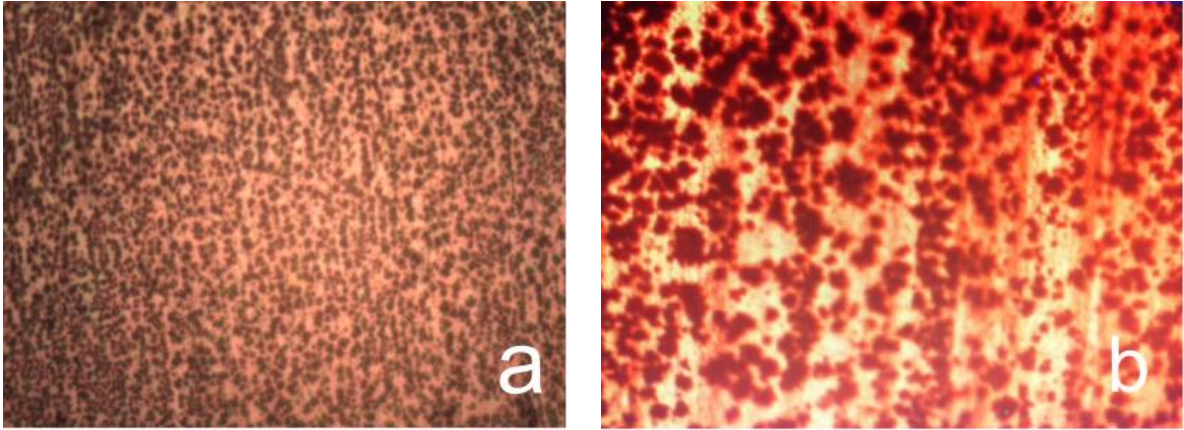
Plakaların çözelti içinde bekletme süresine göre değişimlerini gözlemlemek için, H_2AuCl_4 çözelti konsantrasyonu (1,25 mM) sabit tutularak, alüminyum yüzeyler sırasıyla 10 dk ve 1 saat süreyle çözelti içinde bekletilmiş ve sonrasında alınan mikroskop görüntüleri Şekil 4.17'de verilmiştir. Bun göre, bekletme süresi yüzeyde biriken madde miktarını etkilemektedir. Süre artıkça, yüzeyde biriken madde miktarı artmış ve 1 saat bekletme süresinde, yüzey tamamen kaplanmıştır.



Şekil 4.17. Farklı sürelerde 1,25 mM H_2AuCl_4 çözeltisinde bekletilen alüminyum yüzeyin 20 kat büyütme mikroskop görüntüleri

a. 10 dk, b. 1 saat.

0,3 M oksalik asit çözeltisinde, 2°C'de 20 dk süreyle tek anotlama ile hazırlanan yüzeylerde, H_{AuCl}₄ çözeltisinin konsantrasyon etkisi incelenmiştir. Anodik alümina yüzeylerin, farklı konsantrasyonlarda H_{AuCl}₄ çözeltisinde 30 dk bekletildikten sonra alınan 20 kat büyütme mikroskop görüntüleri Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Buna göre, işlenmemiş alüminyum yüzeyden farklı olarak, anotlama ile hazırlanmış yüzeylerde noktasal ve birbirini tekrar eden yapılar gözlenmiştir. Çözeltinin konsantrasyonu, yüzeydeki madde birikimini etkilemektedir. 1,25 mM konsantrasyonda bekletilen yüzeyde, birim alanda daha çok aktif nokta (altın agregat) olduğu ve daha homojen olarak yüzeyde birikim olduğu gözlenmiştir. Buna karşılık, çözelti konsantrasyonunun artışı (5 mM) ile, yüzeyde daha az aktif noktanın olduğu ve homojen bir dağılım olmadığı görülmüştür.

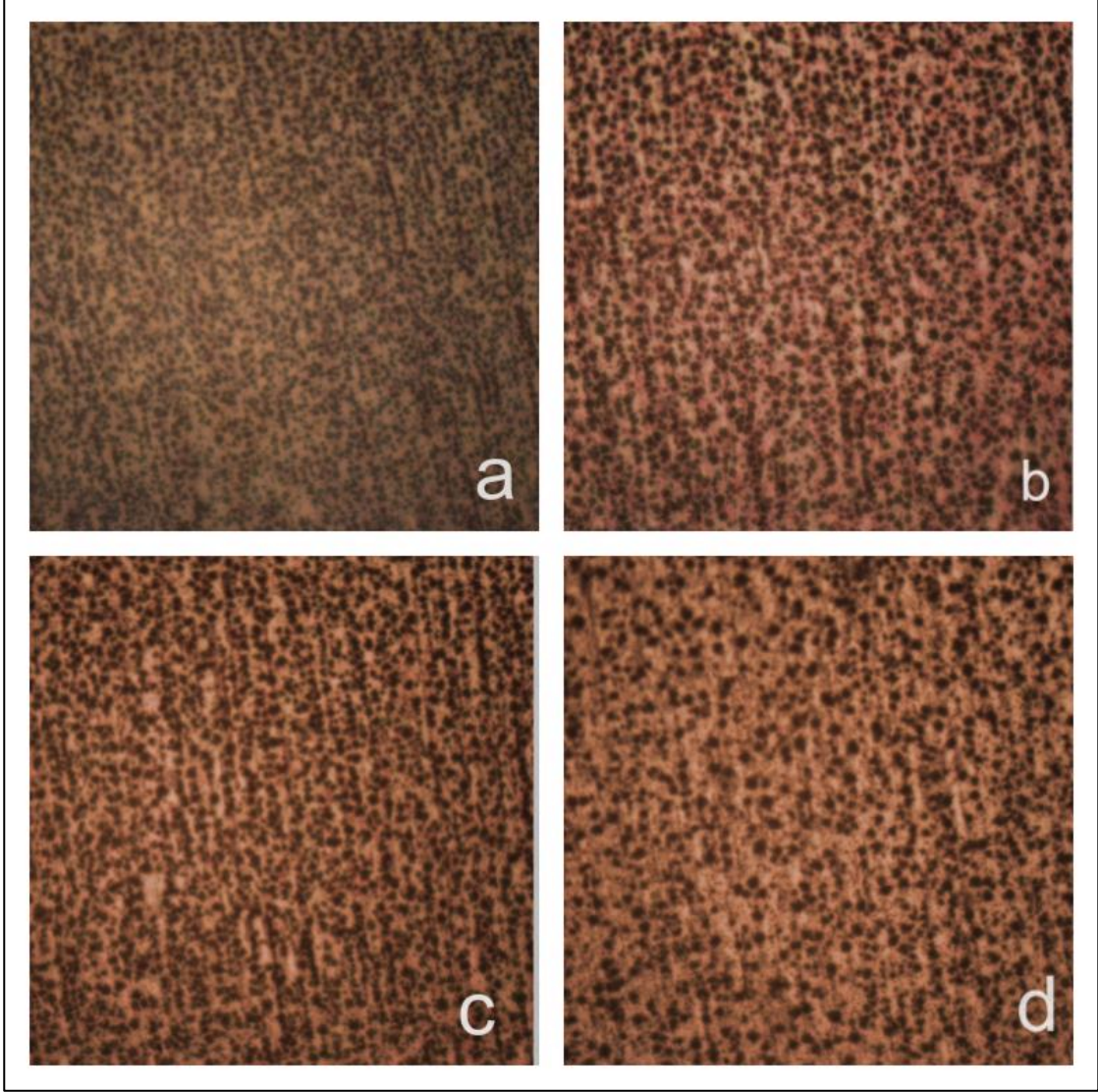


Şekil 4.18. Farklı H_{AuCl}₄ konsantrasyonunda 30 dk bekletilen anodik alümina yüzeyin 20 kat büyütme mikroskop görüntüleri

a. 1,25 mM, b. 5 mM.

Farklı anotlama sürelerinde (15 dk, 20 dk, 30 dk, 1 saat) hazırlanan yüzeylerin 1,25 mM H_{AuCl}₄ çözeltisinde bekletildikten sonra 20 kat büyütme mikroskop ile alınan görüntüleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Bu görüntüler ile, anotlama süresindeki değişimin yüzeye etkisi gözlemlenmiştir. Anotlama süresi arttıkça, gözenek çapının arttığı Şekil 4.3'de, tabaka kalınlığının arttığı Şekil 4.8'deki SEM fotoğraflarında gözlemlenmiştir. Şekil 4.19'daki mikroskop görüntüleri SEM görüntüleri ile yorumlandığında, tabaka kalınlığındaki ya da gözenek çapındaki değişimin, yüzeydeki madde birikimini etkilediği düşünülmüştür. Yüzeylerde altın agregatların

noktasal şekilde ve tekrar eden yapıda olduğu görülmektedir. Bu yüzeyleri daha ayrıntılı incelemek için, SEM görüntüleri de incelenmiştir.



Şekil 4.19. Farklı anotlama süreleri ile hazırlanan yüzeylerin 1,25 mM HAuCl₄ çözeltisinde 30 dk bekletildikten sonraki mikroskop görüntüleri

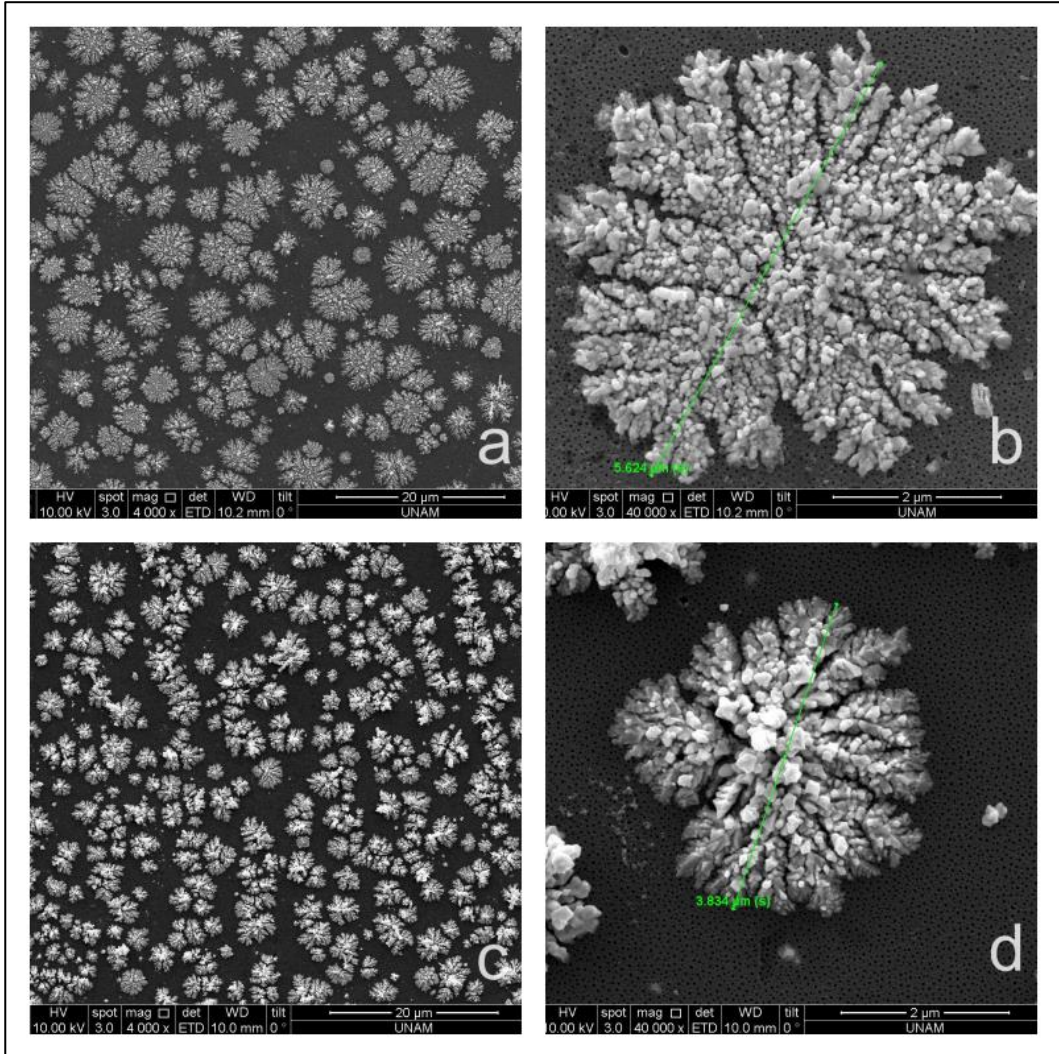
a. 15 dk anotlama, b. 20 dk anotlama, c. 30 dk anotlama, d. 1 saat anotlama.

4.3.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi

Çizelge 3.3'deki prosedürlere göre hazırlanan yüzeylerin, SEM görüntüleri Şekil 4.20- 4.23'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, altın nanopartiküllerin yüzeyde kar tanesine benzer şekilli yapılar oluşturduğu görülmektedir. Bu yapılar, mikron boyutlarında ve tüm yüzeyde tekrar eden seriler oluşturmaktadır. Anotlama

süresi, HAuCl_4 çözeltisindeki bekleme süresi ve çözeltinin konsantrasyonu gibi parametreler yüzeyde altın birikimini etkilemektedir.

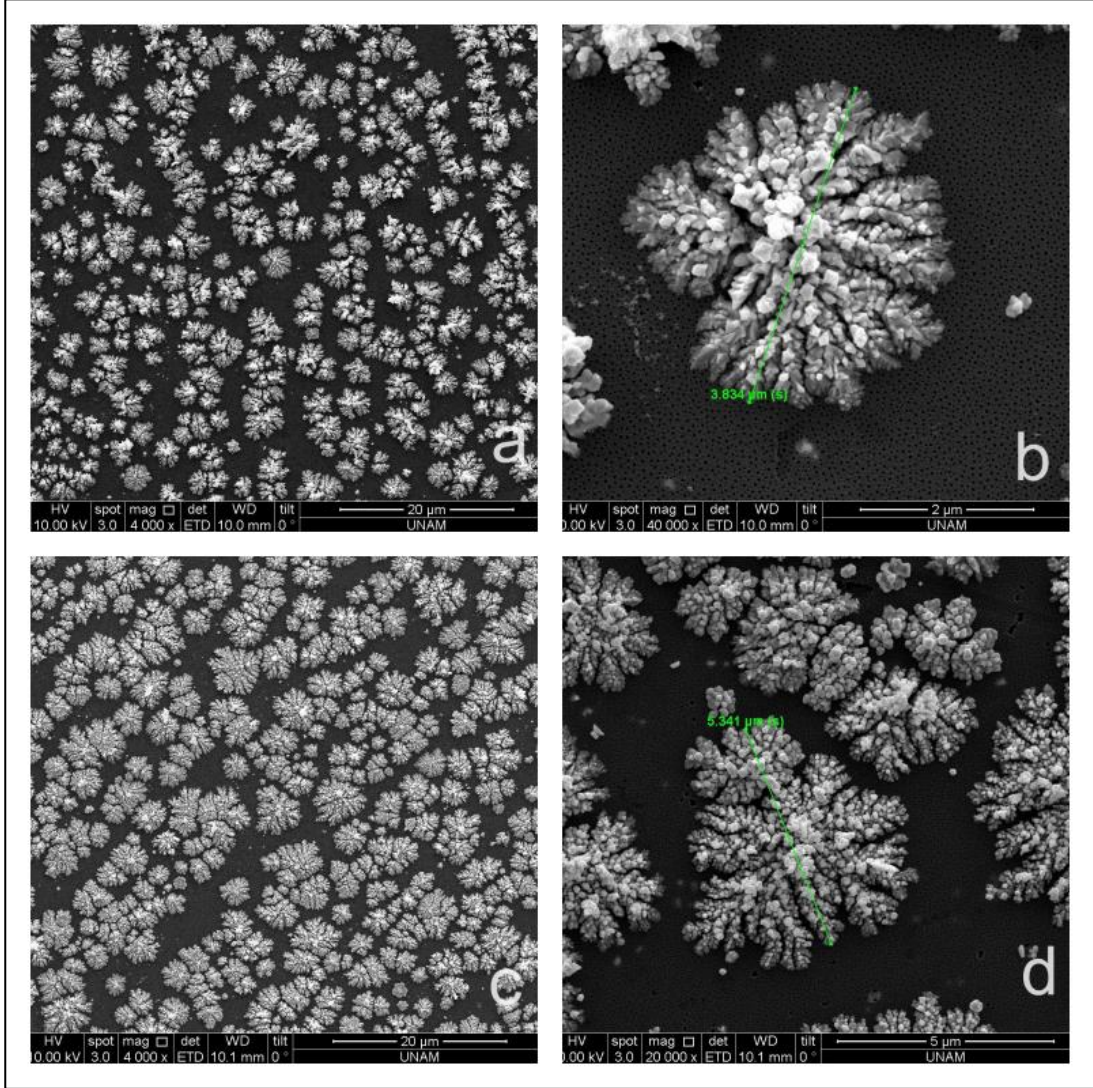
Şekil 4.20'deki SEM fotoğraflarına göre, anotlama süresi (20 dk) ve HAuCl_4 çözeltisinde bekleme süresi (30 dk) aynı olan yüzeyler için, HAuCl_4 çözeltisinin konsantrasyon değişiminin, yüzeydeki agregatların boyutlarını değiştirdiği görülmektedir. 1,25 mM HAuCl_4 çözeltisinde hazırlanan yüzeyde, 2,5 mM çözeltide hazırlanan yüzeye göre daha büyük altın yapılar oluşmuştur. Altın öbekleri daha yakından incelemek için daha büyük ölçekte görüntülenen altın agregatların, nano boyutlu altın partiküllerden oluşan mikrometre boyutunda yapılar olduğu görülmüştür.



Şekil 4.20. Anotlanmış yüzeylerin farklı konsantrasyonlarda HAuCl_4 çözeltisinde (30 dk) bekleldikten sonraki SEM görüntüleri

a. ve b. 1,25 mM, c. ve d. 2,5 mM.

