

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**



**MERKEZ METAL ATOMU İÇEREN VE İÇERMİYEN
OKTAKİS FTALOSİYANİN MADDELERİ KULLANILARAK
ÜRETİLEN İNCE FİLMLEİN UÇUCU ORGANİK BUHARLAR
İLE ETKİLEŞME ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BERNA İLHAN

BALIKESİR, NİSAN - 2015

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**



**MERKEZ METAL ATOMU İÇEREN VE İÇERMİYEN
OKTAKİS FTALOSİYANİN MADDELERİ KULLANILARAK
ÜRETİLEN İNCE FİLMLERİN UÇUCU ORGANİK BUHARLAR
İLE ETKİLEŞME ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BERNA İLHAN

BALIKESİR, NİSAN - 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

Berna İLHAN tarafından hazırlanan “**MERKEZ METAL ATOMU İÇEREN VE İÇERMİYEN OKTAKİS FTALOSİYANİN MADDELERİ KULLANILARAK ÜRETİLEN İNCE FİMLERİN UÇUCU ORGANİK BUHARLAR İLE ETKİLEŞME ÖZELLİKLERİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 06.04.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

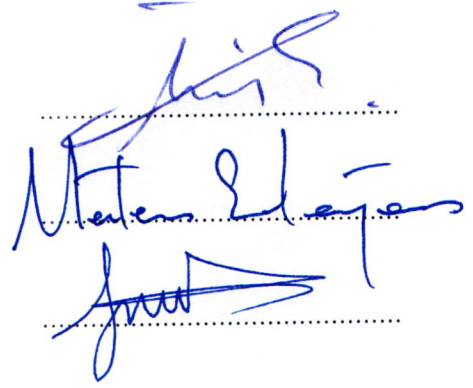
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. İnci ÇAPAN

Üye
Prof. Dr. Matem Erdoğan

Üye
Yrd. Doç. Dr. Funda Yükrük



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 2011/24 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**MERKEZ METAL ATOMU İÇEREN VE İÇERMEYEN OKTAKİS
FTALOSİYANİN MADDELERİ KULLANILARAK ÜRETİLEN İNCE
FİLMLEİN UÇUCU ORGANİK BUHARLAR İLE ETKİLEŞME
ÖZELLİKLERİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
BERNA İLHAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. İNCİ ÇAPAN)
BALIKESİR, NİSAN - 2015**

Bu çalışmada Metalsiz Ftalosiyanın, Bakır ve Çinko içerikli Ftalosiyanın türevleri Lagmuir-Blodgett (LB) ince film maddesi olarak seçilmiştir. Bu maddelerin su yüzeyindeki davranışları LB ince film tekniği ile incelenmiştir. Tek vagonlu LB ince film teknesi kullanılarak kuartz cam, kuartz kristal ve altın yüzeye transfer işlemi gerçekleştirilmiştir. LB ince filmler, Mor Ötesi (UV)-Görünür Bölge Spektrofotometresi ve Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir. Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Tekniği ve Yüzey Plazmon Rezonans tekniği kullanarak ince filmlerin organik buharlar ile etkileşimi incelenmiştir. Organik buhar olarak aromatik hidrokarbonlar (benzen ve toluen), alkoller (metanol ve etanol) ve klorlu alifatik hidrokarbonlar (kloroform, diklorometan ve karbontetraklorür) kullanılmıştır. İnce filmlerin gaz molekülleri ile etkileşimi dipol-dipol etkileşimi veya hidrojen bağı etkileşimi cinsinden analiz edilmiştir. Yüksek kırılma indeksine sahip olan organik gaz moleküllerinin QCM tekniğine göre SPR tekniğinde daha yüksek bir tepki gösterdiği görülmüştür. Deneilerin QCM tekniği ile yapılması merkez metal atom gaz tepkisini kuvvetlendirirken, SPR tekniğinde aynı etki gözlenmemiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Langmuir-Blodgett (LB) ince film, ftalosiyanın, UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi, organik buhar, SPR, QCM

ABSTRACT

ORGANIC VAPOUR INTERACTION PROPERTIES OF THIN FILMS FABRICATED USING METAL FREE AND METALLATED OCTAKIS PHTHALOCYANINE MATERIALS

**MSC THESIS
BERNA İLHAN**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS
(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. İNCİ ÇAPAN)
BALIKESİR, APRİL - 2015**

Metal free phthalocyanine and Cu and Zn incorporated phthalocyanine organic materials have been selected as Langmuir Blodgett (LB) thin film materials. The behavior of these materials on the water surface has been investigated using the LB thin film technique. Using single compartment LB thin film technique transfer onto quartz glass, quartz crystal and gold coated substrates have been made. The LB thin films have been characterized using UV-Visible Spectrophotometer and Surface Plasmon Resonance (SPR) Technique. The interaction of the thin films with the organic vapours have been investigated using Quartz Crystal Microbalance (QCM) and Surface Plasmon Resonance techniques. Aromatic hydrocarbons (benzene and toluene), alcohols (methanol and ethanol) and chlorinated aliphatic hydrocarbons (chloroform, dichloromethane and carbon tetrachloride) have been used as analyte organic vapours. The interaction of the gas molecules with the thin films have been analyzed in terms of dipol-dipol interaction and hydrojen bonds. It is found that the organic gas molecules with higher refractive index show higher response via QCM technique compared with the SPR technique. It is also found that the investigation performed by QCM technique enhance the central metal atom effect while similar effect could not been observed via SPR technique.