Şekil 4.21’de, anotlama süresi (20 dk) ve HAuCl_4 konsantrasyonu (2,5 mM) aynı olan, çözeltide bekletme süresi farklı olan iki yüzeyin farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri verilmiştir. 30 dk bekletilen yüzeyde, 45 dk bekletilen yüzeye göre daha fazla boş alan olduğu, 45 dk bekletilen yüzeyde altın öbeklerin boyutlarının büyüdüğü ve yüzeydeki boş alanın azaldığı görülmektedir.

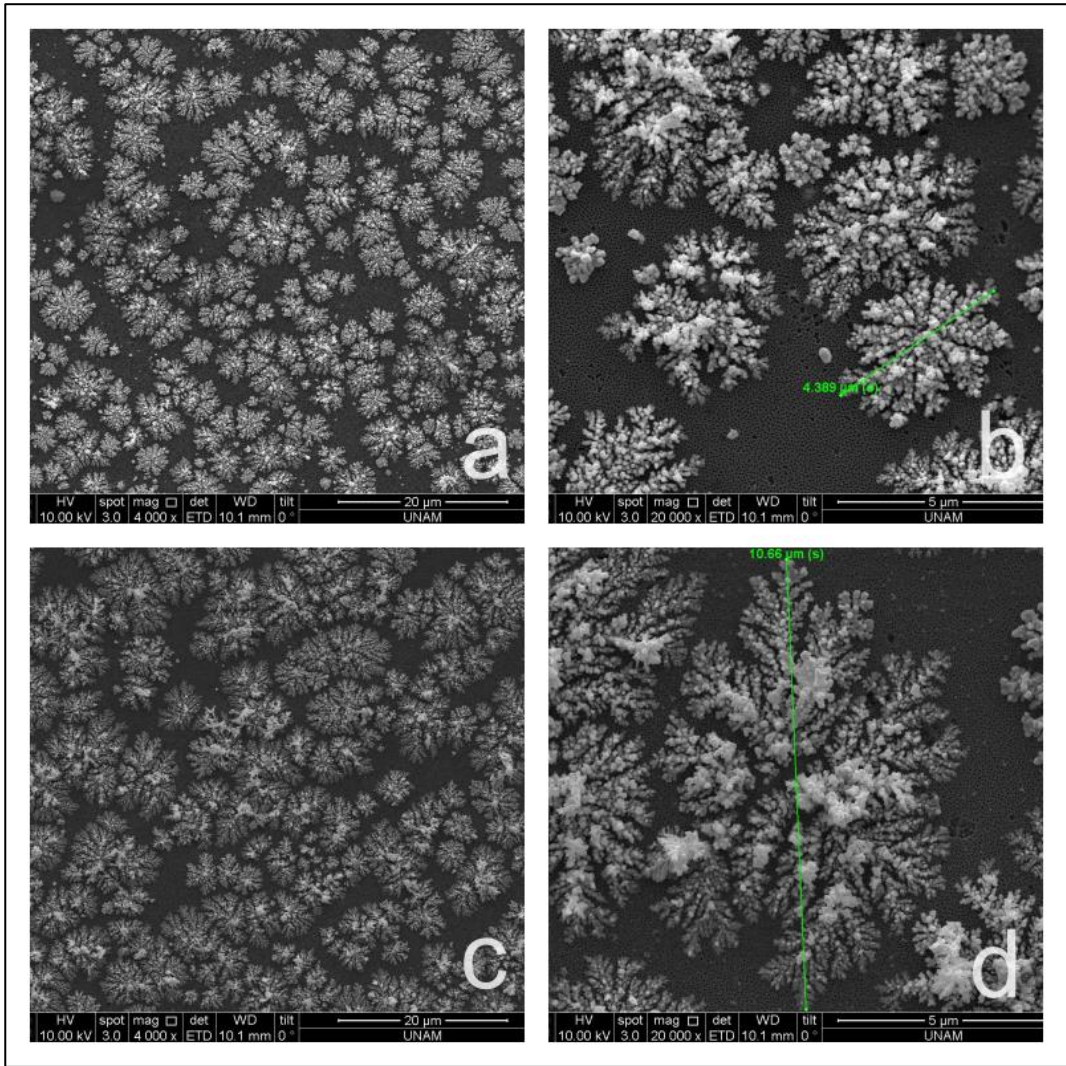


Şekil 4.21. Anotlanmış yüzeylerin, 2,5 mM HAuCl_4 çözeltisinde farklı sürelerde bekletildikten sonraki SEM görüntüleri

a. ve b. 30 dk, c. ve d. 45 dk

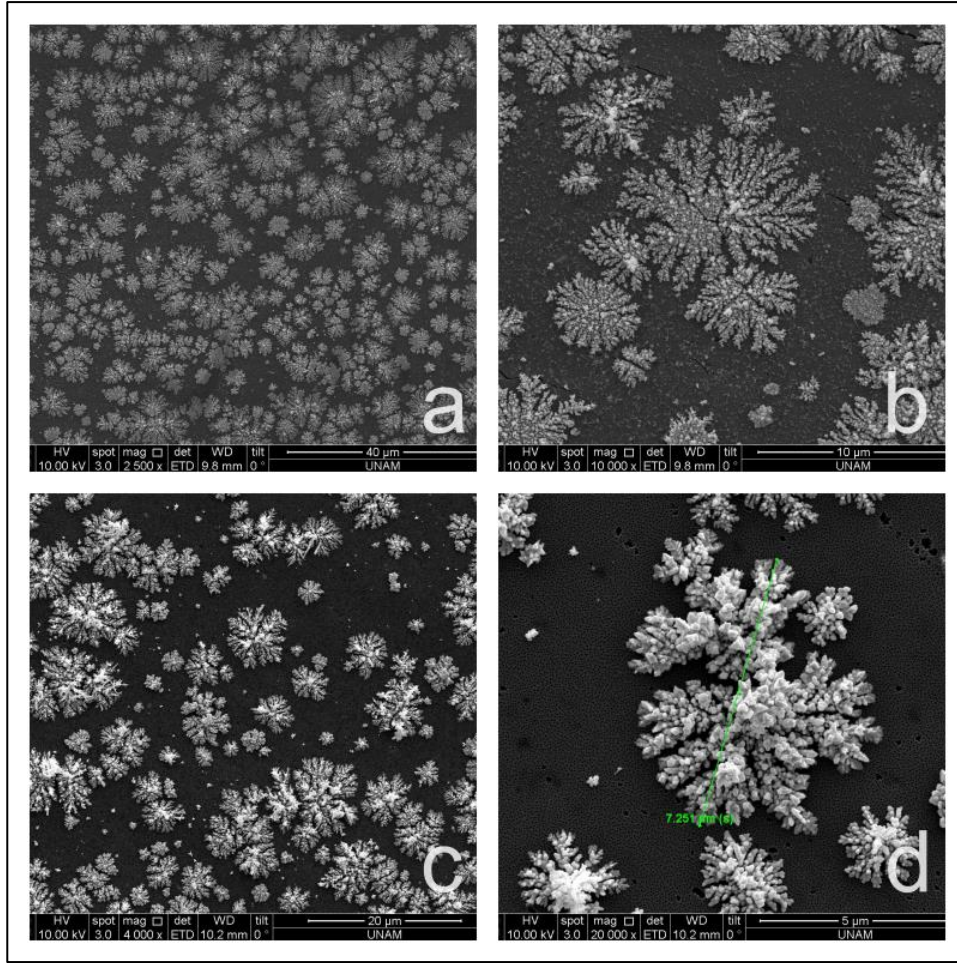
Şekil 4.22 ve 4.23’de, HAuCl_4 konsantrasyonu (1,25 mM) ve çözeltide bekletme süresi (1 saat) aynı olan, anotlama süresi farklı olan numunelerin SEM görüntüleri

verilmiştir. Anotlama süresindeki değişimin yüzeydeki etkisi incelenmiştir. Her bir SEM görüntüsü üzerinden 5 ayrı alan belirlenerek, bu birim alanlardaki partiküllerin kapladığı alan yüzdesi hesaplanmıştır. Bu hesaplamalardan elde edilen veriler ile Şekil 4.24'deki grafik oluşturulmuştur. Anotlama süresindeki değişimin, yüzeydeki partiküllerin yayılımını etkilediği belirlenmiştir. Partiküllü alan yüzdesinin en fazla olduğu yüzey, 20 dk anotlama koşullarında hazırlanmıştır. 20 dk anotlamadan sonra, anotlama süresi arttıkça, partiküllü alanın azalma eğiliminde olduğu saptanmıştır.



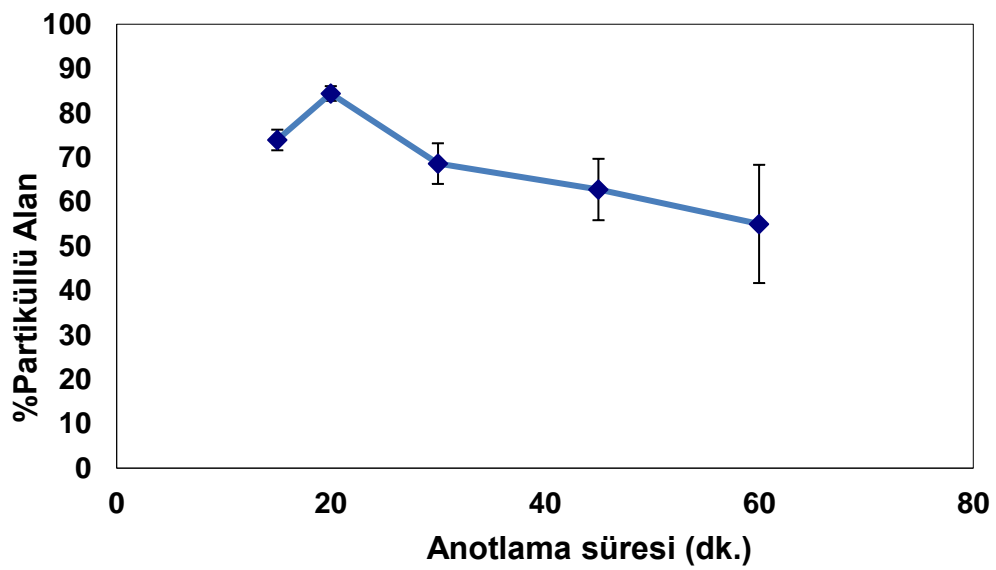
Şekil 4.22. Farklı sürelerde anotlanmış yüzeylerin, 1,25 mM H₂O₂ çözeltisinde 1 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri

a. ve b. 15 dk anotlama, c. ve d. 20 dk anotlama.



Şekil 4.23. Farklı sürelerde anotlanmış yüzeylerin, 1,25 mM HAuCl₄ çözeltisinde 1 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri

a. ve b. 30 dk anotlama, c. ve d. 1 saat anotlama.

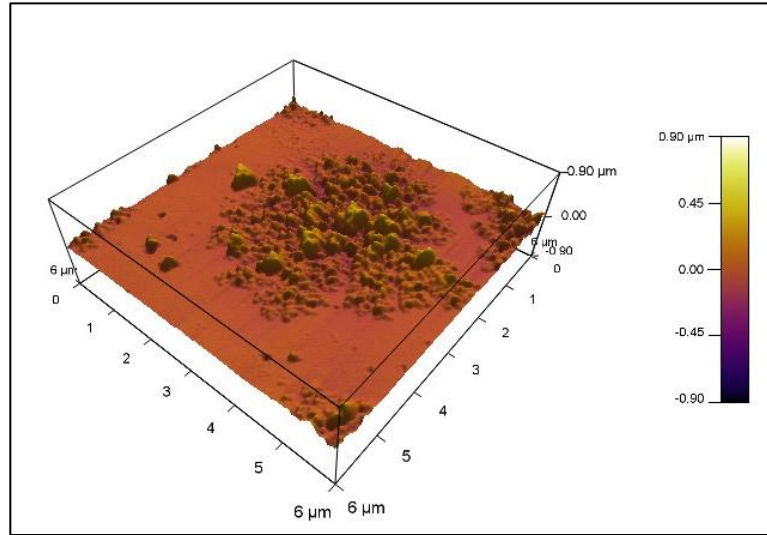
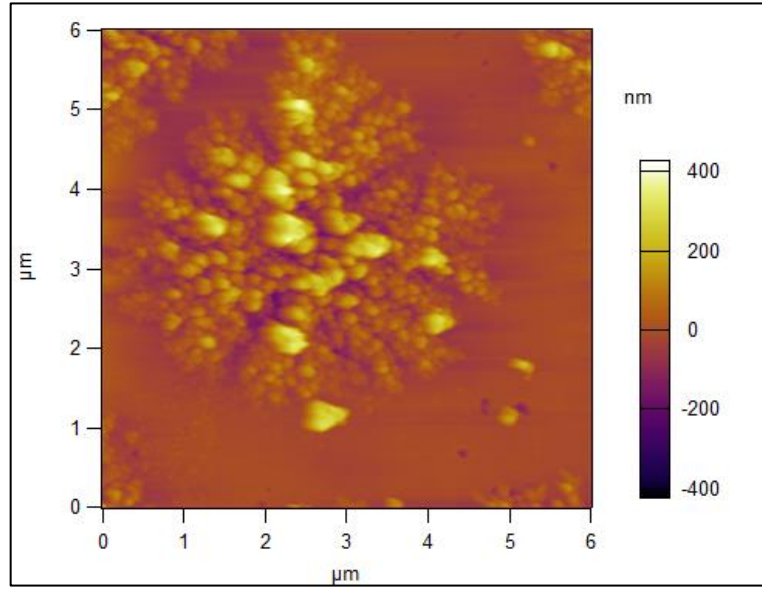


Şekil 4.24. Anotlama süresi ile partikül alanındaki değişimin grafiği

Çalışmamızda kullanılan kloraurik asit çözeltisindeki klor iyonlarının, alüminyum ve alümina yüzeylere nüfuz ederek alüminyumu aktifleştirdiği düşünülmektedir. Klor iyonlarının, anodik alüminanın gözenekleri nedeniyle anotlanmış yüzeyde, bölgesel olarak ve derinlemesine etkili olduğu söylenebilir. Altın, en yüksek indirgenme potansiyeline sahip metaldir. Hem klor iyonlarının korozyonu (metal aşınmasını) hızlandıran etkisi, hem de alüminyum ile altın arasındaki standart indirgenme potansiyeli farkına bağlı olarak, anodik alümina yüzeyde altın partiküller biriktirilmiştir. Bu durum, mikroskop görüntüleri, UV grafiği, SEM ve AFM fotoğrafları ile doğrulanmaktadır. Klor iyonları bulunan ortamda, anotlanmış alüminyum yüzeyde, dentritik (kar tanesine benzer) yapılı altınlar oluşturulduğu SEM analizlerinde görüntülenmiştir. Benzer şekilde, literatürde alüminyum folyo üzerinde flor iyonları bulunan ortamda, dendritik (ağaçsı) gümüşler oluşturmuştur [78]. Bir diğer çalışmada, alüminyum yüzey, flor iyonları bulunan ortamda, altın çözeltisi içerisinde bekletilerek, dentritik (mısır koçanı) yapısında altın partiküllerin yüzeyde biriktiği gözlenmiştir [87]. Buna göre, bir agresif iyon (Cl^-) varlığında, alüminyum yüzeylerde, daha soy bir metal biriktirebildiği literatürle uyumlu olarak doğrulanmıştır. Yaptığımız çalışmada farklı olarak, anotlanmış alüminyum yüzey taban malzemesi olarak kullanılmış ve yüzeyde oluşturulan metal partiküller, tekrar eden öbekler halinde konumlanmıştır. Klor, flor gibi iyonların varlığında, alüminyum yüzeyinde çukur korozyon mekanizmasının olduğu Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da vurgulanmıştır. Bu mekanizma kullanılarak yüzeyde paladyum partikülleri biriktirilmiştir [25]. Metal ve alaşımların oluşumu için, yeni bir strateji olarak tanımlanan bu mekanizmanın, yaptığımız çalışmada etkili olduğu anlaşılmıştır.

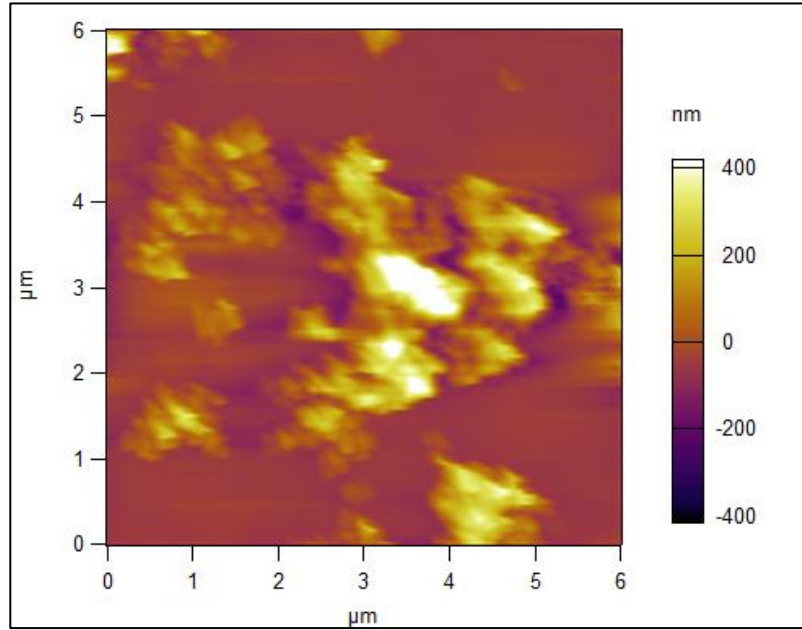
4.3.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi

20 dk anotlama yapılarak hazırlanan ve sonrasında 1,25 mM $HAuCl_4$ çözeltisinde 30 dk bekletilen yüzeyin AFM görüntüleri Şekil 4.25'de verilmiştir. SEM analizlerinde, yüzeyde μm boyutlarında tekrar eden kar tanesine benzer yapılar görülmüştür. Bu yapılar altın nanopartiküllerden oluşmaktadır. Şekil 4.25'de, yüzeyin (6x6) μm^2 lik alanının iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri gösterilmiştir. AFM analizinden, pürüzlülük verileri elde edilmiştir. Altın yapıların maksimum yüksekliği 388 nm, yüksekliklerin RMS değeri 62 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.25. (20) dk anotlama sonrasında 30 dk HAuCl_4 çözeltisinde bekletilen numunenin $(6 \times 6) \mu\text{m}^2$ lik alandaki iki ve üç boyut AFM görüntüleri

20 dk anotlama yapılarak hazırlanan ve sonrasında 1,25 mM HAuCl_4 çözeltisinde 1 saat bekletilen yüzeyin iki boyutlu AFM görüntüleri Şekil 4.26'da verilmiştir. AFM analizinden, pürüzlülük verileri elde edilmiştir. Altın yapıların maksimum yüksekliği 593 nm, yüksekliklerin RMS değeri 106 nm olarak ölçülmüştür. 20 anotlama süresinde hazırlanan numunelerin, HAuCl_4 çözeltisinde bekletme süresi artıça, ortalama yükseklik artmaktadır. 30 dk bekletilen yüzeyde, RMS değeri 62 nm iken, 1 saat bekletme sonunda 106 nm olarak ölçülmüştür.