KEYWORDS: Langmuir Blodgett (LB) thin film, phthalocyanine, UV-Visible Spectrophotometer, organic vapours, SPR, QCM

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. GAZ SENSÖRLERİ	3
2.1 Gaz Sensörü Çalışma İlkesi.....	3
2.2 İdeal Gaz Sensöründe Olması Gereken Özellikler.....	5
2.3 Gaz Sensörü Çeşitleri	8
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	10
3.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği	10
3.1.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi	11
3.1.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Üretimi	13
3.1.3 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Filmlerinin Karakterizasyon Teknikleri	16
3.1.4 Langmuir-Blodgett İnce Filmlerinin Uygulama Alanları	16
3.2 Mor Ötesi (UV)-Görünür Bölge Spektrofotometresi	17
3.3 Kuartz Kristal Mikrobalsan Tekniği	19
3.4 Yüzey Plazmon Rezonans Tekniği	22
4. DENEYSEL BÖLÜM	25
4.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Maddeleri	25
4.1.1 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyanın	26
4.1.2 Bakır (II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyanın	28
4.1.3 Çinko 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyanın	29
4.1.4 Stearik Asit	30
4.2 İzoterm Grafiklerinin Elde Edilmesi	31
4.3 Langmuir-Blodgett İnce Film Üretimi	36
4.3.1 Kuartz Kristal Yüzey Üzerine Transfer İşlemi	38
4.3.2 Altın Yüzey Üzerine Transfer İşlemi	41
4.4 LB İnce Film Tekniği ile Üretilen İnce Filmlerin Karakterizasyonu	44
4.4.1 Mor Ötesi (UV)-Görünür Bölge Spektrofotometresi	44
4.5 Üretilen LB İnce Filmlerinin Organik Buharlar ile Etkileşimi	48
4.5.1 Kullanılan Organik Buharlar ve Özellikleri	48
4.5.2 Kuartz Kristal Mikrobalsan (QCM) Sistemi Kullanılarak Gerçekleştirilen Gaz Ölçümleri	51
4.5.3 Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) Sistemi Kullanılarak Gerçekleştirilen Gaz Ölçümleri	57
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	65
6. KAYNAKLAR.....	70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Gaz algılayıcı devre elemanı	3
Şekil 2.2: İdeal bir gaz algılayıcıya ait kinetik grafik.....	5
Şekil 2.3: Seçiciliği olmayan bir gaz algılayıcıya ait kinetik grafik.....	6
Şekil 2.4: Geri dönüşümü olmayan bir gaz algılayıcıya ait kinetik grafik	6
Şekil 2.5: Tek kullanımlık bir gaz algılayıcıya ait kinetik grafik	7
Şekil 2.6: Tepki hızı düşük bir gaz algılayıcıya ait kinetik grafik.....	7
Şekil 3.1: LB ince film teknesinin görünümü.....	11
Şekil 3.2: Tek vagonlu LB ince film teknesi	12
Şekil 3.3: Çift vagonlu LB ince film teknesi	13
Şekil 3.4: İdeal izoterm grafiği a) Gaz fazı b) Sıvı faz c) Katı faz d) Dağılıma fazı.....	14
Şekil 3.5: Çok tabakalı LB ince film tipleri.....	15
Şekil 3.6: Mort Ötesi (UV)-Görünür Bölge Spektrofotometresinin şematik gösterimi	17
Şekil 3.7: Kuartz Kristal Mikrobalans ölçüm sisteminin görünümü	19
Şekil 3.8: İki metal elektrot arasına yerleştirilmiş kuartz kristal	19
Şekil 3.9 : Kuartz Kristal Mikrobalans sisteminin şematik gösterimi	20
Şekil 3.10: Üretilen tabaka sayısına bağlı rezonans frekansı değişimi.....	21
Şekil 3.11: SPR ölçüm sisteminin görünümü	22
Şekil 3.12: Kretschmann modeli için SPR sisteminin şematik gösterimi	23
Şekil 3.13: Yansıma açısı değişimine bağlı yansıyan ışık şiddeti (SPR eğrisi)....	24
Şekil 4.1: Ok maddesinin kimyasal yapısı.....	27
Şekil 4.2: OkCu maddesinin kimyasal yapısı	28
Şekil 4.3: OkZn maddesinin kimyasal yapısı	29
Şekil 4.4: SA maddesinin kimyasal yapısı	31
Şekil 4.5: Ok/SA karışımına ait izoterm grafiği	33
Şekil 4.6: OkCu/SA karışımına ait izoterm grafiği	34
Şekil 4.7: OkZn/SA karışımına ait izoterm grafiği.....	35
Şekil 4.8: İdeal LB ince film transfer grafiği.....	37
Şekil 4.9: Ok/SA maddesinin kuartz kristal üzerine transfer grafiği.....	38
Şekil 4.10: OkCu/SA maddesinin kuartz kristal üzerine transfer grafiği	39
Şekil 4.11: OkZn/SA maddesinin kuartz kristal üzerine transfer grafiği	40
Şekil 4.12: Ok/SA maddesinin altın yüzey üzerine transfer grafiği	41
Şekil 4.13: OkCu/SA maddesinin altın yüzey üzerine transfer grafiği	42
Şekil 4.14: OkZn/SA maddesinin altın yüzey üzerine transfer grafiği.....	43
Şekil 4.15: Ok/SA LB filminin farklı tabakalardaki UV Spektrumları.....	45
Şekil 4.16: OkCu/SA LB filminin farklı tabakalardaki UV Spektrumları	46
Şekil 4.17: OkZn/SA LB filminin farklı tabakalardaki UV Spektrumları.....	47
Şekil 4.18: Benzen maddesinin kimyasal yapısı	48
Şekil 4.19: Toluen maddesinin kimyasal yapısı	49
Şekil 4.20: Metanol maddesinin kimyasal yapısı	49
Şekil 4.21: Etanol maddesinin kimyasal yapısı	49
Şekil 4.22: Kloroform maddesinin kimyasal yapısı	50
Şekil 4.23: Diklorometan maddesinin kimyasal yapısı	50
Şekil 4.24: Karbontetraklorür maddesinin kimyasal yapısı.....	50

Şekil 4.25: Ok/SA LB filminin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen kinetik grafiği	53
Şekil 4.26: OkCu/SA LB filminin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen kinetik grafiği	53
Şekil 4.27: OkZn/SA LB filminin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen kinetik grafiği	54
Şekil 4.28: Ok/SA LB filminin farklı konsantrasyonlardaki buharlarla etkileşimine ait kinetik grafiği	55
Şekil 4.29: OkCu/SA LB filminin farklı konsantrasyonlardaki buharlarla etkileşimine ait kinetik grafiği	56
Şekil 4.30: OkZn/SA LB filminin farklı konsantrasyonlardaki buharlarla etkileşimine ait kinetik grafiği	56
Şekil 4.31: Ok/SA LB filmine ait SPR eğrisi	58
Şekil 4.32: OkCu/SA LB filmine ait SPR eğrisi	58
Şekil 4.33: OkZn/SA LB filmine ait SPR eğrisi.....	59
Şekil 4.34: Ok/SA LB filminin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen SPR kinetik grafiği	60
Şekil 4.35: OkCu/SA LB filminini doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen SPR kinetik grafiği	61
Şekil 4.36: OkZn/SA LB filminin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen SPR kinetik grafiği	61
Şekil 4.37: Ok/SA LB filminin farklı konsantrasyonlardaki buharlarla etkileşimine ait SPR kinetik grafiği	63
Şekil 4.38: OkCu/SA LB filminin farklı konsantrasyonlardaki buharlarla etkileşimine ait SPR kinetik grafiği	63
Şekil 4.39: OkZn/SA LB filminin farklı konsantrasyonlardaki buharlarla etkileşimine ait SPR kinetik grafiği	64