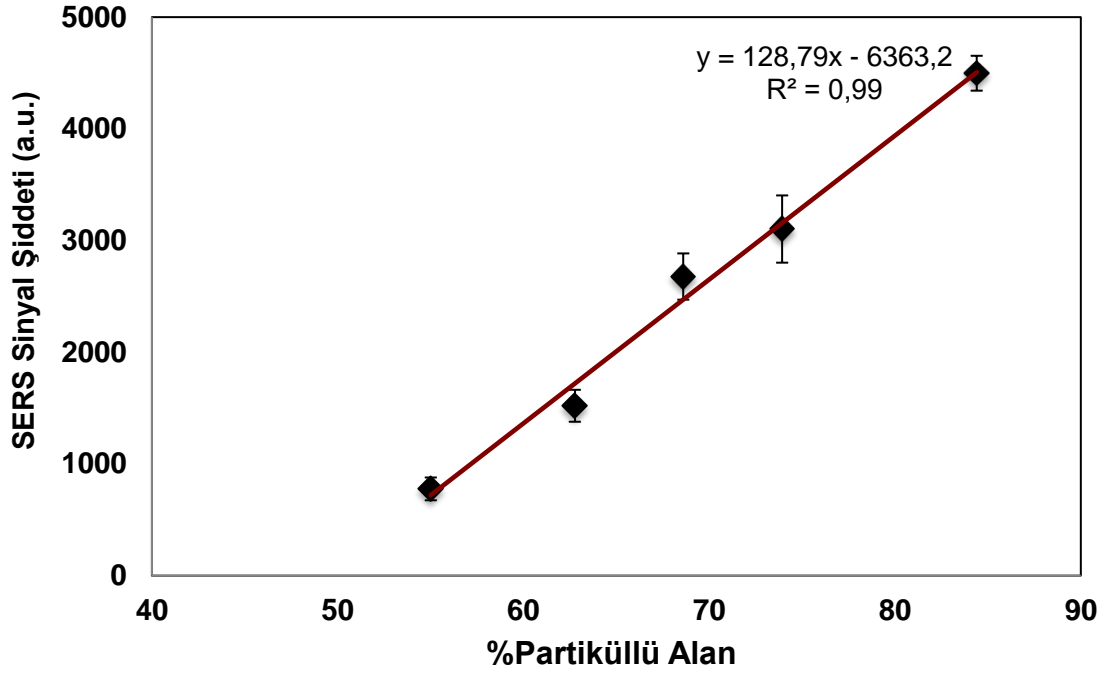
Şekil 4.26. (20) dk anotlama, 1 saat çözeltide H_{AuCl₄} çözeltisinde bekletildikten sonra numunenin (6x6) μm² lik alandaki iki boyutlu AFM görüntüsü

AFM analizinden elde edilen sonuçlara göre, geliştirilen yüzeyin nanometre ölçeğinde pürüzlülüğe sahip bir yüzey olduğu belirlenmiştir. Literatürde, yüzeyin pürüzlü olmasının, YGRS sinyal şiddetinin artmasında etkili bir parametre olduğu belirtilmektedir [5]. YGRS yöntemi ile antibiyotik tespiti için, geliştirilen ince gümüş film ile kaplanmış anotlanmış alüminyum yüzeyin, RMS değeri 64 nm olarak bulunmuş ve Raman sinyal güçlendirmesi 2×10^4 olarak hesaplanmıştır [73]. Buna karşılık, Şekil 4.10'daki görüntülere ve Şekil 4.11'deki YGRS ölçüm sonuçlarına göre, yeterince pürüzlü olmayan ve hidrofilik davranış gösteren film şeklinde gümüş partiküller ile kaplanmış yüzeye adsorplanan molekül için YGRS sinyal güçlenmesi gözlenmemiştir. Bu sonuçlar, yüzeydeki pürüzlülüğün YGRS sinyal güçlenmesinde etkili olduğu şeklinde açıklanabilir.

4.3.5. Kloroaurik Asit (H_{AuCl₄}) Çözeltisi İle Hazırlanan Yüzeylerde YGRS Analizleri

Farklı anotlama sürelerinde (15 dk, 20 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk), H_{AuCl₄} konsantrasyonu (1,25 mM) ve çözeltide bekletme süresi (1 saat) sabit tutularak geliştirilen yüzeylerde, 100 ppm amonyum nitrat için YGRS analizi yapılmıştır. Anotlama süresine bağlı olarak yüzeydeki partiküllü alanının değiştiği SEM analizi

ile belirlenmiştir (Şekil 4.24). Buna göre, anodik film kalınlığının veya gözenek çapının, yüzeyde biriken partiküllerin yayılımında etkili olduğu görülmüştür. Şekil 4.27’de verilen grafikte, partiküllü alan yüzdesi ile NO₃’ün 1048 cm⁻¹deki simetrik (ν-nitro) gerilmesinden kaynaklı spesifik bandında gözlenen Raman sinyal şiddeti doğrusal olarak değişim göstermiştir. En yüksek YGRS sinyal şiddeti, 20 dk anotlama ile hazırlanan ve %84 ± 2 partiküllü alana sahip yüzeyden elde edilmiştir. Bu yüzey, geliştirilen diğer yüzeyler arasında en az boşluk bulunan yüzeydir. Yüzeyde, Raman spektroskopisi için aktif noktaların (altın partiküllerden oluşan kümelerin) fazla olması, daha fazla molekülün (analitin) etkileşime girmesi anlamına geldiği belirtilmiştir [21]. Buna bağlı olarak Raman sinyal şiddetinin, partiküllü alan ile ilişkili olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 4.27. Farklı anotlama sürelerinde geliştirilen yüzeylerde, 100 ppm amonyum nitrat için YGRS sinyal şiddetine göre değişim grafiği

YGRS ölçüm sonuçları, AFM ve SEM analizlerinden elde edilen görüntüler ile birlikte değerlendirilmiştir. Buna göre, yüzeylerde, öbeklenmiş halde ve belli aralıklarla birbirini tekrar eden altın agregatlar gözlenmiştir. Şekil 4.20 - 4.23'deki SEM görüntülerine göre, altın agregatların yapısı incelendiğinde; bu agregatların, nanometre boyutlarında altın partiküllerden oluşan mikrometre boyutlarında dentritik

şekiller halinde yüzeyde konumlandığı gözlenmiştir. Bu nanoyapıların bir araya gelmesiyle oluşan altın kümelerin, Raman aktif noktalar oluşturarak YGRS sinyalinin güçlenmesinde etkili olabileceği değerlendirilmiştir. Literatürde yapılan bir çalışmada, platin yüzey elektrokimyasal yöntem uygulanarak nanoyapılı bakır partiküllerden oluşan karnibahar şeklinde mikrometre boyutlarında agregatlar ile kaplanmış ve bu yüzeyde YGRS sinyal güçlenmesi sağlanmıştır. İki veya daha fazla sayıda nanoyapıların oluşturduğu daha büyük yapıları kümelerin, her biri kendine özgü polarizasyon ve alan gücüne sahip olan ve oldukça güçlü elektrik alanının düzenli olarak dağılmadığı ve lokalize olduğu “Raman aktif noktaların” oluşumuna yol açabileceği belirtilmiştir. Bu duruma bağlı olarak, bakır kürelerden oluşan kümelerin; Raman aktif noktaları içerdiği, bu yapıların yakınlarındaki elektromanyetik alanın güçlenerek lokalize olduğu ve yüzeye adsorplanan molekül için sinyal güçlenmesine neden olduğu belirtilmiştir [134]. Bu tezde ulaşılan sonuçlara göre, benzer yorum yapılabilir. YGRS sinyal güçlenmesinin, nanoboyutlu altın partiküllerden oluşan kümelerin Raman aktif noktalar oluşturarak elektriksel alandaki artışa bağlı olabileceği söylenebilir.

4.3.6. Temas Açısı Ölçümleri

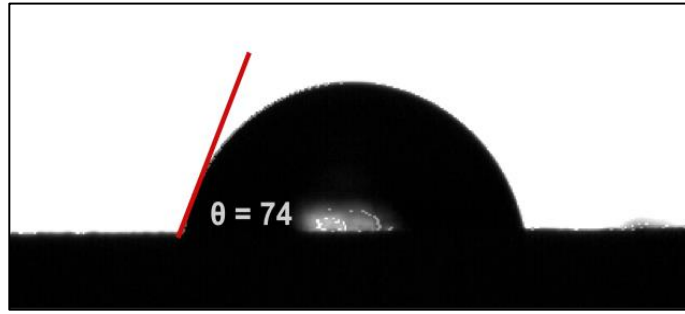
Yüzey geliştirme aşamalarında, yüzeylerin hidrofobiklik durumu temas açısı ölçümleri ile incelenmiştir. Buna göre, başlangıç malzemesi alüminyum, anotlanmış alüminyum ve altın biriktirilmiş anotlanmış alüminyum yüzeyler için yapılan temas açısı ölçüm sonuçları Şekil 4.25'te verilmiştir. Alüminyum yüzeyin temas açısı $74\pm 2^\circ$ olarak ölçülmüştür. Temas açısı 90° üzerinde olan yüzeyler hidrofobik olarak tanımlanmaktadır. Alüminyum yüzey, üzerindeki doğal oksit tabakasına bağlı olarak hidrofobikliğe yakın bir davranış gösterdiği söylenebilir.

Anotlanma yapılan alüminyum yüzeyde, temas açısı azalmış ve $53\pm 3^\circ$ ölçülmüştür. Bu azalmanın, suyun gözenekler içine dolmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir.

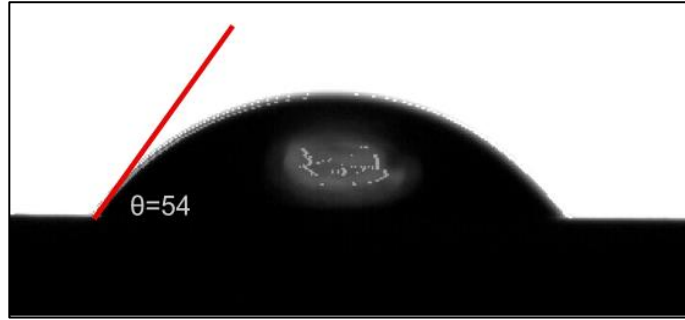
Anotlama işlemi sonrasında, kloroaurik asit ile altın biriktirilen ve en iyi YGRS sinyali alınan yüzeyin, temas açısı $99\pm 1^\circ$ olarak ölçülmüştür. SEM görüntüleri ile yüzeyde belli aralıklarla tekrarlanan altın birikmesine bağlı olarak, yüzeyde girintili çıkıntılı bir yapı olduğu görülmektedir. Yüzeyde pürüzlülük ve dolayısıyla temas açısı

artmıştır. Altın biriktirilerek YGRS uygulaması için geliştirilen bu yüzey hidrofobik davranış göstermektedir.

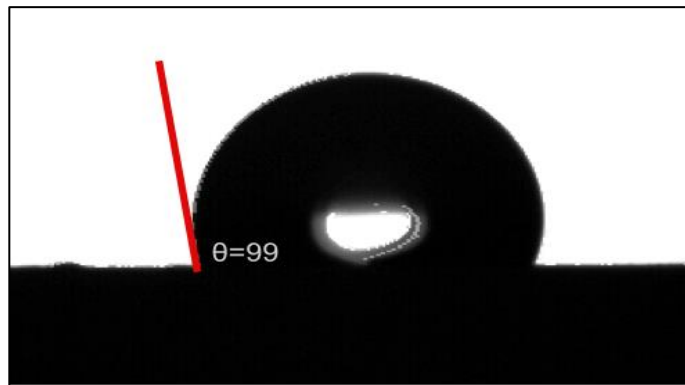
Hidrofobik özellik, YGRS yüzeyleri için, ölçümü yapılacak madde miktarını daha doğru takip edebilmek, maddeyi kontrollü ve yoğun şekilde yüzeyde biriktirmek, birim alanda daha fazla ölçüm almak açısından çok önemli bir özelliktir. Buna göre ideal bir YGRS yüzeyin hidrofobik davranış göstermesi beklenmektedir.



Alüminyum yüzey $\theta = (74 \pm 2)^\circ$



Anotlanmış alüminyum, $\theta = (53 \pm 3)^\circ$

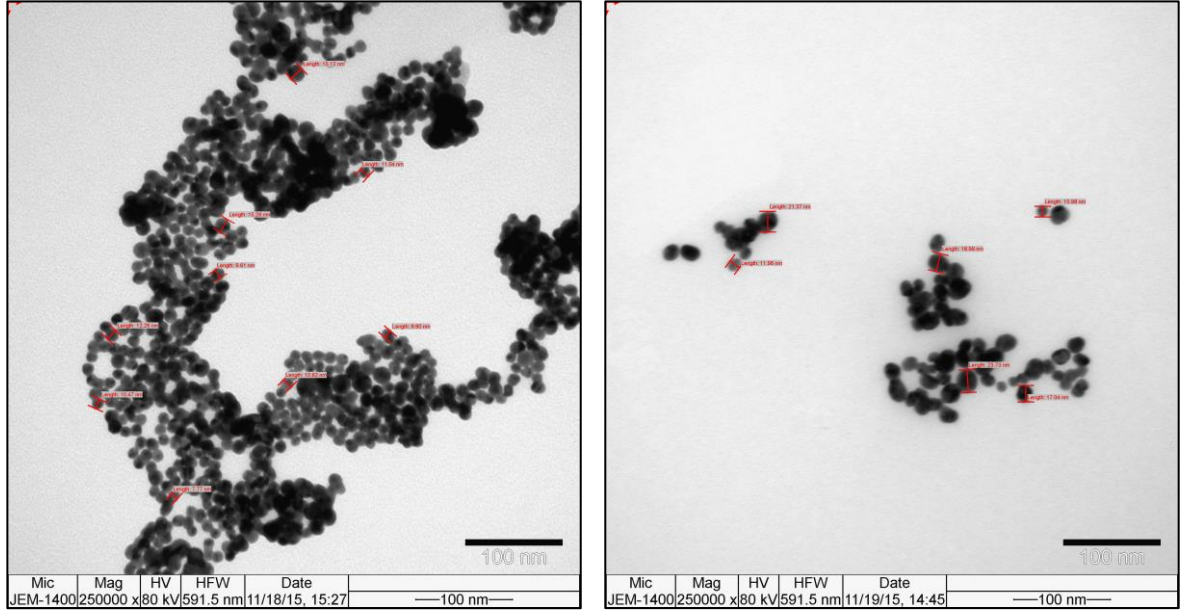


Anotlanmış alüminyum üzerinde altın biriktirilmiş yüzey, $\theta = (99 \pm 1)^\circ$

Şekil 4.28. Yüzey geliştirme aşamalarında ölçülen temas açısı

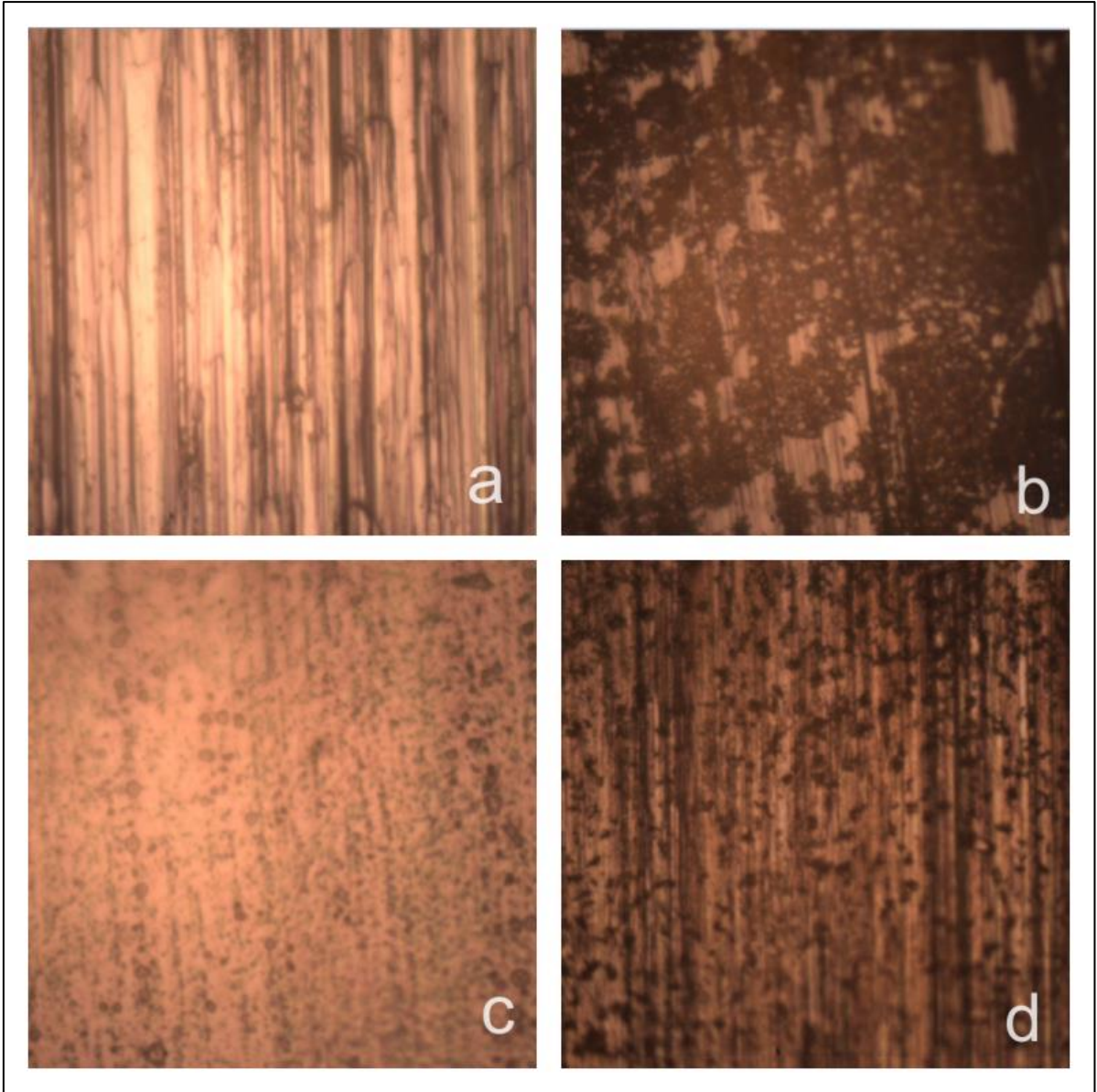
4.4. Altın Nanopartikül Sentezi, Yüzeyde Biriktirilmesi, Karakterizasyonu ve YGRS Ölçümleri

Metot bölümünde 3.2.4.1 maddesindeki prosedüre göre sentezlenen koloidal altın çözeltisinin TEM görüntüleri Şekil 4.29'da verilmiştir. TEM görüntülerinden alınan ölçümler sonucunda, altın nanopartiküllerin, 12 ± 2 nm çapında, küresel yapıda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.29. Altın nanopartiküllerin TEM görüntüleri

Alüminyum yüzey ve anotlanmış alüminyum yüzeyin üzerine koloidal altın çözeltisinden 5 μ l damlatılıp kurutulmuştur. Yüzeylerde biriktirilen altın partiküllerin dağılımı, 20 kat büyütme mikroskop ile incelenmiştir. Şekil 4.30'da alüminyum yüzeyinde partiküllerin bir bölgeye yığılma şeklinde yüzeyde biriktiği gözlenirken, anotlanmış alüminyum yüzeyde homojen dağılımla birlikte, gözenekli yapıya bağlı olarak yüzeyde daha az madde birikimi gözlenmektedir. Bu yüzeylerin, YGRS aktivitesi incelenmiştir. Anotlanmış alüminyum üzerinde yapılan YGRS ölçümlerinde bir sinyal artışı olmamıştır. Bu durum, altın nanopartiküllerin kapiler etki ile gözeneklerin derinliklerine dolarak, yüzeyde yeterince birikmediği ve bu nedenle sinyal artışı sağlanamadığı şeklinde açıklanabilir. Sonraki altın nanopartikül çalışmaları, sinyal artışı gözlenen alüminyum yüzey üzerinde yapılmıştır.

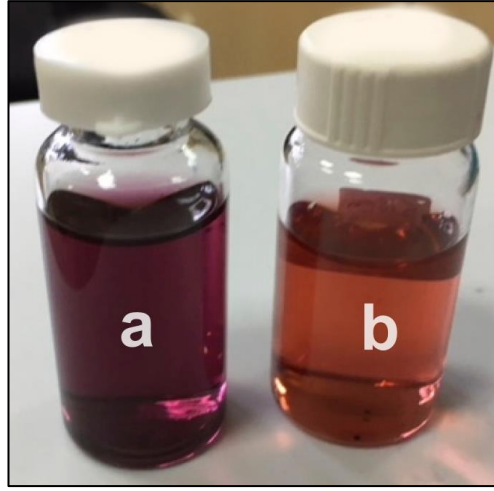


Şekil 4.30. Altın nanopartiküllerin yüzeyde dağılımının, 20 kat büyütme mikroskop görüntüleri

a. Alüminyum yüzey, b. Kolloidal altın çözeltisi damlatılmış alüminyum yüzey, c. Anotlanmış yüzey, d. Kolloidal altın çözeltisi damlatılmış anotlanmış yüzey.

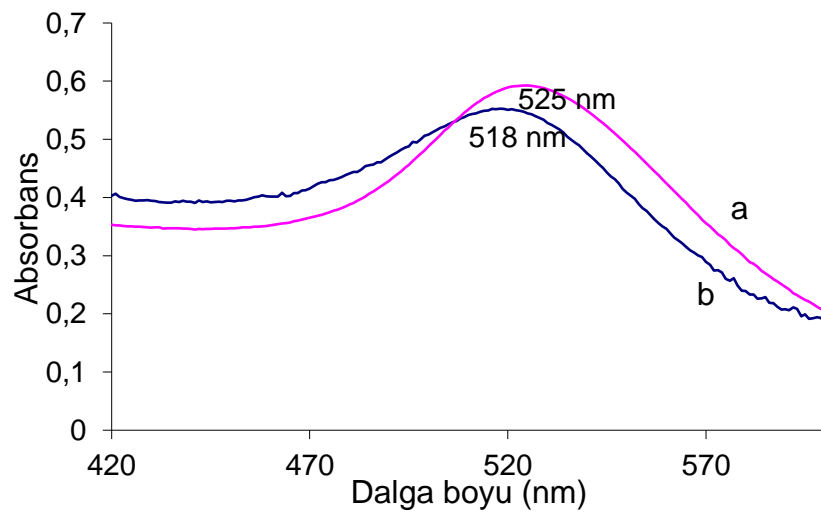
İndirgeyici olarak kullanılan sitrat'ın YGRS sinyaline etkisi incelenmiştir. Farklı sitrat oranlarında hazırlanan çözeltilerin fotoğraf görüntüleri Şekil 4.31'de, UV-görünür bölge absorban grafikleri Şekil 4.32'de verilmiştir. Sitrat miktarı azaldıkça çözeltideki altın nanopartiküllerin boyutlarının büyüdüğü ve çözelti renginin kırmızıdan mora doğru kaydığı belirtilmektedir [108]. Yaptığımız çalışmada literatürle uyumlu olarak, sitrat miktarının azalması çözelti rengini mor renge doğru kaydırmıştır. Sitrat miktarı 12,5 ml olan, kırmızı renkli kolloidal altın çözeltisinin

maksimum absorbans dalga boyu 518 nm ölçülmüştür. Buna karşılık, sitrat miktarı 6 ml olan, vişne-mor renkli koloidal altın çözeltisinin maksimum absorbans dalga boyu 525 nm olarak ölçülmüştür. Altın nanopartiküllerinin boyutlarının incelendiği bir çalışmada partikül boyutu ile maksimum absorbans dalga boyu arasında doğrusal bir ilişki olduğu belirtilmektedir [135]. Literatürle uyumlu olarak, yaptığımız çalışmada absorpsiyon dalga boyu azaldıkça çözeltideki partikül boyutlarının küçüldüğü söylenebilir.



Şekil 4.31. Farklı sitrat oranlarındaki koloidal altın çözeltisi

a. 6 ml sitrat, b. 12,5 ml sitrat.



Şekil 4.32. Farklı sitrat oranlarındaki koloidal altın çözeltisinin UV-görünür bölge absorbans grafiği

a. 6 ml sitrat, b. 12,5 ml sitrat.

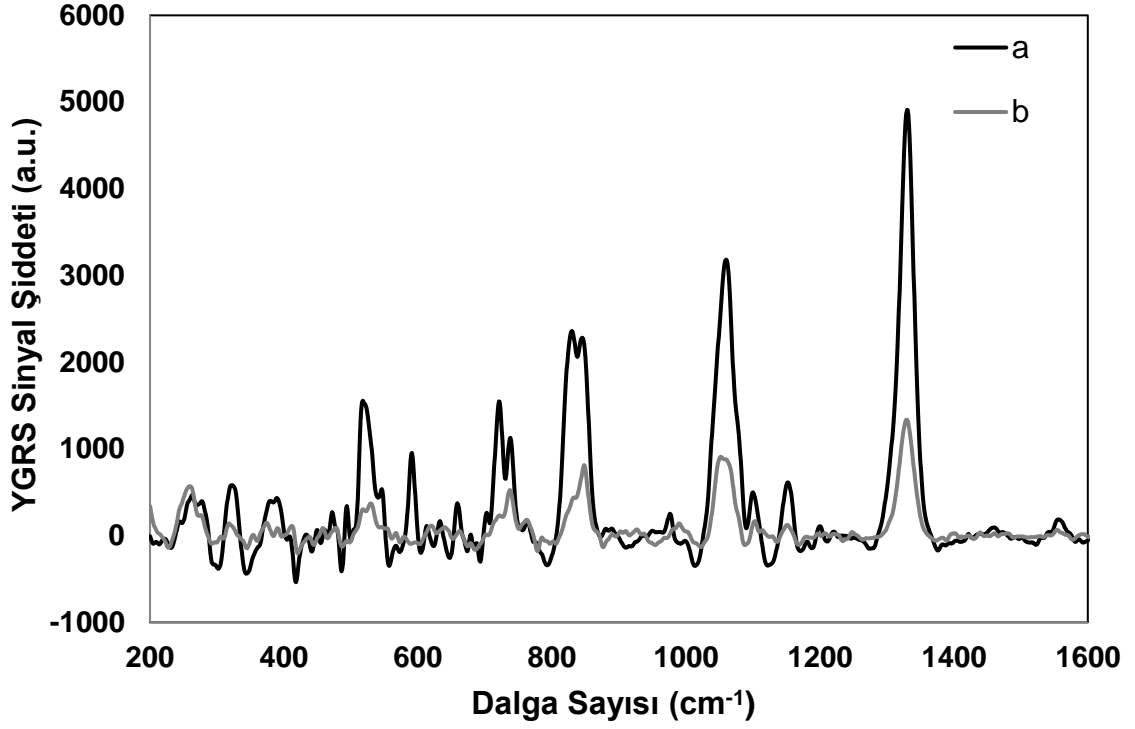
Absorbansları farklı koloidal altın çözeltilerinden 5 μ l, alüminyum yüzey üzerine damlatılıp kurutulmuştur (Şekil 4.33). Altın nanopartikül biriktirilen alanlarda, amonyum nitrat için YGRS sinyalindeki değişim izlenmiştir. Altın biriktirilen yüzeydeki bölgeler üzerine, 2 μ l, 20 mM amonyum nitrat çözeltisi damlatılıp kurutulup YGRS ölçümleri alınmıştır.



Şekil 4.33. Alüminyum yüzeyde koloidal altın damlaların görüntüsü

Şekil 4.34'deki YGRS grafiği incelendiğinde, maksimum absorbansı 525 nm olan nanopartikül biriktirilmiş yüzeyde, maksimum absorbansı 518 nm olan daha küçük boyutlu altın nanopartiküllü yüzeye göre yaklaşık 3,5 kat daha yüksek sinyal alınmıştır. Benzer şekilde, literatürde nanopartikül boyutu ile Raman sinyal şiddeti arasında doğrusal bir ilişki olduğu belirtilmektedir. Partikül sayısı aynı olduğunda, sinyal şiddetindeki artış, altın nanopartiküllerin boyutunun artması ve buna bağlı olarak yüzey alanının artmasıyla açıklanmaktadır [136]. Bir diğer çalışmada, nanopartikül boyutlarının absorbans özelliklerini etkilediği, boyut artışının elektromanyetik güçlendirmeyi artırarak sinyal şiddetinde güçlenmeye neden olduğu belirtilmektedir [137]. Bu sonuçlar, altın nanopartikül boyutu ve maksimum absorbans dalga boyundaki artışa bağlı olarak elde ettiğimiz Raman sinyal güçlenmesi sonucunu desteklemektedir.

Koloidal altın çözeltisi ile yapılan sonraki YGRS ölçümlerinde, daha yüksek sinyal gözlenen maksimum absorbansı 525 nm olan koloidal altın çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 4.34. Absorbansları farklı altın nanopartikül biriktirilmiş alüminyum yüzeyde, amonyum nitrat (20 mM, 2 μ l) için YGRS grafiği

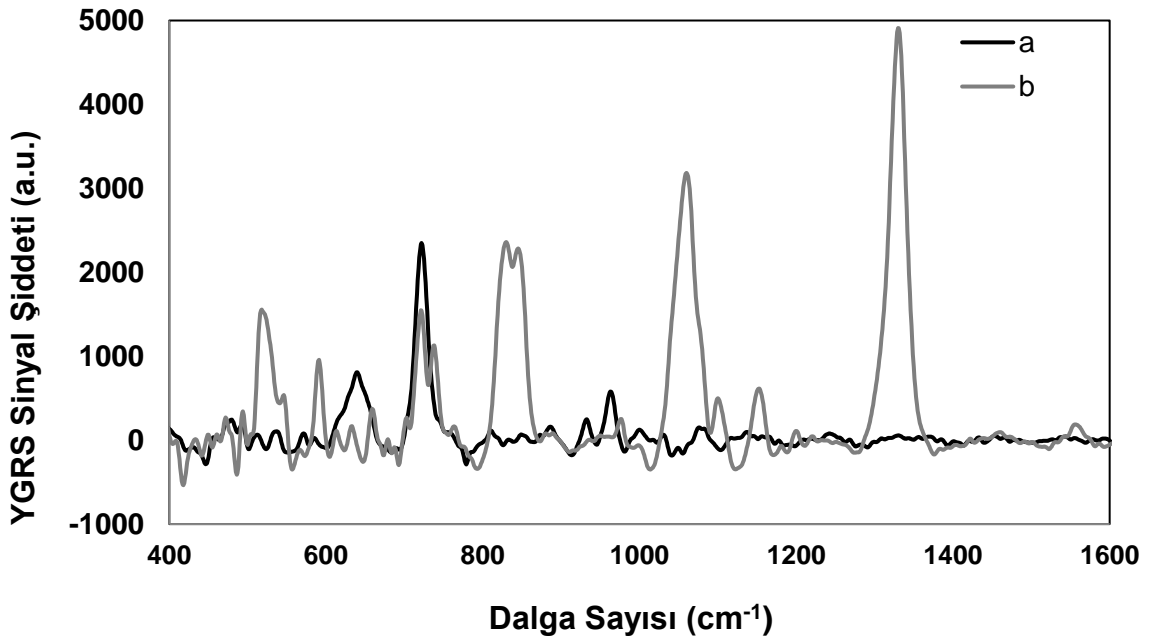
a. 525 nm, b. 518 nm.

Şekil 4.35'deki grafikte, alüminyum yüzeye damlatılıp kurutulan sitrat stabilize koloidal altın çözeltisi üzerinde AN için alınan YGRS spektrumunda, 1059 cm^{-1} 'de ve 1329 cm^{-1} 'de şiddetli ve geniş bantlar oluşmuştur. NO_3 'ün simetrik gerilmesinde 1048 cm^{-1} 'de görülen band 1059 cm^{-1} 'e kaymıştır. 515, 725, 827, 832, 1150 cm^{-1} 'de ilave bantlar oluşmuştur. Yapılan bir çalışmada, gümüş üzerine adsorplanan sitrat için 1152 cm^{-1} ve 800-900 cm^{-1} 'deki bandların ν (C_4O) gerilmesinden kaynaklandığı belirtilmektedir [138]. Bir diğer çalışmada, altın nanopartikül üzerine adsorplanan sitrat moleküllerinin OH^- gruplarının metal yüzeyleri ile bağlantısında, alkol gruplarının ν ($\text{C}-\text{O}$) gerilmesi, 1100-1200 cm^{-1} ve 1076 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [139]. Metal-nitrat etkileşiminin incelendiği bir çalışmada, 700-800 cm^{-1} , 1345 cm^{-1} aralığında ilave bantlar görülmüştür. 1370 cm^{-1} 'de NO_3 asimetric gerilmesinin gözlendiği belirtilmiştir. Amonyum nitrat sulu çözeltisinde, 1300-1400 cm^{-1} arasında iki bileşenli asimetric gerilme bandı gözlenmiştir [140]. Kloprogge ve arkadaşlarının, alüminyum nitrat için yaptıkları Raman spektrumu analizinde Çizelge 4.3'de belirtilen bantları gözlemişlerdir [141].

Çizelge 4.3. Amonyum nitrat için Raman spektrumunda görülen bandların analizi [141].