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1: Ok maddesinin kimyasal formül ve özellikleri.....	27
Tablo 4.2: Ok maddesinin çözelti bilgileri.....	27
Tablo 4.3: OkCu maddesinin kimyasal formül ve özellikleri.....	28
Tablo 4.4: OkCu maddesinin çözelti bilgileri.....	29
Tablo 4.5: OkZn maddesinin kimyasal formül ve özellikleri.....	30
Tablo 4.6: OkZn maddesinin çözelti bilgileri.....	30
Tablo 4.7: SA maddesinin kimyasal formül ve özellikleri.....	31
Tablo 4.8: SA maddesinin çözelti bilgileri.....	31
Tablo 4.9: Ok/SA karışımının izoterm grafiğine ait sayısal değerler.....	33
Tablo 4.10: OkCu/SA karışımının izoterm grafiğine ait sayısal değerler.....	34
Tablo 4.11: OkZn/SA karışımının izoterm grafiğine ait sayısal değerler.....	35
Tablo 4.12: Organik buharların kimyasal formül ve özellikleri.....	51
Tablo 4.13: İnce filimlerin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen rezonans frekansı değişimi.....	54
Tablo 4.14: Tüm ince filmler ve doymuş buharlara maruz kalma durumunda altın yüzeye kıyasla SPR eğrisindeki minimum açı sapmaları.....	59
Tablo 4.15: İnce filmlerin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen yansıyan ışık şiddeti değişimleri.....	62
Tablo 4.16: İnce filmlerin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen rezonans frekansı ve yansıyan ışık şiddeti değişimleri.....	68

1. GİRİŞ

Teknoloji ve sanayinin gelişmesi ile çevreye salınan zararlı gazların yaşam alanları ve işyerlerinde tespiti amacıyla, çevre ve insan sağlığı açısından gaz sensörlerinin kullanımı önem kazanmıştır. İlk gaz sensörleri 1970'lerin başlarında inorganik maddelerden yapılmıştır. 1990'lı yıllarda organik maddelerin molekül yapılarındaki fiziksel değişimlerin incelenmesi organik maddeden sensör çalışmalarını başlatmıştır. Gaz sensör araştırmalarında daha hassas, uzun ömürlü ve düşük maliyetli sensörler hedeflenmiştir.

Organik moleküllerin katı bir yüzey (cam, plastik, vb.) üzerine transfer edilmesi Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği ile gerçekleştirilmiştir. İlk LB ince film teknesi Irwing Langmuir tarafından su yüzeyindeki moleküllerin davranışlarının incelenmesi amacıyla tasarlanmıştır. Irwing Langmuir ile birlikte çalışan Katherine Blodgett su yüzeyindeki tek molekül kalınlığındaki tabakaların katı bir yüzey üzerine transfer tekniğini geliştirerek çok katlı ince filmler üretmişlerdir. İki bilim adamı tarafından geliştirilen bu teknik ile üretilen ince filmler LB ince filmleri olarak adlandırılmıştır.

Bölüm 2'de gaz sensörlerinin çalışma ilkesi, sensör maddeleri, ideal gaz sensörlerinde olması gereken özellikler ve gaz sensör çeşitleri yer almaktadır.

Bölüm 3'de bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemler anlatılmıştır. LB ince filmlerinin üretimini sağlayan LB ince film tekniği tanıtılmıştır. LB ince filmlerinin üretim aşamaları anlatılmıştır. LB ince filmlerinin karakterizasyon teknikleri ve uygulama alanları hakkında bilgiler verilmiştir. Mor Ötesi (UV)-Görünür Bölge Spektrofotometresi, Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) ve Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) teknikleri tanıtılmıştır.

Bölüm 4 tez kapsamındaki deneysel çalışmaları içermektedir. Bu çalışmada LB ince film maddesi olarak merkez metal atomu içeren ve içermeyen oktakis ftalosiyanın maddeleri kullanılmıştır. Bu maddelere ait kimyasal yapı ve özellikler verilmiştir. LB ince film tekniği ile ftalosiyanın maddelerinin su yüzeyindeki

davranışları incelenmiştir. Kuartz cam, kuartz kristal ve altın yüzey üzerine uygun koşullarda LB ince filmler üretilmiştir. Üretilen ince filmler UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi, QCM ve SPR sistemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. İnce filmlerin organik buharlarla etkileşme özellikleri incelenmiştir. İncelemede kullanılan organik buharlara ait kimyasal yapı ve özellikler tanıtılmıştır. Üretilen ince filmlerin organik buharlara karşı tepkisi QCM ve SPR teknikleri ile ölçülmüştür ve elde edilen grafikler verilmiştir.

Bölüm 5’de ise tezin sonuç ve tartışma kısmına yer verilmiştir. Sonuç ve tartışma bölümünde deneysel sonuçlar irdelenmiş ve yorumlanmıştır.

2. GAZ SENSÖRLERİ

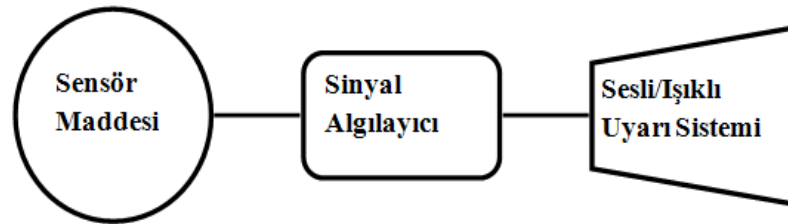
Gaz sensörleri kimyasal bir maddenin zararlı gaz ile etkileşimi sonucu değişen fiziksel ve kimyasal özelliklerine karşı seçici özellik gösteren sinyal algılayıcının verileri doğrultusunda uyarı veren sistemlerdir.

İlk gaz sensörleri 1970'lerin başlarında inorganik maddelerden yapılmıştır. 1990'lı yıllarda organik maddelerin molekül yapılarındaki fiziksel değişimlerin incelenmesi organik maddeden sensör çalışmalarını başlatmıştır. Bu çalışmalar sonucunda organik gaz sensörlerinin inorganik gaz sensörlerine göre tepki hızının ani, seçiciliğinin yüksek, dayanıklı, uzun ömürlü ve maliyetinin düşük olduğu gözlemlenmiştir ve çalışmalar organik gaz sensör üretimi ve geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır [1].

2.1 Gaz Sensörü Çalışma İlkesi

Bir gaz algılayıcı sistem Şekil 2.1'de görülen üç ana elemandan oluşmaktadır.

- 1) Sensör maddesi
- 2) Sinyal algılayıcı
- 3) Sesli/ışıklı uyarı sistemi



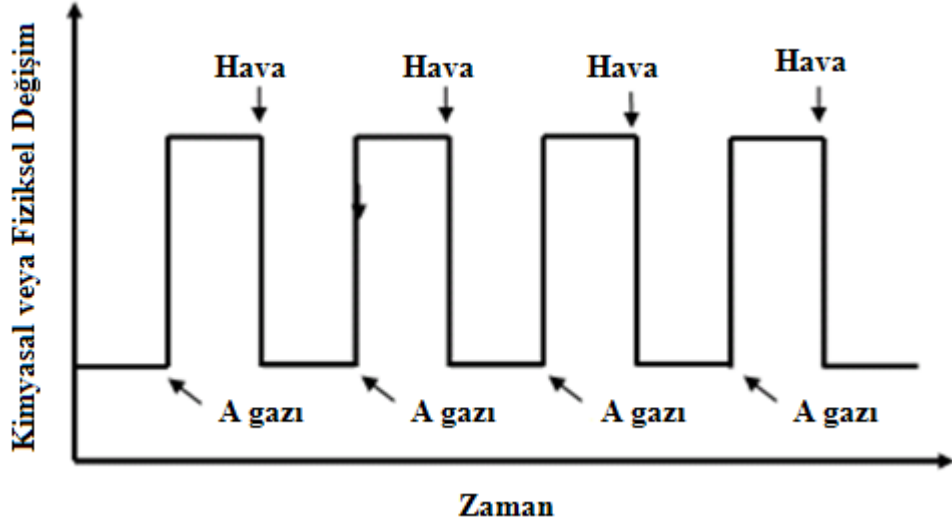
Şekil 2.1: Gaz algılayıcı devre elemanları.

Gaz ölçüm cihazları sensör maddesinden gelen sinyaller doğrultusunda çalışmaktadır. Sensör maddesi gaz algılayıcının tüm davranışlarını belirleyen en önemli bölümüdür. Sensör maddesi gaz ile etkileştiğinde fiziksel veya kimyasal

değişime uğrayabilen bir maddeden üretilmiştir. Sinyal algılayıcı ise sinyalin cinsine göre üretilmiş elektronik bir devreden oluşmaktadır. Sensör maddesi elektriksel, optik veya kimyasal özelliklerine bağlı olarak gazlarla etkileşerek fiziksel ve kimyasal değişime uğramaktadır [1]. Değişim verileri sinyal algılayıcı tarafından algılanarak sesli/ışıklı uyarı sistemine iletilerek uyarı verilmektedir [2].

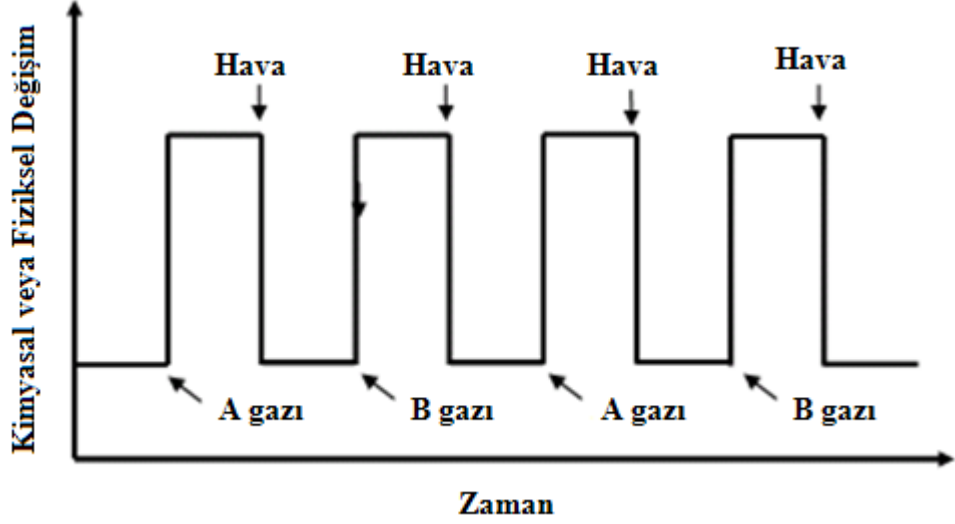
Organik maddeler içinde sensör maddesi olarak ftalosiyanın, porfirin, kalikseren ve polimer kullanılmaktadır [3-6]. Ftalosiyanınler NO_x ve O_x gibi gazlarla etkileştiğinde oksitlenme özelliği göstermektedir ve bu da elektriksel özelliklerinde değişime neden olmaktadır [7]. Porfirinler optik özellikleri ve elektronik yapıları gereğince elektron verme eğiliminde olup NO_x gazı ile etkileştiğinde elektriksel özelliklerinde belirgin değişiklikler gözlenmektedir. Ayrıca Porfirinler oksitlenme özelliği yüksek olan gazlarla etkileştiğinde, gazların gaz porfirin arasında yük aktarımına neden olması, optik bölgedeki soğurma spektrumunda gözlenebilir değişikliğe yol açmaktadır [8-9]. Kalikserenlerin molekül yapıları boşlukludur ve gaz moleküllerinin bu boşluklarda soğurulabilmesi mümkündür. Polimerler ise elektrik özellikleri ile kimyasal dayanıklıkları nedeniyle tercih edilmektedir ve yüksek sıcaklıklarda bile kararlı kalabilme gibi özelliklere sahiptirler [10]. Bu organik maddeler yukarıda sıralanan özellikleri nedeniyle sensör maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