Titreşim modu	Band konumu	Band genişliği	Titreşim şekli
ν 1a	1048	2,7	NO ₃ simetrik gerilme
ν 1b	1050	2,7	
ν nitrato-a	1027	3,1	N-O-Al nitrato bağı
ν nitrato-b	1029	3,1	
ν 3a	1343	6,9	NO ₃ asimetric gerilme
	1358	6,1	
ν 4a	712	3,1	NO ₃ düzlem içinde deformasyon
	714	3,9	

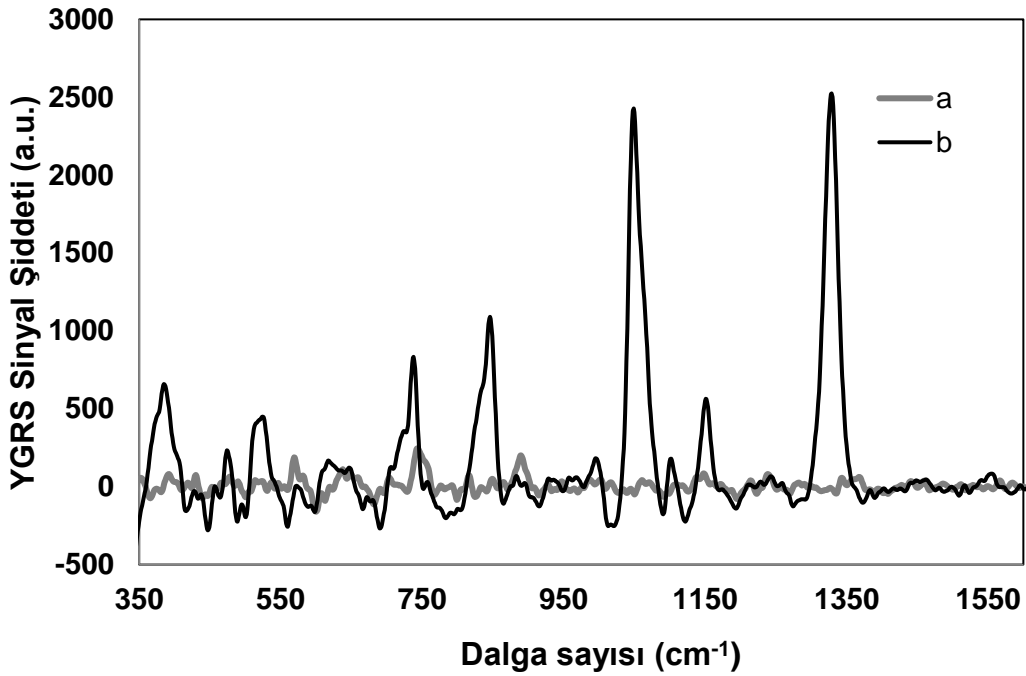
Literatür ile karşılaştırıldığında, Şekil 4.35'deki YGRS grafiğinde görülen 1100-1200 cm⁻¹ bandı ve 1050-1100 cm⁻¹ bandının, sitratın OH⁻ gruplarının metal yüzey ile bağlantısı ile oluşan ν (C-O) gerilmesinden kaynaklanabileceği, 1050-1100 cm⁻¹ arasındaki bandın 1048 cm⁻¹'deki NO₃ simetrik gerilme bandı ile birleşerek, spesifik bandı 1059 cm⁻¹'ye kaydıracağı söylenebilir. 800-900 cm⁻¹'deki bandların sitrattan kaynaklanabileceği, 1329 cm⁻¹'de gözlenen geniş bandın, 1300-1400 cm⁻¹'deki NO₃'ün iki bileşenli asimetric gerilme bandının birleşiminden oluşabileceği değerlendirilmiştir.



Şekil 4.35. Sitrat stabilize altın nanopartikül biriktirilen alüminyum yüzeyde amonyum nitrat için YGRS grafiği

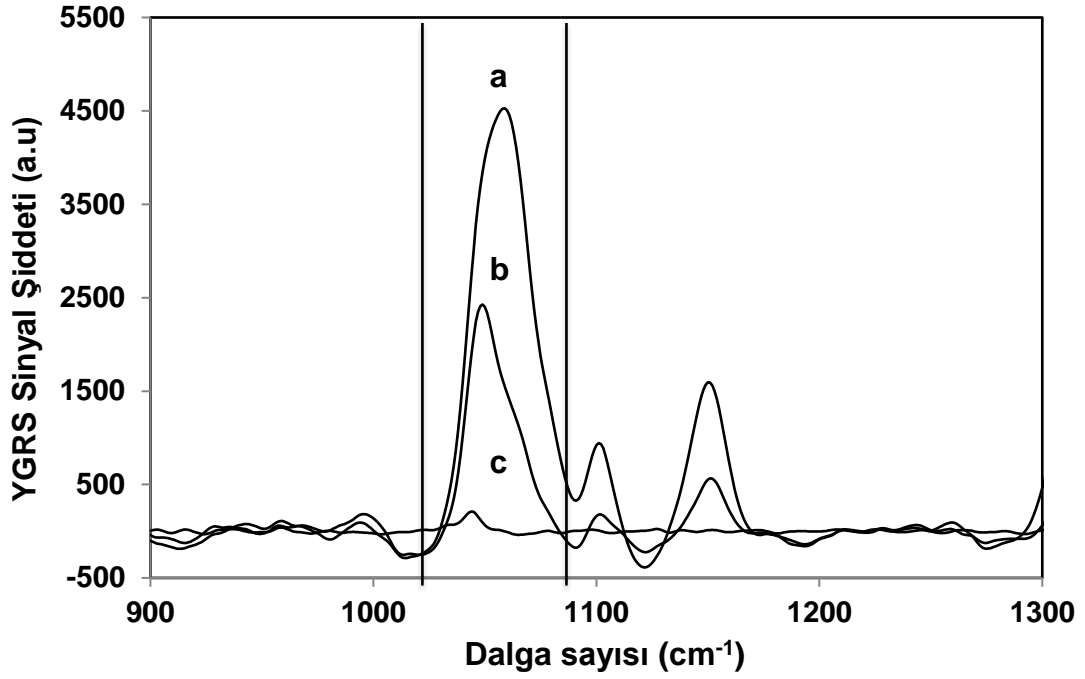
a. Boş yüzey, b. Amonyum nitrat (20 mM, 2 µl).

Sitrat iyonlarının etkisini incelemek için, sitrat iyonları uzaklaştırılmış yıkanmış altın nanopartikül biriktirilmiş yüzeyde AN için YGRS ölçümü yapılmış ve Şekil 4.36'daki grafik elde edilmiştir. Boş yüzeyden alınan Raman spektrumunda sadece 257 cm^{-1} 'de spesifik band gözlenmiştir. AN için alınan spektrumda, 1048 cm^{-1} 'de ve 1329 cm^{-1} 'de şiddetli bantlar oluşmuştur. Yıkanmış altın nanopartikül çözeltisi ile yapılan ölçümde, sitrattan kaynaklandığı düşünülen, 800-900 cm^{-1} 'deki ve 1150 cm^{-1} bandların şiddeti azalmıştır. Sitrat stabilize altın nanopartikül biriktirilmiş yüzeyde AN için spesifik bandların şiddetleri, yıkanmış altın nanopartikül biriktirilmiş yüzeye göre iki kat daha fazladır (Şekil 4.37, 4.38).



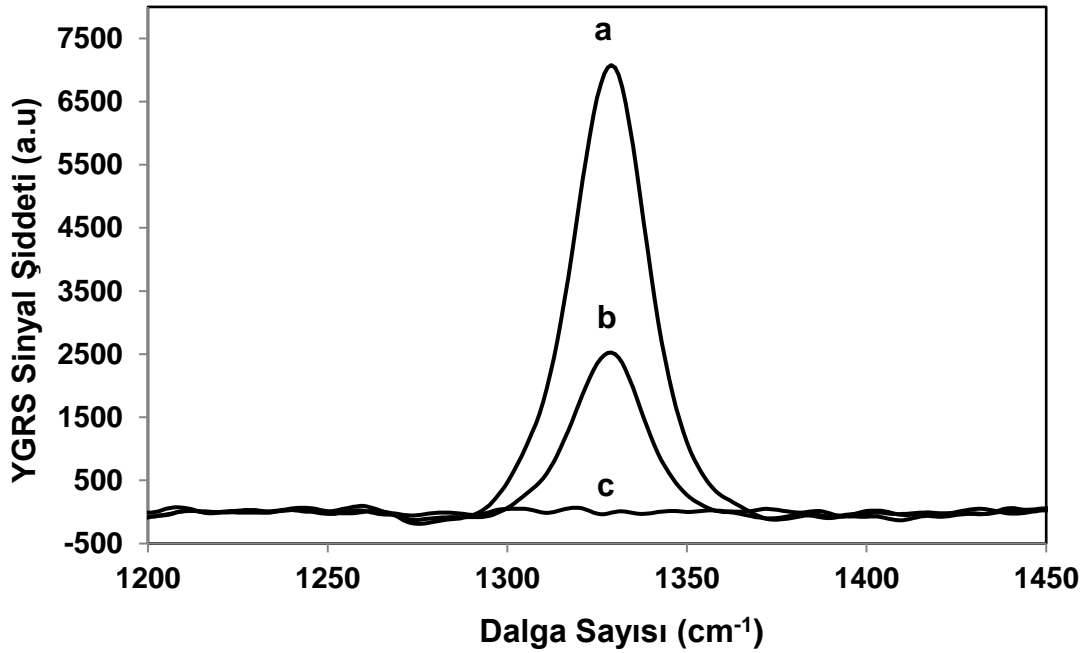
Şekil 4.36. Yıkanmış altın nanopartikül biriktirilen alüminyum yüzeyde amonyum nitrat için YGRS grafiği

a. Boş yüzey, b. Amonyum nitrat (20 mM, 2 μl).



Şekil 4.37. Farklı yüzeyler, amonyum nitrat (20 mM, 2 μ l) için, NO₃'ün simetrik gerilme bandında YGRS grafiği

a. Sitrat stabilize Au nanopartikül biriktirilmiş yüzey, b. Yıkanmış Au nanopartikül biriktirilmiş yüzey, c. Alüminyum yüzey.



Şekil 4.38. Farklı yüzeylerde, amonyum nitrat (20 mM, 2 μ l) için NO₃'ün asimetrik gerilme bandında YGRS grafiği

a. Sitrat stabilize Au nanopartikül biriktirilmiş yüzey, b. Yıkanmış Au nanopartikül biriktirilmiş yüzey, c. Alüminyum yüzey.

4.5. YGRS Güçlendirme Faktörü Hesaplaması

Farklı kimyasal metotlar kullanılarak geliştirilen yüzeylerde, Metot bölümü, 3.2.5 maddesinde belirtilen varsayımlar ve formüller kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen güçlendirme faktörü değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. Amonyum nitrat için en yüksek güçlendirme faktörü değeri, 1,25 mM H₂AuCl₄ çözeltide 1 saat bekleme süresi koşullarında altın biriktirilen anodik alümina yüzeyde elde edilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı kimyasal metotlar kullanılarak geliştirilen yüzeyler için hesaplanan güçlendirme faktörü değerleri

S.No.	Geliştirilen Yüzey	Uygulanan Yöntem	Güçlendirme Faktörü Değeri
1	Kalay-gümüş-altın serili yüzey	Akımsız kaplama	4,2 x 10 ³
2	Kar tanesi şekilli altın serili yüzey	Akımsız kaplama	1,25 x 10 ⁴
3	Altın nanopartikül biriktirilen yüzey	Nanopartikül sentezi Damlatma-kurutma	1 x 10 ³

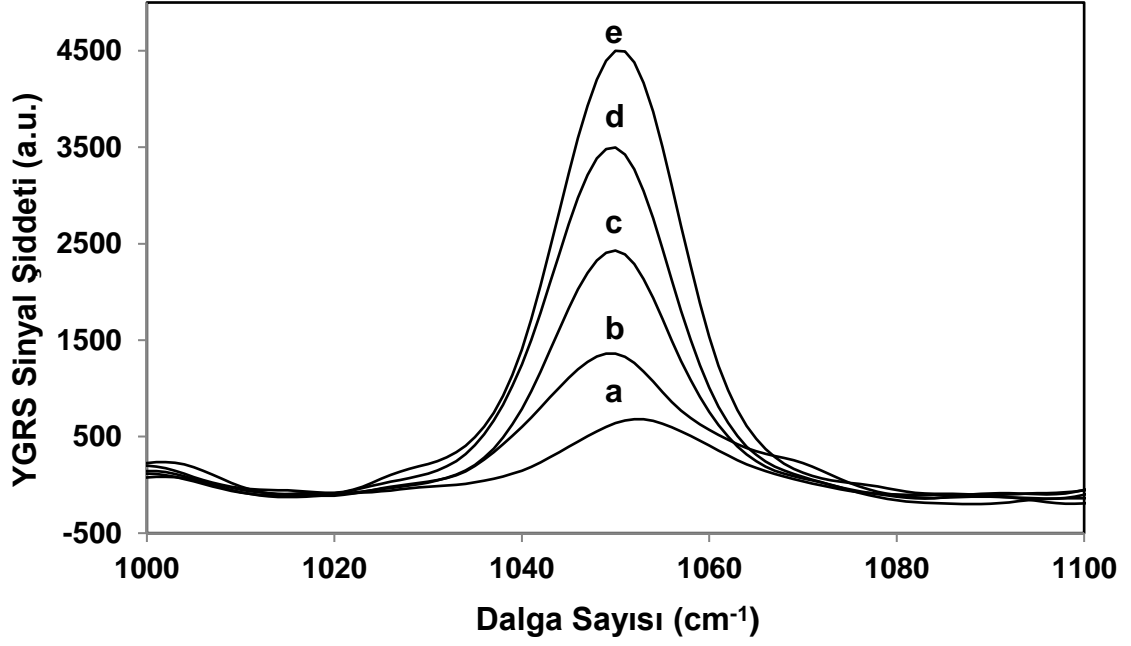
Güçlendirme faktörü hesaplaması; lazer dalgaboyu, molekül türü ve molekülün adsorpsiyon özellikleri gibi çeşitli deney koşullarına bağlı olduğundan, farklı yüzey ve analitler için güçlendirme faktörünün doğru bir karşılaştırmasını yapmak oldukça zordur [51]. Güçlendirme faktörü farklı yaklaşımlarla hesaplanmaktadır. Karşılaştırma yapılırken, tüm bu hususlar göz önüne alınmalıdır. Deneysel ölçümlerde çoğunlukla, yüzeye adsorplanan moleküllerin ortalama sayısının önemli olduğu ortalama YGRS güçlendirme hesaplaması kullanılmaktadır [137, 142, 143]. Yaptığımız çalışmada, bu hesaplama yöntemi uygulanmıştır. Gümüş ile yapılan çalışmalarda, diğer metallere göre daha yüksek güçlendirme faktörü elde edilmesine karşılık, kimyasal olarak daha kararlı yapıda olması ve yüzey kimyasından dolayı altın da sıklıkla kullanılmaktadır [45]. Geliştirdiğimiz yüzeylerde, kimyasal olarak kararlı olması, deneylerde tekrarlanabilirlik sağlaması nedeniyle altın tercih edilmiş ve en yüksek 10⁴ seviyesinde sinyal güçlenmesi elde edilmiştir. Literatürde, genellikle bu değer 10⁴ ile 10⁶ seviyesindedir [51, 144]. Bununla birlikte, 10² ile 10³ mertebesinde güçlendirme faktörü elde edilen çalışmalar da

bulunmaktadır. Küresel altın nanopartikül ile yapılan YGRS çalışmasında, kristal viyole için sinyal güçlendirme faktörünün 10^2 - 10^3 mertebesinde olduğu, altın partikül boyutu arttıkça raman sinyalinde artış gözlemlendiği belirtilmiştir [137]. Buna göre küresel şekilli altın nanopartikül biriktirilen yüzeyde elde edilen güçlendirme faktörü değerinin (1×10^3) literatürle uyumlu olduğu söylenebilir.

Analitin adsorplanma özelliğinin, güçlendirme faktörünü etkilediğine dikkat çekilmektedir. Yapılan bir çalışmada; altın kaplı silikon (Klarite) yüzey üzerinde, güçlendirme faktörü değeri, TNT için 10^6 , KNO_3 için 10^3 olarak hesaplanmıştır. Buna göre güçlendirmenin sadece elektromanyetik etkiden kaynaklanmadığı, adsorpsiyon kimyasının da sinyal güçlenmesinde önemli rol oynadığı belirtilmiştir. TNT gibi aromatik moleküllerin metalik nano kümeler yakınında konumlandığında, polarlanabilirliğinin arttığı ve buna bağlı olarak Raman sinyal şiddetinin 10^6 seviyesine ulaşabildiği belirtilmiştir [145,146]. Buna göre, benzer yapıdaki iki molekülün karşılaştırılması yapıldığında, geliştirdiğimiz yüzey üzerinde amonyum nitrat için ulaştığımız Raman sinyal güçlendirme faktörü (10^4) değerinin, ticari yüzey (klarite) üzerinde KNO_3 için elde edilen (10^3)'den daha yüksek olduğu görülmüştür.