2.2 İdeal Gaz Sensöründe Olması Gereken Özellikler



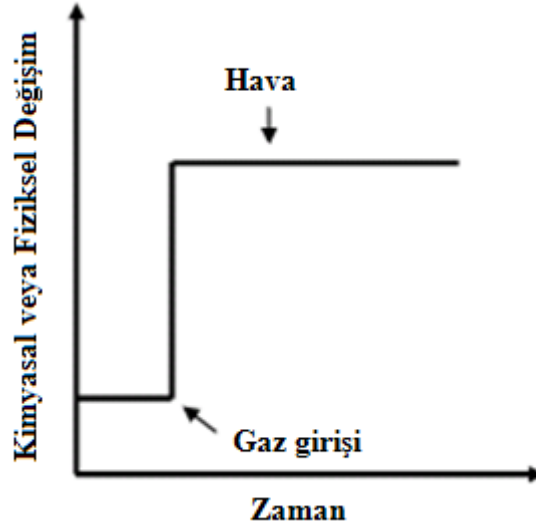
Şekil 2.2: İdeal bir gaz algılayıcıya ait kinetik grafik.

Şekil 2.2’de ideal bir gaz algılayıcıya ait kinetik grafik verilmiştir. Kinetik grafiği gerçek zamanda alınan bir ölçümde, zamana bağlı olarak sensör maddesinin gaza maruz bırakılması ile değişen fiziksel veya kimyasal parametresini verir. Şekil 2.2’de A gazı gaz hücresine verildikten bir süre sonra ortamdaki gazın hava ile uzaklaştırıldığı görülmektedir. Kinetik grafikte sensör maddesinin gaza maruz kalması ile fiziksel veya kimyasal parametresinde ani bir değişim gözlenmektedir. Bu durum gaz algılayıcının A gazına karşı tepki hızının yüksek olduğunu göstermektedir. Gaz uzaklaştıktan hemen sonra ise fiziksel veya kimyasal parametrenin ilk değerine geri döndüğü ve sensör maddesinin yeni ölçüm için hazır hale geldiği gözlenmektedir. Bu durum ise gaz algılayıcının geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir. Şekil 2.2’de sensör maddesinin A gazına maruz kalma durumunda her seferinde fiziksel veya kimyasal parametre değişiminin eşit olduğu ve gaz ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra fiziksel veya kimyasal parametrenin ilk değerine geri döndüğü görülmektedir. Bu durum gaz algılayıcının uzun ömürlü olduğunu göstermektedir [1].



Şekil 2.3: Seçiciliği olmayan bir gaz algılayıcıya ait kinetik grafik.

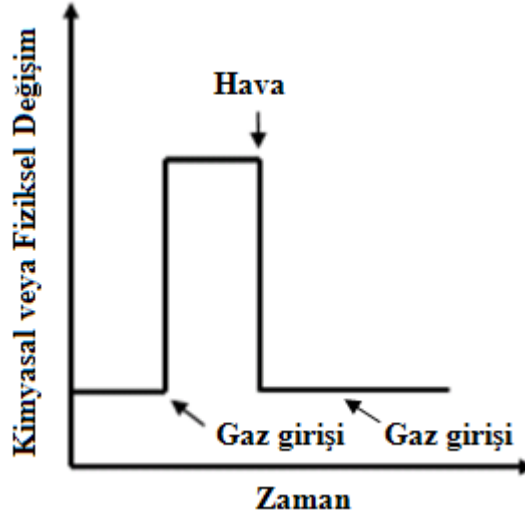
Şekil 2.3’de seçiciliği olmayan bir gaz algılayıcıya ait kinetik grafik verilmiştir. Bu kinetik grafik bir gaz sensörünün farklı iki gaza karşı duyarlılığını ve seçiciliğini göstermektedir. Kinetik grafikte sensör maddesinin A ve B gazlarına maruz bırakılması ile fiziksel veya kimyasal parametresindeki değişimin eşit olduğu görülmektedir. Bu durum gaz algılayıcının farklı gazlara karşı seçici olmadığını göstermektedir.



Şekil 2.4: Geri dönüşümü olmayan bir gaz algılayıcıya ait kinetik grafik.

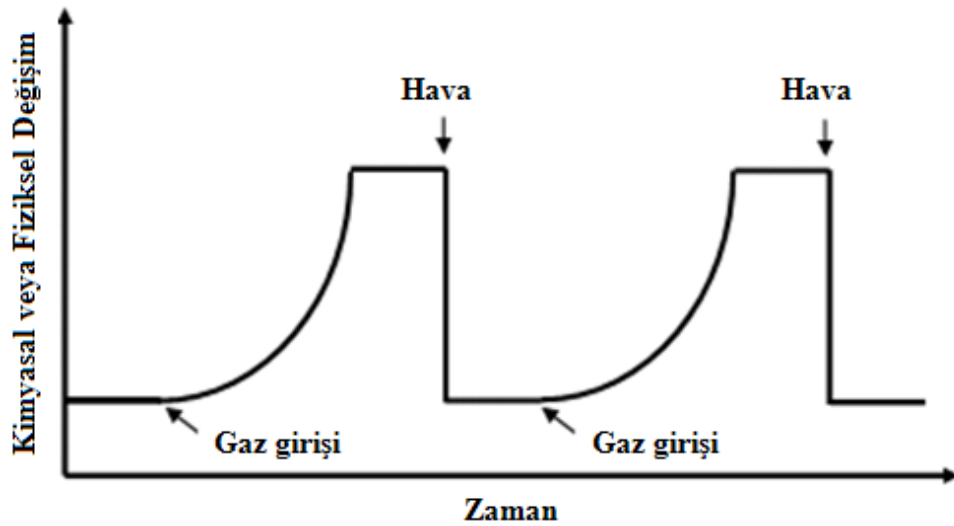
Şekil 2.4’de geri dönüşümü olmayan bir gaz algılayıcıya ait kinetik grafik verilmiştir. Kinetik grafikte sensör maddesinin gaza maruz bırakılmasından sonra gazın hava ile ortamdaki uzaklaştırılmasına rağmen fiziksel veya kimyasal

parametrenin ilk değerine geri dönmediği görülmektedir. Bu grafikten gaz algılayıcının geri dönüşümü olmayan bir gaz algılayıcı olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 2.5: Tek kullanımlık bir gaz algılayıcıya ait kinetik grafik.

Şekil 2.5’de tek kullanımlık bir gaz algılayıcıya ait kinetik grafik verilmiştir. Kinetik grafikte sensör maddesi ikinci defa gaza maruz bırakıldığında fiziksel veya kimyasal parametrede bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu grafikten gaz algılayıcının kısa ömürlü ve tek kullanımlık olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 2.6: Tepki hızı düşük bir gaz algılayıcıya ait kinetik grafik.

Şekil 2.6’da tepki hızı düşük bir gaz algılayıcıya ait kinetik grafik verilmiştir. Kinetik grafikte zamana bağlı olarak sensör maddesinin gaza maruz bırakılması ile

fiziksel veya kimyasal parametresindeki değişimin yavaş olduğu görölmektedir. Bu grafikten gaz algılayıcının tepki hızının düşük olduğu anlaşılmaktadır.

İdeal bir gaz sensöründe kimyasal maddenin gaz molekülleri ile etkileşimi kuvvetli olmalı ve sadece ölçümü yapılacak gazla etkileşime girmelidir. Gaz girişine hızlı tepki göstermeli ve gaz uzaklaştıktan sonra ilk değerine geri dönerek yeni gaz salınımına karşı her an çalışır durumda olmalıdır. Sıcaklıktan bağımsız değişim göstermelidir. Basit bir çalışma mekanizması olmalı ve kolay taşınabilir olmalıdır. Üretimi kolay ve maliyeti ucuz olmalıdır. Canlı sağlığına ve ortama zarar vermemelidir.

2.3 Gaz Sensörü Çeşitleri

Gaz sensörleri kimyasal madde ile analiz edilecek gazın etkileşimi sonucu oluşan sinyalin elektriksel, optik vb. özelliklerinden yararlanılarak üretilmektedir.

Yarı İletken Gaz Sensörleri: Yarı iletken gaz sensörleri 1970’li yıllarda kimyasal maddenin elektriksel özelliklerinden yararlanılarak üretilmeye başlanmıştır. Yarı iletken gaz sensörleri iletkenliğin ölçümü esasına dayanan sistemlerdir [2]. Bu tip gaz sensörleri kimyasal madde olarak kullanılan yarı iletken malzeme üzerindeki serbest elektronlar ile gaz moleküllerinin etkileşmesi sonucu oluşan elektriksel iletkenlikteki değişimi kullanarak çalışmaktadır. Bu tip iletken gaz algılayıcılara örnek olarak kalay oksit (SnO_2), silisyum karbit (SiC), iletken polimer, vb. tabanlı algılayıcılar verilmektedir [1].

Herhangi bir gaza karşı tam seçici değildirler. Doğalgaz, alkol, amonyak gibi zehirli gazları algılamasının yanı sıra su buharı ve sigara dumanını da algılaması kimyasal seçiciliğinin düşük olması açısından dezavantajlıdır [2].

Katalitik Sensörler: Katalitik sensörler yanan tutuşabilen gaz ile sensörün sıcaklık derecesinin yükselmesi prensibine dayanmaktadır. Sensörün direncine göre değişen sıcaklık gaz konsantrasyonu ile orantılı olarak sinyal üretmektedir. Bu tip gaz sensörleri hidrokarbonlara karşı duyarlıdır. Düşük konsantrasyona sahip tutuşabilir gazları ayırt edememesi dezavantajı olarak bilinmektedir [4].

Elektrokimyasal Gaz Sensörleri: Elektrokimyasal gaz sensörleri kimyasal madde ile gaz moleküllerinin etkileşmesiyle ortaya çıkan sığa, direnç, potansiyel veya elektriksel akım değişimi ve bu değişimin ölçümü esasına dayanan sistemlerden oluşmaktadır [1]. Bu tür gaz sensörleri klor, karbon monoksit, kükürt dioksit, azot dioksit, amonyak vb. gazların tespitinde kullanılmaktadır [2].

Kızılötesi Gaz Sensörleri: Sensör maddesi ile gaz moleküllerinin etkileşimi esnasındaki sensör maddesinin optik özelliklerinin değişiminden yararlanarak çalışan sistemlerdir. Gaz, pompalama ya da difüzyon yolu ile bir küvete gönderilir. Küvetin içi kızılötesi ışık kaynağı ile aydınlatılır. Küvette bulunan aynadan yansıyan ışığın bir kısmı piroelektrik ölçüm detektörüne, bir kısmı da referans sinyali olarak diğer detektöre gönderilir. Ortamdaki gaza bağlı ışık şiddetindeki değişimin elektronik devre tarafından algılanması ile gaz tespiti yapılır [2]

Mekanik Sensörler: Sensör maddesi ile gaz moleküllerinin etkileşimi sonucu algılayıcının boyutları ya da ağırlığındaki değişim ölçümü esasına dayanmaktadır. Bu tür algılayıcıların duyarlılık ve seçicilikleri düşüktür [1].

Fiber Optik Sensörler: Sensör maddesi ile gaz moleküllerinin etkileşimi sonucu ışık şiddeti, faz, frekans, kutuplanma, vb. değişimlerin ölçümü esasına dayanmaktadır [1].

Katı/Sıvı Hal Elektrolit Sensörleri: Sensör maddesi ile gaz moleküllerinin etkileşimi sonucu gerilim, akım ve iletkenlik vb. değişimlerin ölçümü esasına dayanmaktadır.

Piezoelektrik Sensörler: Sensör maddesi ile gaz moleküllerinin etkileşimi sonucu soğurulan parçacıkların kütesine bağlı frekans değişimi ölçümü esasına dayanmaktadır.

Alan Etkili Sensörler: Sensör maddesi ile gaz moleküllerinin etkileşimi sonucu gerilim farkı, iş fonksiyon değişimi ölçümü esasına dayanmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği

Su yüzeyinde bulunan tek tabaka moleküllerin katı bir yüzey üzerine transfer edilmesi Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği olarak adlandırılmaktadır. LB ince film tekniğiyle ilgili ilk bilimsel araştırmalar 18. yüzyılda Benjamin Franklin tarafından başlatılmıştır [12]. Benjamin Franklin su yüzeyi üzerinde ince bir tabaka halinde yayıldığı bilinen yağ tabakası ile ilgili ilk ciddi çalışmayı gerçekleştirmiştir.