4.6. Kloroaurik Asit (HAuCl_4) Çözeltisi İle Hazırlanan Yüzeylerde İçme suyu İçinde Nitrat Tespiti için YGRS Analizleri

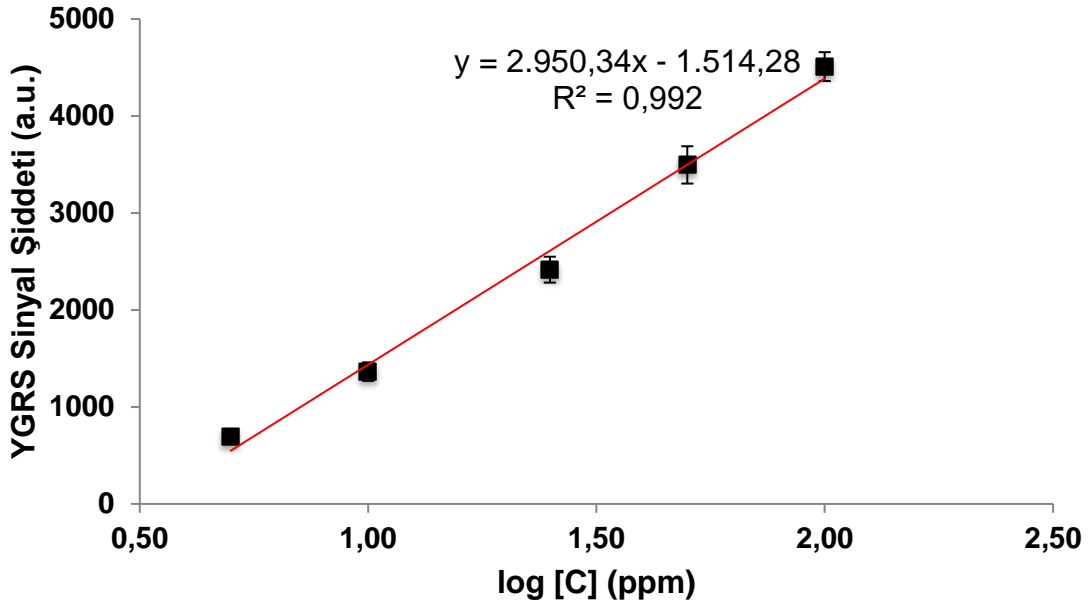
Çukur korozyon mekanizması ile optimize edilerek altın biriktirilen anodik alümina yüzeyde, içme suyunda nitrat anyonu tayini için YGRS analizi yapılmıştır. Herhangi nitrat ilavesi yapılmadan, doğrudan içme suyundaki nitrat miktarının tespiti için iyon kromatografi cihazı ile yapılan analiz sonucunda nitrat değeri 0,463 ppm olarak bulunmuştur. İçme suyu örneklerine amonyum nitrat ilavesi yapılarak, farklı konsantrasyonlarda (100, 50, 25, 10, 5) ppm nitrat anyonu için YGRS analizi yapılmıştır. YGRS ölçümlerinden elde edilen ve Şekil 4.39'da verilen grafikte, NO_3 'ün 1048 cm^{-1} 'deki simetrik (ν -nitro) gerilmesinden kaynaklı spesifik band gözlenmiştir.



Şekil 4.39. H₂AuCl₄ çözeltisinde optimize edilen yüzeyde, farklı konsantrasyonlarda nitrat için NO₃ simetrik gerilme bandında YGRS spektrumu

a. 5 ppm, b. 10 ppm, c. 25 ppm, d. 50 ppm, e. 100 ppm.

Farklı konsantrasyonlardaki nitratın, geliştirilen YGRS yüzeyinde kantitatif olarak tayini çalışması yapılmıştır. Her konsantrasyon değeri için 5 ayrı noktadan alınan ölçümün ortalaması alınmıştır. Standart sapma %3-8 arasındadır. Konsantrasyon artışına bağlı olarak sinyal artışı gözlenmiştir. Bu veriler kullanılarak, Şekil 4.40'daki kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve R² değeri 0,992 olarak hesaplanmıştır. LOD ve LOQ değerleri, sırasıyla 1,06 ppm ve 1,23 ppm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.40. HAuCl_4 çözeltisi ile altın biriktirilen anodik alümina yüzeyde, içme suyunda nitrat (NO_3^-) için kalibrasyon grafiği

İçme sularında; nitrat (NO_3^-) iyonları için, TSE 266, EC (Avrupa Birliği) ve WHO (Dünya Sağlık Örgütü) standartlarına göre kabul edilebilir maksimum değer 50 ppm olarak belirlenmiştir. Standartlara göre LC-MS yöntemi ile nitrat tespiti yapılmaktadır. İyon kromatografisi, yüksek performans gösteren ancak pahalı bir yöntemdir [122]. Geliştirilen yüzey ile, içme suyunda nitrat için, Raman spektroskopisi yöntemi uygulanarak standartta belirtilen maksimum miktar (50 ppm) ve çok daha düşük miktarlar (LOD= 1,06 ppm) yüksek doğrulukla ($R^2 = 0,992$) tespit edilmiştir. YGRS, kimyasalların hızlı ve hassas bir şekilde tespiti için ümit vaat eden ayrıca, daha az yıkıcı ve invazif olmayan bir tekniktir [124]. YGRS yöntemi, standart yöntemlere göre, daha hızlı ve düşük maliyetli bir şekilde analiz imkânı sağlamaktadır.

Geliştirilen yüzey ile içme suyunda nitrat için ulaşılan tespit limiti değeri, literatür ile kıyaslandığında, normal raman spektroskopisi [125, 126] ile elde edilen (25-150 mg/l) tespit limitlerine göre çok daha düşük seviyededir. Fonksiyonel gruplar ile Ag nanopartiküller bağlanarak hazırlanan ITO (indium tin oxide,- indiyum kalay oksit) yüzeyde yapılan YGRS çalışmasında ulaşılan limit değeri (1 ppm) [131], ile uyumluluk göstermektedir. Ancak ITO üzerinde yapılan çalışmada, ilave kimyasal işlem (diazotizasyon) uygulanmıştır. Geliştirdiğimiz yüzeyde ise, herhangi bir kimyasal işlem uygulanmadan doğrudan analiz yapılmıştır. Bu bağlamda, geliştirilen

yüzeyin daha hızlı ve basit bir şekilde analiz yapılmasına imkân sağladığı söylenebilir. Nitrat için, ulaşılan sinyal güçlendirme faktörü değerleri karşılaştırıldığında, ticari yüzey (Klarite) üzerinde yapılan çalışmada 10^4 ITO üzerinde yapılan çalışmalarda 4×10^3 olarak bulunduğu belirtilmiştir [123, 131]. Geliştirdiğimiz yüzey için bu değer $1,25 \times 10^4$ olarak hesaplanmıştır. Gerek tespit limiti, gerek sinyal güçlendirme değerleri dikkate alınarak, bu tezde geliştirilen yüzeyin, Raman spektroskopisi yöntemi ile nitrat tespiti için iyi bir alternatif olabileceği söylenebilir. Ayrıca geliştirilen yüzeyin, maliyet açısından ticari olarak satılan Klarite yüzeye göre oldukça avantajlı olduğu açıklanabilir.

Geliştirdiğimiz yüzeyde, hammadde olarak alüminyum plaka kullanılmıştır. Piyasada, YGRS yüzeyi olarak satılan 4x4 mm boyutlarındaki altın kaplı ticari yüzeyin (Klarite) birim maliyeti 100 ABD Dolarıdır [147]. 100x200 cm boyutlarındaki alüminyum levha, 10 ABD Doları civarındadır. Tek bir YGRS yüzeyi için; temel malzeme ve kimyasal olarak; 2x10 cm boyutlarında alüminyum plaka, yüzey üzerinde altın partiküllerin geliştirilmesi aşamasında ise HAuCl_4 çözeltisinden 7,5 μl kullanılmıştır. Buna göre, geliştirilen altın biriktirilmiş alüminyum yüzeyin maliyeti yaklaşık 1 ABD Dolarıdır. Anotlanmış alüminyum bazlı yüzey, ticari YGRS yüzeyinden çok daha düşük maliyetlidir. Ayrıca, altın biriktirme işleminde, karmaşık olmayan, özel bir ekipman gerektirmeyen ıslak kimya metotları kullanılarak yapılmıştır. Ticari ve pahalı Klarite yüzey üzerinde yapılan nitrat tayini için elde edilen güçlendirme faktörü değerine (10^4), düşük maliyetli altın biriktirilmiş alüminyum yüzey ile ulaşılmıştır.

Geliştirilen yüzeyin, özgün olması, basit ve tekrarlanabilir prosedürü, geliştirme sürecinde pahalı ve kompleks ekipmanlara gerek olmaması ve ucuz taban malzemesi (alüminyum) kullanılması gibi avantajları dikkate alınarak, bu tezde geliştirilen yüzeyin, YGRS yüzeyi için iyi bir alternatif olabileceği söylenebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

YGRS yüzeyi için taban malzemesi olarak kullanılmak üzere, anotlama yöntemiyle, alüminyum yüzeylerde nano boyutta gözenekli yapıda anodik alümina tabakası geliştirilmiştir.

Geliştirilen anodik alümina yüzeyin SEM analizleri yapılarak, anotlama süresi, anotlama sayısı ve voltaj gibi deneysel parametrelerin değişimine bağlı olarak gözenek boyutu ve tabaka kalınlığının değiştiği gözlenmiştir. Gözenek çapı; anotlama süresi 20 dakika için 28 ± 3 nm, 2 saat için 33 ± 3 nm, 4 saat için 45 ± 4 nm 6 saat için 54 ± 4 nm olarak ölçülmüştür. Buna göre, anotlama süresi arttıkça gözenek çapının doğrusal olarak arttığı ve gözenek yoğunluğunun logaritmik olarak azaldığı belirlenmiştir. Anotlama süresinin artmasıyla tabaka kalınlığının arttığı, SEM görüntüleri ile gözlenmiştir. 2 saatte yapılan anotlama ile alümina tabakanın kalınlığı $4\pm 0,1$ μ m iken, 6 saatte yapılan anotlama ile $14\pm 0,2$ μ m ölçülmüştür. Anotlama esnasında voltaj artışı ile gözeneklerin genişlediği SEM fotoğrafları ile görüntülenmiştir.

Anotlanmış alüminyumun yüzeyinde herhangi bir metal biriktirilmeden yapılan YGRS analizlerinde sinyal artışı gözlenmemiştir. Buna göre, YGRS çalışmaları için doğrudan kullanmaya uygun olmadığı değerlendirilmiştir. Geliştirilen anotlanmış alüminyum yüzeyde, farklı kimyasal metotlar ile metalik yapılar biriktirilmiştir.

Akımsız kaplama yöntemi ile, anotlanmış yüzeye kalay iyonları adsorplanmış sonrasında gümüş iyonları standart indirgenme potansiyeli farkına bağlı olarak kalay iyonları ile yer değiştirerek yüzeye gümüş indirgenmiştir. Yapılan SEM ve EDX analizinde, yüzeyde gümüş biriktiği, ancak gümüşün film (tabaka) halinde yüzeye adsorplandığı görülmüştür. Gümüş film kaplı anotlanmış yüzey oldukça hidrofilik davranış göstermiş ve damla yüzeye yayılmıştır. Bu yüzeyle yapılan YGRS ölçümünde sinyal artışı gözlenememiştir.

Gümüş film kaplı anotlanmış yüzey, 1,25 mM H₂AuCl₄ çözeltisinde 30 dk bekletilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, öbekler halinde, çiçeğe benzer yapılar oluştuğu görülmüştür. Yüzeydeki çiçeksi öbeklerin ortalama büyüklüğünün, yaklaşık 15 ± 2 μ m boyutlarında olduğu gözlenmiştir. EDX analizi sonucunda, bu yapıların altın, gümüş ve kalay metallere ait olduğu belirlenmiştir. Yüzey

üzerine 100 ppm 2 μ l amonyum nitrat damlatılmış ve kurutulmuştur. Bu yüzeyde yapılan YGRS analizi sonucunda, NO₃ simetrik gerilmesi bandında 1525 şiddetinde sinyal gözlenmiştir. YGRS güçlendirme faktörü, 4,2x10³ olarak hesaplanmıştır.

Metal biriktirmek maksadıyla uygulanan bir diğer kimyasal yöntemde, anotlanmış alüminyum yüzey, herhangi bir ön işlem yapılmadan, doğrudan kloroaurik asit çözeltisi ile muamele edilmiştir. Anodik alümina yüzeyde, klor iyonlarının hızlandırıcı korozyon etkisine bağlı olarak ortama salınan alüminyum iyonları ile altın iyonları arasındaki standart indirgenme potansiyeli farkına bağlı olarak, altın partiküller anodik alümina yüzeye indirgenmiştir. Bu durum, mikroskop görüntüleri, UV grafiği, SEM ve AFM fotoğrafları ile doğrulanmıştır. Kloroaurik asit çözeltisi, alüminyum yüzeye de uygulanmış, anodik alümina yüzey ile karşılaştırması yapılmıştır. Anodik alümina yüzeyden farklı olarak yüzeyde altın birikiminin yığın halinde olduğu 20 kat büyütme mikroskop ile gözlenmiştir.

Anotlama süresi, HAuCl₄ çözeltisindeki bekletme süresi ve çözeltinin konsantrasyonu gibi parametrelerin anotlanmış alüminyum yüzeyde altın birikimini etkilediği SEM analizleri ile belirlenmiştir. 20 dk'dan sonra anotlama süresi arttıkça, yüzeyde birim alandaki Raman aktif noktaların (altın öbeklerin) sayısı azalmış, boş alan yüzdesi artmıştır. Anotlama süresi, yüzeyde biriktirilen partiküllerin yayılımını etkilemiştir. HAuCl₄ çözeltisindeki bekletme süreleri optimize edilerek, yüzeyde biriken madde miktarının kontrol edilebileceği SEM analizleri ile gözlenmiştir.

Çukur korozyonu mekanizması etkisi ile akımsız kaplama metodu uygulanarak altın biriktirilen yüzeyler, amonyum nitratın YGRS uygulaması için optimize edilmiştir. En yüksek YGRS sinyal şiddeti, 20 dakika anotlama yapılarak hazırlanan ve sonrasında 1,25 mM HAuCl₄ çözeltisinde 1 saat süreyle bekletilen yüzeyde gözlenmiştir. Bu yüzey üzerinde, birim alanın %84 \pm 2'lik kısmının partikülle kaplandığı SEM görüntüleri ile belirlenmiş, yapılan AFM analizi sonucunda göre, bu altın yapıların yükseklikleri için RMS değeri 106 nm olarak ölçülmüştür. Bu yüzeyin YGRS sinyal güçlendirme faktörü 1,25x10⁴ olarak hesaplanmıştır. Hidrofobik davranış gösteren yüzeyin temas açısı analizi yapılmış ve temas açısı $\theta = 99 \pm 1^\circ$ olarak ölçülmüştür.

Bir diğ er kimyasal yöntem olarak, sitrat iyonlarının indirgeyici olarak kullanıldığı yöntem uygulanarak koloidal altın çözeltisi sentezlenmiştir. TEM görüntüleri ile çözeltideki altın nanopartiküllerin yaklaşık 12 ± 2 nm boyutlarında olduğu görülmüştür. İndirgeyici sitrat miktarının azalmasıyla çözeltideki altın nanopartiküllerin boyutlarının artarak çözeltinin renginin kırmızıdan mora doğru kaydığı gözlemlenmiştir.

Sitrat stabilize koloidal altın çözeltisi, alüminyum yüzeye damlatılıp kurutularak yüzeyde altın partiküller biriktirilmiştir. Diğ er taraftan, koloidal altın çözeltisi santrifüj edilmiş ve sitrat iyonları uzaklaştırılmış şekilde alüminyum yüzeye damlatılıp kurutularak yüzeyde altın nanopartiküller biriktirilmiştir. Bu yüzeyler üzerinde, amonyum nitrat için yapılan YGRS ölçümleri ile sitrat etkisi incelenmiştir. Sitrat stabilize altın nanopartikül biriktirilmiş yüzeydeki sinyal şiddetleri, sitrat uzaklaştırılmış yüzeye göre yaklaşık iki kat artmıştır. Amonyum nitrat analizinde, 1048 cm^{-1} 'de NO_3 'ün simetrik gerilmesinde görülen band, sitrat varlığında 1060 cm^{-1} 'e kaydığı ve yeni bandlar oluştuğ u gözlenmiştir. Sitrat stabilize altın nanopartikül biriktirilmiş yüzeyde, YGRS güçlendirme faktörü 1×10^3 olarak hesaplanmıştır.

Farklı kimyasal süreçler uygulanarak geliştirilen yüzeyler arasında, en yüksek sinyal güçlendirme faktörü değerine ($1,25\times 10^4$), kloraurik asit çözeltisi kullanılarak çukur korozyon mekanizmasının etkili olduğ u yöntem ile anodik alümina yüzeyde kar tanesine benzer şekilli altın biriktirilen yüzeyden elde edilmiştir. Bu yüzey üzerinde, içme suyu içindeki farklı konsantrasyonlarda (100, 50, 25, 10, 5) ppm nitrat anyonu için YGRS analizi yapılmıştır ve kalibrasyon grafiğ i oluşturulmuştur. R^2 değ eri 0,992, LOD ve LOQ değ erleri, sırasıyla 1,06 ppm ve 1,23 ppm olarak hesaplanmıştır.

YGRS etkinliğ ine yönelik son dönemde yapılan çalışmalarda, sinyal güçlendirme mekanizmasının; nanopartikülün yüzey plazmonlarından daha çok, yüzeyde agreg e olmuş metal nanopartiküller arasında ya da nanopartiküller ile metal yüzey arasındaki yüzey pürüzlülüğ üne bağı lı olarak oluş an Raman aktif noktalardan kaynaklandığı na vurgu yapılmaktadır [4, 148, 149]. Bu tez çalışmasında ulaşılan sonuçlar da, bu yorumu desteklemektedir. En yüksek YGRS sinyal güçlendirmesi, üzerinde birbirini tekrar eden yapıda altın agregatların oluş tuğ u yüzeylerde sağ lanmıştır. Mikrometre boyutunda öbekler halinde biriken kar tanesine benzer

şekildeki altın yapılar, yüzey pürüzlülüğünü ve YGRS sinyalini önemli ölçüde artırmıştır.

Bu çalışmada, kloroaurik asit ile hazırlanan ve parametreleri optimize edilen anodik alümina yüzey; kullanılan taban malzemesinin ucuz olması, fazla işlem gerektirmemesi ve tekrarlanabilir olması açısından YGRS uygulamaları için iyi bir potansiyel oluşturmaktadır.

Nitrat tayinine yönelik olarak, benzer YGRS yüzeylerinde, farklı dalga boylarında lazer ile YGRS çalışmaları yapılabilir. YGRS geliştirme çalışmalarında; uzun kimyasal süreçler ve farklı kimyasal kullanımı, boş yüzey üzerinde istenmeyen yüksek YGRS sinyalleri alınmasına ve yüzey üzerinde analiz edilecek molekülün çeşitliliğinin kısıtlanmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, YGRS yüzey geliştirme işleminde, olabildiğince kimyasal çeşitliliği az olan ve basit yöntemlerin tercih edilmesine dikkat edilmelidir.