LB tekniği su yüzeyi üzerinde bulunan moleküllerin katı yüzeye aktarımı ile ilgili olduğundan bu tekniğin ilk aşaması moleküllerin su yüzeyindeki davranışlarının incelenmesidir. LB ince film tekniğinde amfifilik maddeler kullanılır. Su içerisinde çözünebilen maddeler hidrofilik (suyu seven) su içerisinde çözünmeyen polar olmayan çözücüler içerisinde çözünen maddeler hibrofobik (suyu sevmeyen) maddeler olarak adlandırılmaktadır. LB filmleri bu iki yapıyı da içeren amfifilik adı verilen moleküllerden oluşur. Amfifilik moleküllerin hidrofilik olan kafa kısmına su molekülleri tarafından çekici kuvvet, hidrofobik olan kuyruk kısmına su molekülleri tarafından itici kuvvet uygulanır. Bu şekilde moleküller su yüzeyinde çökmeden durabilmektedirler. Amfifilik yapıya en iyi örnek olarak stearik asit molekülleri gösterilebilmektedir [13].

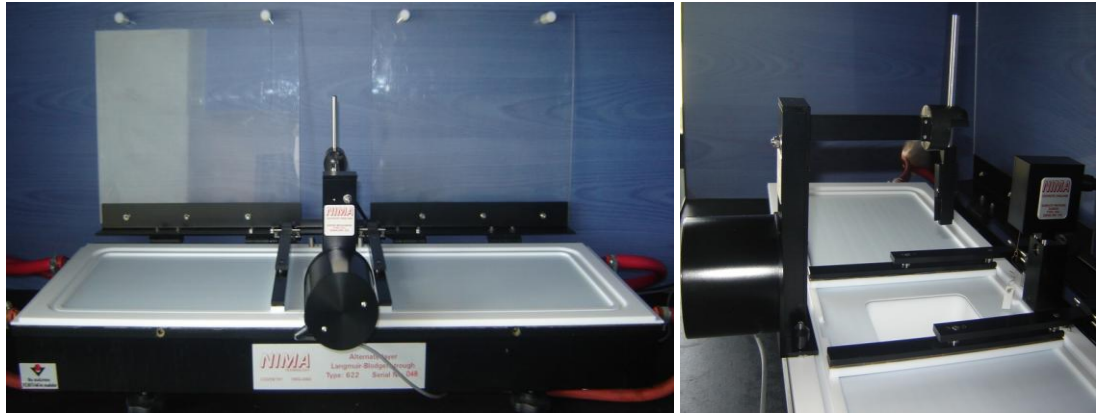
LB ince filmlerinin üretimi su yüzeyi üzerindeki moleküller arası etkileşimin en fazla olduğu; en düzenli yapıda buldukları anda gerçekleştiği bilinmektedir. Irwing Langmuir bu alandaki çalışmaları ilerleterek su yüzeyi üzerindeki moleküllerin basınç-yüzey alanı ilişkilerini ortaya koymuştur. Katherine Blodgett ile birlikte yaptıkları çalışmalarda su yüzeyindeki molekülleri katı yüzeye transfer etmeyi başarımlarıdır [14]. LB tekniği ile üretilen ince filmlerin özelliği tek molekül kalınlığında olmasıdır. Tek tabaka transfer tekniğininin tekrarlanması ile çok katlı ince filmler üretilmektedir. Bu filmler LB ince filmleri olarak adlandırılmıştır.

1960'larda Hans Kuhn tek katlı tabakaların katı yüzey üzerindeki dağılışlarını ve spektroskopik özelliklerini incelemeye başlamıştır [15]. Kuhn ve arkadaşları

bugün moleküler elektronik olarak adlandırılan popüler bir konunun temellerini atmışlardır. Bu tarihten itibaren LB film çalışmaları ivmelenmiştir. Çok katlı transfer işlemi ile simetrik, farklı iki maddenin ard arda transferi ile simetrik olmayan yapılar üretilmiştir. LB ince filmlerinin tek molekül kalınlığında olması, simetrik ve simetrik olmayan tekli veya çoklu tabakalarda üretilebilmesi ve kolayca kontrol edilebilir olması bu çalışmalara ilgiyi arttırmıştır. LB ince filmler nanometre mertebeli kalınlıklarda üretilmektedir. Bu nedenle nano teknolojinin bir alt dalı olarak görülmekte ve bu tekniğe ilgi giderek artmaktadır.

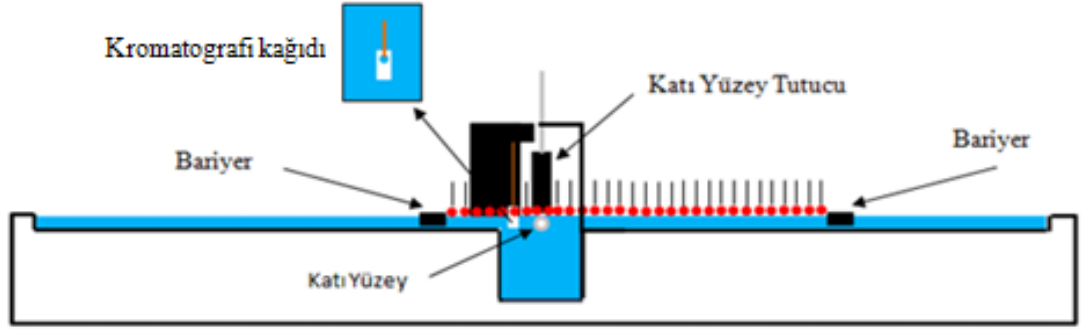
3.1.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi

İlk LB ince film teknesi Irwing Langmuir tarafından su yüzeyindeki moleküllerin davranışlarının incelenmesi amacıyla tasarlanmıştır. Şekil 3.1’de günümüzde kullanılmakta olan ve bu çalışmada kullanılan bir LB ince film teknesinin görünümü bulunmaktadır.