YGRS yüzeyinde analiz edilecek madde, genelde yüzeye damlatılarak kurutulmaktadır. Bu nedenle damlanın yayılma profili çok önemlidir. Hidrofobik yapıda yüzeylerin geliştirilmesine önem verilmelidir. Hidrofobik yüzeyler, maddenin yüzeyde daha kontrollü birikmesini sağlayarak, doğruluğu yüksek kantitatif analizler yapılmasına imkân sağlayacaktır.

Farklı klorlu metal bileşikler kullanılarak, anodik alümina yüzey üzerinde çukur korozyon mekanizmasının etkili olduğu deneyler yapılabilir ve bu yöntemle farklı metaller biriktirebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Zheng, J. and He, L., Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for the Chemical Analysis of Food, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 13, 317–328, **2014**.
- [2] Raman, C. V. and Krishnan, K. S., A New Type of Secondary Radiation, *Nature*, 121, 501–502, **1928**.
- [3] Smith, E. and Dent, G., *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*, John Wiley&Sons Ltd., **2005**.
- [4] Kneipp, K., Kneipp, H., Itzkan, I., Dasari, R., and Feld, M., Surface-enhanced Raman scattering and biophysics, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 14, 597–624, **2002**.
- [5] Fleischmann, M., Hendra, P. J., and McQuillan, A. J., Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode, *Chemical Physics Letters*, 26, 163–166, **1974**.
- [6] Jeanmaire, D. L. and Van Duyne, R. P., Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 84, 1–20, **1977**.
- [7] Albrecht, M. G. and Creighton, J. A., Anomalous Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode, *Journal of the American Chemical Society*, 99, 5215–5217, **1977**.
- [8] Willets, K. A. and Van Duyne, R. P., Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing, *Annual Review of Physical Chemistry*, 58, 267–297, **2007**.
- [9] Ko, H., Singamaneni, S., and Tsukruk, V. V., Nanostructured surfaces and assemblies as SERS media, *Small*, 4, 1576–1599, **2008**.
- [10] Mock, J. J., Barbic, M., Smith, D. R., Schultz, D. A., and Schultz, S., Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles, *Journal of Chemical Physics*, 116, 6755–6759, **2002**.
- [11] Tao, A., Sinsersuksakul, P., and Yang, P., Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures, *Angewandte Chemie - International Edition*, 45, 4597–4601, **2006**.
- [12] Kuncicky, D. M., Prevo, B. G., and Velev, O. D., Controlled assembly of SERS substrates templated by colloidal crystal films, *Journal of Materials Chemistry*, 16, 1207–1211, **2006**.
- [13] Zapata, F., López-López, M., and García-Ruiz, C., Detection and identification of explosives by surface enhanced Raman scattering, *Applied Spectroscopy Reviews*, 51, 227–262, **2016**.
- [14] Yan, F. and Vo-Dinh, T., Surface-enhanced Raman scattering detection of chemical and biological agents using a portable Raman integrated tunable sensor, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 121, 61-66, **2007**.

- [15] Hakonen, A., Andersson, P. O., Stenbæk Schmidt, M., Rindzevicius, T., and Käll, M., Explosive and chemical threat detection by surface-enhanced Raman scattering: A review, *Analytica Chimica Acta*, 893, 1–13, **2015**.
- [16] Shafer-Peltier, K. E., Haynes, C. L., Glucksberg, M. R., and Van Duyne, R. P., Toward a glucose biosensor based on surface-enhanced Raman scattering, *Journal of the American Chemical Society*, 125, 588-593, **2003**.
- [17] Turkevich, J., Stevenson, P.C., Hillier, J., A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold, *Discussions of Faraday Society*, 11, 55–75, **1951**.
- [18] Kumeria, T., Santos, A., and Losic, D., Nanoporous anodic alumina platforms: engineered surface chemistry and structure for optical sensing applications., *Sensors (Basel, Switzerland)*, 14, 11878–918, **2014**.
- [19] Keller, F., Hunter, M. S., and Robinson, D. L., Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum, *Journal of The Electrochemical Society*, 100, 411, **1953**.
- [20] Zhu, Y. Y., Ding, G. Q., Ding, J. N., and Yuan, N. Y., AFM, SEM and TEM studies on porous anodic alumina, *Nanoscale Research Letters*, 5, 725–734, **2010**.
- [21] Ji, N., Ruan, W., Wang, M., And, Z. L., and Zhao, B., Fabrication of silver decorated anodic aluminum oxide substrate and its optical properties on surface-enhanced Raman scattering and thin film interference, *Langmuir*, 25, 11869–11873, **2009**.
- [22] Ko, H., Chang, S., and Tsukruk, V. V., Porous substrates for label-free molecular level detection of nonresonant organic molecules, *ACS Nano*, 3, 181–188, **2009**.
- [23] Mondal, B. and Saha, S. K., Fabrication of SERS substrate using nanoporous anodic alumina template decorated by silver nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 497, 89–93, **2010**.
- [24] Takahashi, H. and Chiba, M., Role of anodic oxide films in the corrosion of aluminum and its alloys, *Corrosion Reviews*, 36, 35, **2018**.
- [25] Li, W., Cochell, T., and Manthiram, A., Activation of aluminum as an effective reducing agent by pitting corrosion for wet-chemical synthesis, *Scientific Reports*, 3, 1–7, **2013**.
- [26] Smith, E. and Dent, G., *Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach*, John Wiley & Sons, Ltd, **2005**.
- [27] Le Ru, E. and Etchegoin, P., *Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy*, Elsevier, **2009**.
- [28] Skoog, D. A., Holler, F., and Nieman, T., *Principles of Instrumental Analysis*, Brooks/Cole, **1998**.
- [29] Larkin, P. J., *IR and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier, **2017**.
- [30] Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, **1998**.

- [31] Tian, Z. and Ren, B., *Raman Spectroscopy of Electrode Surfaces, Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag, **2007**.
- [32] Sun, G., *Surface-enhanced Raman Spectroscopy Investigation of Surfaces and Interfaces in Thin Films on Metals*, Doctoral Thesis, Ruhr Universitat Bochum, Bochum, **2007**.
- [33] Lewis, I.R., Edwards, H., *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to Process Line*, Taylor and Francis, **2001**.
- [34] D.W.Ball, Theory of Raman spectroscopy, *Spectroscopy*, 16, 28–30, **2001**.
- [35] Skoog, D. A., Holler, F. J., and Crouch, S. R., *Principles of Instrumental Analysis*, Sixth Edition, Thompson Brooks/Cole, **1998**.
- [36] Shea, J. J., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, IEEE Electrical Insulation Magazine, **1998**.
- [37] Vo-Dinh, T., Surface-enhanced Raman spectroscopy using metallic nanostructures, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 17, 557–582, **1998**.
- [38] Tian, Z., Ren, B., and Wu, D., Surface-Enhanced Raman Scattering: From Noble to Transition Metals and from Rough, *The Journal of Physical Chemistry*, 106, 9463–9483, **2002**.
- [39] Etchegoin, P., Cohen, L. F., Hartigan, H., Brown, R. J. C., Milton, M. J. T., and Gallop, J. C., Electromagnetic contribution to surface enhanced Raman scattering revisited, *Journal of Chemical Physics*, 119, 5281–5289, **2003**.
- [40] Otto, A., Mrozek, I., Grabhorn, H., and Akemann, W., Surface-enhanced Raman scattering, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4, 1143–1212, **1992**.
- [41] Yan, B., Thubagere, A., Premasiri, W. R., Ziegler, L. D., Negro, L. D., and Reinhard, B. M., Engineered SERS substrates with multiscale signal enhancement: nanoparticle cluster arrays, *ACS Nano*, 3, 1190–1202, **2009**.
- [42] Sharma, B., Frontiera, R. R., Henry, A., Ringe, E., and Duyne, R. P. Van, SERS: Materials, applications, and the future Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) is a powerful vibrational, *Materials Today*, 15, 16–25, **2012**.
- [43] Campion, A., Kambhampati, P., Surface-enhanced Raman scattering, *Chemical Society Reviews*, 27, 241, **1998**.
- [44] Nie, S. and Emory, S. R., Probing single molecules and single nanoparticles by surface enhanced raman scattering, *Science*, 275, 1102–1106, **1997**.
- [45] Le Ru, E. C. and Etchegoin, P. G., *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, Elsevier, **2009**.
- [46] Silver, C., Hildebrandt, P., and Stockburger, M., Surface-enhanced resonance raman spectroscopy of rhodamine 6G adsorbed on colloidal silver, *Journal of Physical Chemistry*, 88, 5935–5944, **1984**.
- [47] Le Ru, E. C. and Etchegoin, P. G., Quantifying SERS enhancements, *MRS Bulletin*, 38, 631–640, **2013**.

- [48] Félidj, N. Aubard, J., Levi, G., Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surface-enhanced Raman scattering, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 65, 1–9, **2002**.
- [49] Zhao, J., Dieringer, J., and Zhang, X., Wavelength-scanned surface-enhanced resonance Raman excitation spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 19302–19310, **2008**.
- [50] Cai, W. B., Ren, B., Li, X. Q., Tian, Z. Q., Investigation of surface-enhanced Raman scattering from platinum electrodes using a confocal Raman microscope: dependence of surface roughening pretreatment, *Surface Science*, 406, 9–22, **1998**.
- [51] Le Ru, E. C., Blackie, E. J., Meyer, M., and Etchegoin, P. G., Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: A comprehensive study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 13794–13803, **2007**.
- [52] Fan, M., Andrade, G. F. S., and Brolo, A. G., A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry, *Analytica Chimica Acta*, 693, 7–25, **2011**.
- [53] Freeman, R. G. Krabar K.C., Allison K.J., Natan, M.J., Self-assembled metal colloid monolayers: An approach to SERS substrates, *Science*, 267, 1629–1632, **1995**.
- [54] Wang, Y., Ruan, W., Lombardi, J. R., Direct observation of surface-enhanced Raman scattering in ZnO nanocrystals, *Journal of Raman Spectroscopy*, 40, 1072–1077, **2009**.
- [55] Kaminska, A., Inya-Agha, O., Forster, R. J., and Keyes, T. E., Chemically bound gold nanoparticle arrays on silicon: Assembly, properties and SERS study of protein interactions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 4172–4180, **2008**.
- [56] Cerf, A., Molnár, G., and Vieu, C., Novel approach for the assembly of highly efficient SERS substrates, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 1, 2544–2550, **2009**.
- [57] Felicia Toderas, Monica Baia, L. B. and S. A., Controlling gold nanoparticle assemblies for efficient surface-enhanced Raman scattering and localized surface plasmon resonance sensors, *Nanotechnology*, 18, 255702, **2007**.
- [58] Le Ru, E. C., Etchegoin, P. G., and Meyer, M., Enhancement factor distribution around a single surface-enhanced Raman scattering hot spot and its relation to single molecule detection, *Journal of Chemical Physics*, 125, 1–14, **2006**.
- [59] Cialla, D., März, A., Böhme, R., Theil, F., and Weber, K., Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Progress and trends, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403, 27–54, **2012**.
- [60] Thompson, G. E. and Wood, G. C., Porous anodic film formation on aluminium, *Nature*, 290, 230–232, **1981**.
- [61] Edwards, J. D. and Keller, F., Formation of anodic coatings on aluminum, *Transactions of the Electrochemical Society*, 79, 135–144, **1941**.

- [62] Santos, A., Kumeria, T., and Losic, D., Nanoporous anodic alumina: A versatile platform for optical biosensors, *Materials*, 7, 4297–4320, **2014**.
- [63] Zhu, Z., Garcia-Gancedo, L., Liu, Q., Flewitt, A., Milne, W. I., and Moussy, F., Size-Tunable Porous Anodic Alumina Nano-Structure for Biosensing, *Soft Nanoscience Letters*, 01, 55–60, **2011**.
- [64] Shi, H., Yeh, J., Part I: recent developments in nanoelectrodes for biological measurements., *Nanomedicine*, 2, 587–598, **2007**.
- [65] Chong, A. S. M., Tan, L. K., Deng, J., and Gao, H., Soft imprinting: Creating highly ordered porous anodic alumina templates on substrates for nanofabrication, *Advanced Functional Materials*, 17, 1629–1635, **2007**.
- [66] Gyurcsányi, R. E., Chemically-modified nanopores for sensing, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 27, 627–639, **2008**.
- [67] Masuda, H., Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution, *Journal of The Electrochemical Society*, 144, L127, **1997**.
- [68] Lee, W., Ji, R., Gösele, U., and Nielsch, K., Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization, *Nature Materials*, 5, 741–747, **2006**.
- [69] Masuda, H., Yada, K., and Osaka, A., Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 37, **1998**.
- [70] Sulka, G. D., *Nanostructured of Electrochemistry: Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing*, Wiley-VCH, 1–116, **2008**.
- [71] Santos, A., Kumeria, T., and Losic, D., Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 44, 25–38, **2013**.
- [72] Thorat, S., Diaspro, A., Scarpellini, A., Povia, M., and Salerno, M., Comparative study of loading of anodic porous alumina with silver nanoparticles using different methods, *Materials*, 6, 206–216, **2013**.
- [73] Chen, J., Feng, S., Gao, F., Grant, E., and Xu, J., Fabrication of SERS-Active Substrates using Silver Nanofilm-Coated Porous Anodic Aluminum Oxide for Detection of Antibiotics, *Journal of Food Science*, 4, 834–840, **2015**.
- [74] Brenner, A. and Riddell, G. E., Nickel plating on steel by chemical reduction, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 37, 31, **1946**.
- [75] Rao, C. R. K. and Trivedi, D. C., Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 613–631, **2005**.
- [76] Liu, F.-M. and Green, M., Efficient SERS substrates made by electroless silver deposition into patterned silicon structures, *Journal of Materials Chemistry*, 14, 1526, **2004**.

- [77] Pannico, M., Rea, I., Chandrasekaran, S., Musto, P., Voelcker, N. H., and De Stefano, L., Electroless Gold-Modified Diatoms as Surface-Enhanced Raman Scattering Supports, *Nanoscale Research Letters*, 11, **2016**.
- [78] Gutés, A., Carraro, C., and Maboudian, R., Silver dendrites from galvanic displacement on commercial aluminum foil as an effective SERS substrate, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 1476–1477, **2010**.
- [79] Porter, L. A., Choi, H. C., Ribbe, A. E., and Buriak, J. M., Controlled Electroless Deposition of Noble Metal Nanoparticle Films on Germanium Surfaces, *Nano Letters*, 2, 1067–1071, **2002**.
- [80] Alia, S. M., Yan, Y. S., and Pivovar, B. S., Galvanic displacement as a route to highly active and durable extended surface electrocatalysts, *Catalyst Science and Technology*, 4, 3589–3600, **2014**.
- [81] Papaderakis, A. and Mintsouli, I., Georgieva, J., Sotiropoulos, S., Electrocatalyst Prepared by Galvanic Replacement, *Catalyst*, **2017**.
- [82] Haynes W. M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th Edition, *CRC Press*, **2017**.
- [83] Paunovic, M. and Schlesinger, M., *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley Sons Inc., **2006**.
- [84] Lee, W., Scholtz, R., Nielsch, K., Gösele, U., A template-based electrochemical method for the synthesis of multisegmented metallic nanotubes, *Angew. Chem.*, 117, 6204-6208, **2005**.
- [85] Chang, S., Combs, Z. A., Gupta, M. K., Davis, R. and Tsukruk, V., In situ growth of silver nanoparticles in porous membranes for surface-enhanced Raman scattering, *Applied Material and Interfaces*, 2, 3333-3339, **2010**.
- [86] Peng, K., Yan, Y., Gao, S., and Zhu, J., Dendrite-assisted growth of silicon nanowires in electroless metal deposition, *Advanced Functional Materials*, 13, 127–132, **2003**.
- [87] Ye, W., Chen, Y., Zhou, F., Wang, C., and Li, Y., Fluoride-assisted galvanic replacement synthesis of Ag and Au dendrites on aluminum foil with enhanced SERS and catalytic activities, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 18327, **2012**.
- [88] Szklarska-Smialowska, Z., Pitting corrosion of aluminum, *Corrosion Science*, 41, 1743–1767, **1999**.
- [89] Atanasoska, L. D., Dražić, D. M., Despić, A. R., and Zalar, A., Chloride ion penetration into oxide films on aluminum. Auger and XPS studies, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 182, 179–186, **1985**.
- [90] Tomcsányi, L., Varga, K., Bartik, I., Horányi, H., and Maleczki, E., Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys-II. Study of the interaction of chloride ions with a passive film on aluminium and initiation of pitting corrosion, *Electrochimica Acta*, 34, 855–859, **1989**.
- [91] McCafferty, E., The electrode kinetics of pit initiation on aluminum, *Corrosion Science*, 37, 481–492, **1995**.
- [92] Muñoz, A. G. and Bessone, J. B., Pitting of aluminium in non-aqueous chloride media, *Corrosion Science*, 41, 1447–1463, **1999**.

- [93] Wang, X., A., Kong, X., Review of recent progress of plasmonic materials and nano-structures for Surface Enhanced Raman Scattering, *Materials*, 8, 3024-3052, **2015**.
- [94] Sharma, B., Cardinal, F. M., Kleinman S. M., High-performance SERS substrates: Advances and challenges, *MRS Bulletin*, 38, 615–624, **2013**.
- [95] Fernanda Cardinal, M., Rodríguez-González, B., Alvarez-Puebla, R. A., Pérez-Juste, J., and Liz-Marzán, L. M., Modulation of localized surface plasmons and SERS response in gold dumbbells through silver coating, *Journal of Physical Chemistry*, 114, 10417–10423, **2010**.
- [96] Ye, X., Gao, Y., Chen, J., Reifsnnyder, D. C., Zheng, C., and Christopher, B., Seeded Growth of Monodisperse Gold Nanorods Using Bromide, *Nano Letters*, 13, 2163–2171, **2013**.
- [97] Pastoriza-Santos, I., Synthesis of Silver Nanoprisms in DMF, *Nano Letters*, 2, 903–905, **2002**.
- [98] Rycenga, M. Xia, X., Moran C. H., Generation of hot spots with silver nanocubes for single-molecule detection by surface-enhanced Raman Scattering, *Angewandte Chemie - International Edition*, 50, 5473–5477, **2011**.
- [99] Rodríguez-Fernández, J., Pérez-Juste, J., García De Abajo, F. J., and Liz-Marzán, L. M., Seeded growth of submicron Au colloids with quadrupole plasmon resonance modes, *Langmuir*, 22, 7007–7010, **2006**.
- [100] Lee, P. C. and Meisel, D., Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols, *Journal of Physical Chemistry*, 86, 3391–3395, **1982**.
- [101] Brinson, B. E., Lassiter, J. B., Levin, C. S., Bardhan, R., Mirin, N., and Halas, N. J., Nanoshells made easy: Improving Au layer growth on nanoparticle surfaces, *Langmuir*, 24, 14166–14171, **2008**.
- [102] Abalde-Cela, S., Aldeanueva-Potel, P., Mateo-Mateo, C., Rodriguez-Lorenzo, L., Alvarez-Puebla, R. A., and Liz-Marzan, L. M., Surface-enhanced Raman scattering biomedical applications of plasmonic colloidal particles, *Journal of The Royal Society Interface*, 7, S435–S450, **2010**.
- [103] Rycenga, M., Kim, M. H., Camargo, P. H. C., Cobley, C., Li, Z. Y., and Xia, Y., Surface-enhanced raman scattering: comparison of three different molecules on single-crystal nanocubes and nanospheres of silver, *Journal of Physical Chemistry A*, **2009**.
- [104] Boisselier, E. and Astruc, D., Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity, *Chemical Society Reviews*, 38, 1759, **2009**.
- [105] Daniel, M. and Astruc, D., Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology., *Chemical reviews*, 104, 293–346, **2004**.
- [106] Saha, K., Agasti, S., Kim, C., Li, X., and Rotello, V., Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing, *Chemical reviews*, 112, 2739–2779, **2012**.

- [107] Bastús, N. G., Comenge, J., and Puentes, V., Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm, *Langmuir*, 27, 11098, **2011**.
- [108] Hegarty, T. W., Temperature Coefficient (Q₁₀), Seed Germination and Other Biological Processes, *Nature*, 243, 305–306, **1973**.
- [109] Ji, X., Song, X., Li, J., Bai, Y., Yang, W., and Peng, X., Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate, *Journal of American Chemical Society*, 129, 13939–13948, **2007**.
- [110] Ojea-Jiménez, I., Romero, F. M., Bastus, N. G., Puentes, V., Small gold nanoparticles synthesized with sodium citrate and heavy water: Insights into the reaction mechanism, *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 1800–1804, **2010**.
- [111] Deegan, R. D., Bakajin, O., Dupont, T. F., Huber, G., Nagel, S. R., and Witten, T. A., Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature*, 389, 827–829, **1997**.
- [112] Wen, J. T., Ho, C., and Lillehoj, P. B., Coffee ring aptasensor for rapid protein detection, *Langmuir*, 29, 8440–8446, **2013**.
- [113] Zhang, D., Xie, Y., Mrozek, M. F., Ortiz, C., Davisson, V. J., and Ben-Amotz, D., Raman detection of proteomic analytes, *Analytical Chemistry*, 75, 5703–5709, **2003**.
- [114] Liu, Y., Huang, C. Z., and Li, Y. F., Fluorescence assay based on preconcentration by a self-ordered ring using berberine as a model analyte, *Analytical Chemistry*, 74, 5564–5568, **2002**.
- [115] Wong, T., Chen, T., Shen, X., and Ho, C., Nanochromatography driven by the coffee ring effect, *Analytical Chemistry*, 83, 1871–1873, **2011**.
- [116] Halvorson, R. A. and Vikesland, P. J., Drop coating deposition raman (DCDR) for microcystin-LR identification and quantitation, *Environmental Science and Technology*, 45, 5644–5651, **2011**.
- [117] Wang, W., Yin, Y., Tan, Z., and Liu, J., Coffee-ring effect-based simultaneous SERS substrate fabrication and analyte enrichment for trace analysis, *Nanoscale*, 6, 9588, **2014**.
- [118] Greer, F. R., Infant Methemoglobinemia: The role of dietary nitrate in food and water, *Pediatrics*, 116, 784–786, **2005**.
- [119] Zarate, N., Irazu, E., Araujo, A. N., Montenegro, M. C. B. S. M., and Perez-Olmos, R., Simultaneous determination of potassium and nitrate ions in mouthwashes using sequential injection analysis with potentiometric detection, *Analytical Science*, 24, 803–807, **2008**.
- [120] Moorcroft, M., Detection and determination of nitrate and nitrite: A review, *Talanta*, 54, 785–803, **2001**.
- [121] Dall'Osto, M., Harrison, R. M., Coe, H., Williams, P. I., and Allan, J. D., Real time chemical characterization of local and regional nitrate aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 9, 3709–3720, **2008**.

- [122] Vanrolleghem, P. a and Lee, D. S., On-line monitoring equipment for wastewater treatment processes: state of the art, *Water science and technology*, 47, 1–34, **2003**.
- [123] Gajaraj, S., Fan, C., Lin, M., and Hu, Z., Quantitative detection of nitrate in water and wastewater by surface-enhanced Raman spectroscopy, *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 5673–5681, **2013**.
- [124] He, L., Kim NJ., Hu, Z., and Lin, M., Use of a Fractal-like gold nanostructure in surface-enhanced Raman spectroscopy for detection of selected food contaminants, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 9843–9847, **2008**.
- [125] Ahmadjian, M. and Brown, C. W., Feasibility of remote detection of water pollutants and oil slicks by laser excited Raman spectroscopy, *Environmental Science and Technology*, 452–453, **1962**.
- [126] Cunningham, K. M., Goldberg, M. C., and Weiner, E. R., Investigation of detection limits for solutes in water measured by laser Raman spectrometry, *Analytical Chemistry*, 49, 70–75, **1977**.
- [127] Furuya, N., Matsuyuki, A., Higuchi, S., and Tanaka, S., Determination of nitrate ion in waste and treated waters by laser raman spectrometry, *Water Research*, 13, 371–374, **1979**.
- [128] Ianoul, A., Coleman, T., and Asher, S. A., UV resonance Raman spectroscopic detection of nitrate and nitrite in wastewater treatment processes, *Analytical Chemistry*, 74, 1458–1461, **2002**.
- [129] Mosier-Boss, P. A. and Lieberman, S. H., Detection of Anions by Normal Raman Spectroscopy and Surface-enhanced Raman Spectroscopy of Cationic-coated Substrates, *Applied Spectroscopy*, 57, 1129–1137, **2003**.
- [130] Choi, O., Clevenger, T. E., Deng, B., Surampalli, R. Y., Ross, L., and Hu, Z., Role of sulfide and ligand strength in controlling nanosilver toxicity, *Water Research*, 43, 1879–1886, **2009**.
- [131] Tran, C. T. K., Tran, H. T. T., Bui, H. T. T., Dang, T. Q., and Nguyen, L. Q., Determination of low level nitrate/nitrite contamination using SERS-active Ag/ITO substrates coupled to a self-designed Raman spectroscopy system, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2, 172–177, **2017**.
- [132] Li, F., Zhang, L., and Metzger, R., On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide, *Chemistry of materials*, 10, 2470–2480, **1998**.
- [133] Belwalkar, A., Grasing, E., Van Geertruyden, W., Huang, Z., and Misiolek, W. Z., Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes, *Journal of Membrane Science*, **2008**.
- [134] Cejkova, J., Prokopec, V., Brazdova, S., Kokaislova, A., Matejka, P., and Stepanek, F., Characterization of copper SERS-active substrates prepared by electrochemical deposition, *Applied Surface Science*, **2009**.
- [135] Amendola, V. and Meneghetti, M., Size evaluation of gold nanoparticles by UV-vis spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**.

- [136] Hong, S. and Li, X., Optimal size of gold nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy under different conditions, *Journal of Nanomaterials*, **2013**.
- [137] Joseph, V., Matschulat, A., Polte, J., Rolf, S., Emmerling, F., and Kneipp, J., SERS enhancement of gold nanospheres of defined size, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2011**.
- [138] Kerker, M. Siiman, O., Surface enhanced Raman scattering (SERS) of citrate ion adsorbed on colloidal silver, *Applied Optics*, 19, 3253–3255, **1980**.
- [139] Park, J. and Shumaker-parry, J. S., Structural study of citrate layers on gold nanoparticles: role of intermolecular interactions in stabilizing nanoparticles, *Journal of American Chemical Society*, 136, 1907-1921, **2014**.
- [140] Xu, M., Larentzos, J. P., Roshdy, M., Criscenti, L. J., and Allen, H. C., Aqueous divalent metal–nitrate interactions: hydration versus ion pairing, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 4793, **2008**.
- [141] Klopogge, J.. and Frost, R., Raman microscopy study of basic aluminium nitrate, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55, 163–169, **1998**.
- [142] El-Brolosy, T. A., Shape and size dependence of the surface plasmon resonance of gold nanoparticles studied by Photoacoustic technique, *The European Physical Journal Special Topics*, 153, 361-364, **2008**.
- [143] Hong, S. and Li, X., Optimal size of gold nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy under different conditions, *Journal of Nanomaterials*, **2013**.
- [144] Israelsen, N. D., Hanson, C., and Vargis, E., Nanoparticle properties and synthesis effects on surface-enhanced Raman scattering enhancement factor: an introduction, *The Scientific World Journal*, **2015**.
- [145] Botti, S., Cantarini, L., Almagro, S., Puiu, A., and Rufoloni, A., Assessment of SERS activity and enhancement factors for highly sensitive gold coated substrates probed with explosive molecules, *Chemical Physics Letters*, 592, 277-282, **2014**.
- [146] Mayer, A. and Schatz, G. C., Enhanced polarizability of aromatic molecules placed in the vicinity of silver clusters, *Journal of Physics Condensed Matter*, 21, **2009**.
- [147] Eunice Li-Chan, John Chalmers, Peter G., *Applications of Vibrational Spectroscopy in Food Science*, Wiley, **2011**.
- [148] Moskovits, M., Persistent misconceptions regarding SERS, *Physical Chemistry, Chemical Physics*, 15, 5301, **2013**.
- [149] Tian, F., Bonnier, F., Casey, A., Shanahan, A. E., and Byrne, H. J., Surface enhanced Raman scattering with gold nanoparticles: effect of particle shape, *Analytical Methods*, 6, 9116–9123, **2014**.

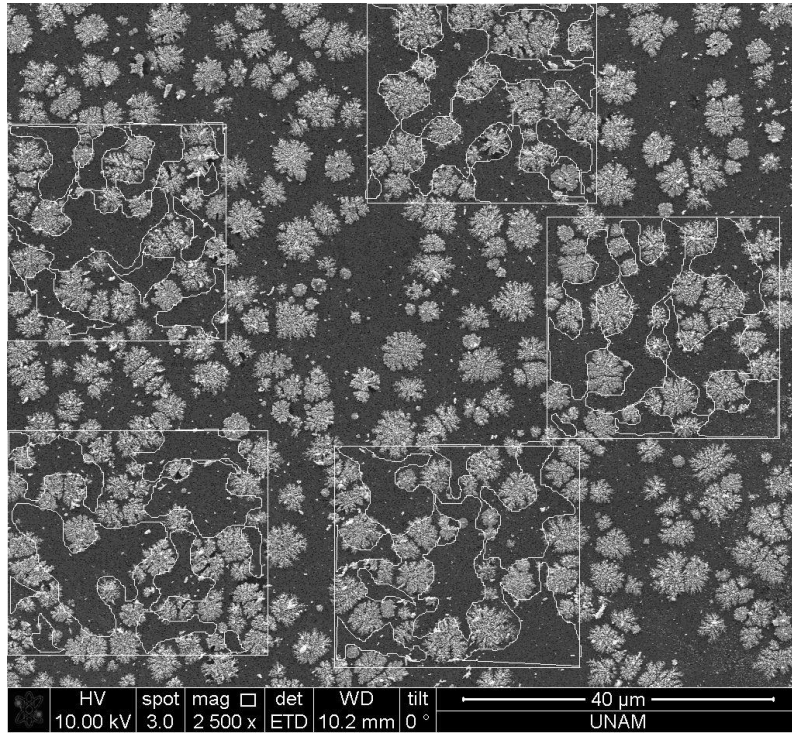
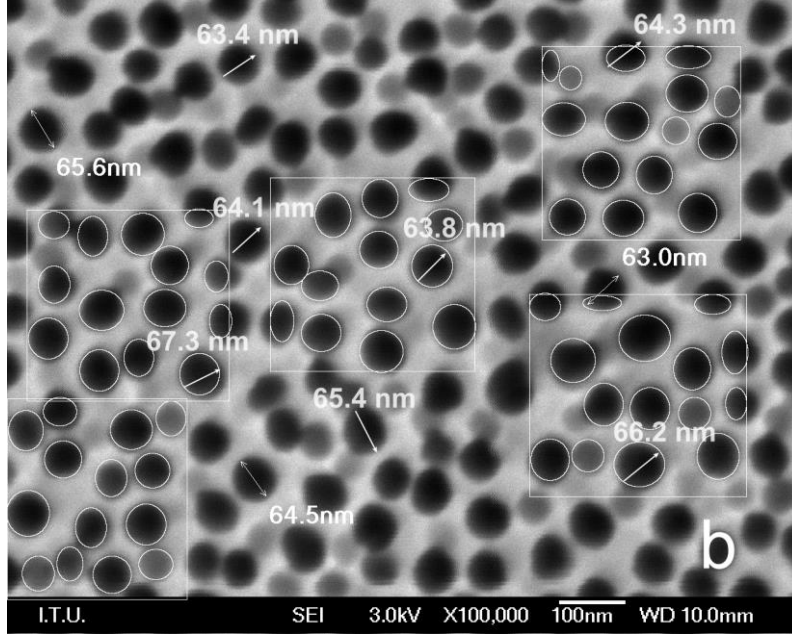
EKLER

EK-1. Deney Düzeneginin Fotoğrafi



EK-2. Image J Programı ile Yapılan Ölçümler İçin Örnek Gösterimler

SEM görüntüleri üzerinden Image J programı ile aşağıdaki şekillerdeki gibi birim alanlar belirlenerek ölçümler alınmış ve bu ölçümlere göre ortalama değerler ve standart sapma hesaplamaları yapılmıştır.



EK-3. Örnek Güçlendirme Faktörü Hesaplaması

$$S = 1,22 \lambda / NA$$

$$S_{\text{lazer}} = 2,4 \mu\text{m}$$

$$r_{\text{lazer}} = 1,2 \mu\text{m}$$

$$A_{\text{lazer}} = 4,52 \mu\text{m}^2$$

$$h = 2 r_{\text{lazer}}^2 \pi / \lambda$$

$$h = 11,52 \mu\text{m}$$

$$\rho = 1,72 \text{ g/cm}^3$$

$$m = 80,043 \text{ g/mol}$$

$$N_0 = A \cdot h \cdot \rho / m \cdot N_{\text{Avogadro}}$$

$$N_0 = 6,6 \times 10^{11} \text{ molekül}$$

$$I_0 = 550$$

$$N_{\text{yüzey}} = C_{\text{yüzey}} \cdot V_{\text{yüzey}} \cdot N_{\text{Avogadro}}$$

$$C_{\text{yüzey}} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$V_{\text{yüzey}} = 2 \mu\text{l}$$

$$r_2 = 2,5 \text{ mm}$$

$$r_3 = 1,5 \text{ mm}$$

$$N_{\text{YGRS}} = N_{\text{yüzey}} \cdot [(r_{\text{lazer}})^2 / (r_3^2 - r_2^2)] \cdot 0,80$$

$$N_{\text{YGRS}} = 4,33 \times 10^8 \text{ molekül}$$

$$I_{\text{YGRS}} = 4509$$

$$EF = [I_{\text{YGRS}} / N_{\text{YGRS}}] / [I_0 / N_0]$$

$$EF = 1,25 \times 10^4$$

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Tuğba TEZCAN

Doğum Yeri : Bursa

Medeni Hali : Evli

E-posta : ttezcan3@gmail.com

Adresi : Remzi Oğuz Arık Mah. Şimşek Sok. 26/20 Aşağı Ayrancı
Çankaya/Ankara

Eğitim

Lise : Bursa Cumhuriyet Lisesi

Lisans : Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans : Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü

Doktora : Hacettepe Üniversitesi Nanoteknoloji ve Nanotıp Bölümü

Yabancı Dil Düzeyi

İngilizce (YDS: 85)

İş Deneyimi

Proje Uzmanı – K.K.Tek. ve Prj.Ynt.D.Bşk.lığı 2005 - halen devam ediyor.

Deneyim Alanları

Malzeme bilimi

Nanoteknoloji

SERS yüzeyleri

Proje yönetimi

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu İle Katıldığı Toplantılar



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
NANOTEKNOLOJİ VE NANOTİP ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 01/10/2018

Tez Başlığı / Konusu: RAMAN SİNYALİNİN GÜÇLENDİRİLMESİNE YÖNELİK NANOYAPILI SENSÖR YÜZEYİNİN HAZIRLANMASI

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 92 sayfalık kısmına ilişkin, 01/10/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 2 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dahil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması, Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

01/10/2018

Adı Soyadı: Tuğba TEZCAN
Öğrenci No: N10248334
Anabilim Dalı: Nanoteknoloji ve Nanotıp
Programı: Doktora
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

Prof. Dr. İsmail Hakkı BOYACI