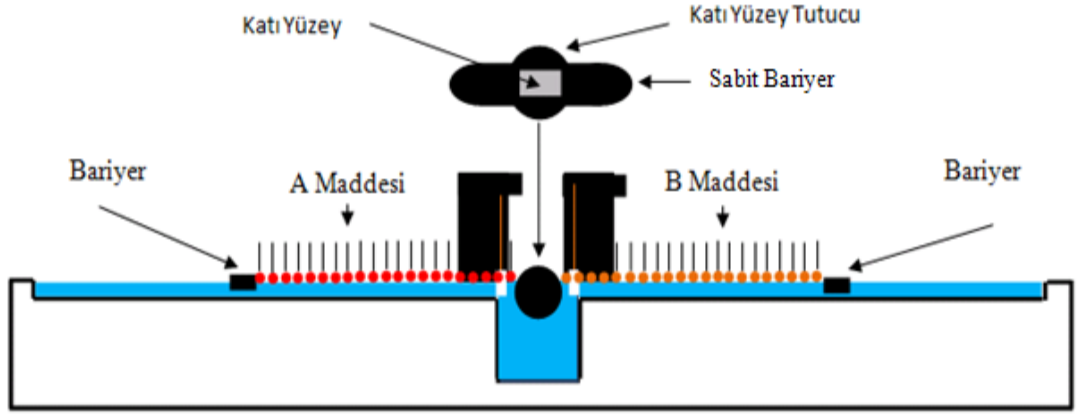
Şekil 3.1: LB ince film teknesinin görünümü.

LB ince film tekneleri tek vagonlu ve çift vagonlu sistemlerden oluşmaktadır. Tüm sistem bilgisayar kontrolü ile çalışmakta ve ölçülen değerler bilgisayardan okunabilmektedir. LB ince film teknelerinin ana elemanları hareketli bariyerler, mikro terazi ve katı yüzey tutucusudur. Vagonun iç kısmı ve bariyerler suyu sevmeyen (hidrofobik) bir maddeden genellikle teflondan (PTFE) (politetrafloroetilen) yapılmaktadır [13].



Şekil 3.2: Tek vagonlu LB ince film teknesi.

Şekil 3.2’de tek vagonlu LB ince film teknesinin şematik gösterimi verilmiştir. Hareketli bariyerler yüzey alan genişliğini belirlemektedir. Yüzey alanı bariyerlerin açık olduğu konumda maksimum, kapalı olduğu konumda ise minimum değere sahiptir. Bir motora bağlı bu bariyerler bilgisayar yardımı ile kontrol edilmektedir. Sistemde yüzey basıncını kontrol etmek için basınç sensörü bulunmaktadır. Bu basınç sensörü hassas bir mikro teraziden oluşmaktadır. Mikro teraziye bir kromatografi kağıdı bağlıdır. Kromatografi kağıdının yarısı su içerisinde yer almaktadır ve yüzey basınç değişimine karşı duyarlılık göstermektedir. Şekil 3.2’de görülen hareketli katı yüzey tutucusuda yine bir motora bağlı olup katı yüzeyin su yüzeyine dik aşağı ve yukarı hareketini sağlamaktadır. Katı yüzeyin su-ince tabaka-hava arasında hareket etmesiyle su yüzeyindeki moleküllerin katı yüzey üzerine transfer işlemi gerçekleşmektedir.

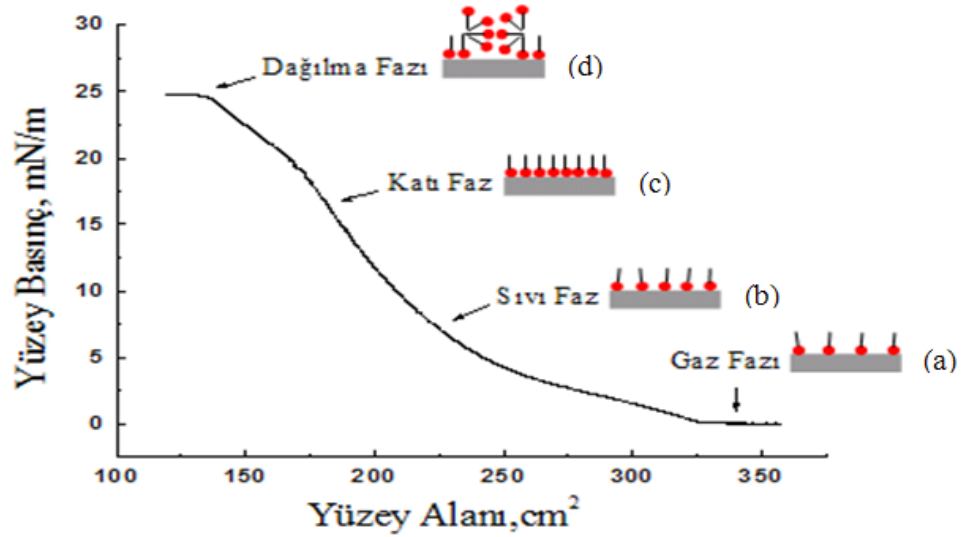


Şekil 3.3: Çift vagonlu LB ince film teknesi.

Şekil 3.3’de çift vagonlu LB ince film teknesinin şematik gösterimi verilmiştir. Sistem ortadan sabit bir bariyer ile ayrılmış iki bölmeden oluşmaktadır. Sabit bariyer üzerinde saat yönünde ve saat yönünün tersine 360^0 dönebilen kıy yüzey tutucusu bulunmaktadır. Bölmelerde yüzey alan büyüklüğünün kontrolü için hareketli bariyerler ve yüzey basıncını ölçmek için basınç sensörleri bulunmaktadır. Kıy yüzey döndürüldüğünde su-ince tabaka-hava-ince tabaka-su ortamlarından geçerek transfer işlemi gerçekleşmektedir. Çift vagonlu LB ince film teknesinin tek vagonlu sistemden ayıran en önemli özelliği farklı iki madde kullanılarak simetrik olmayan yapılar elde edilmesine olanak vermesidir. Ayrılmış bölmelerden birinde A maddesi diğerinde B maddesi kullanılabilir. Çift vagonlu LB teknesinin bölümlerinde farklı maddeler kullanılarak transfer işlemi sonucunda ABABAB... yapısına sahip ince filmler elde edilebilmektedir. Simetrik olmayan bu yapılar piroelektrik, piezoelektrik veya non-lineer optik vb. özellikler göstermektedirler [13].

3.1.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Üretimi

Langmuir-Blodgett ince film üretiminin ilk aşaması organik LB ince film maddelerinin su yüzeyindeki davranışına dair karakteristik özelliklerinin belirlenmesidir. Organik LB ince film maddelerinin su yüzeyindeki davranışlarının incelenmesi ile elde edilen yüzey basınç/alan grafiği, izoterm grafiği olarak adlandırılır ve Π -A gösterimi ile temsil edilir. İlk yüzey basınç-alan (izoterm) grafikleri 1891 yılında Agnes Pockels tarafından yayınlanmıştır [16,17].



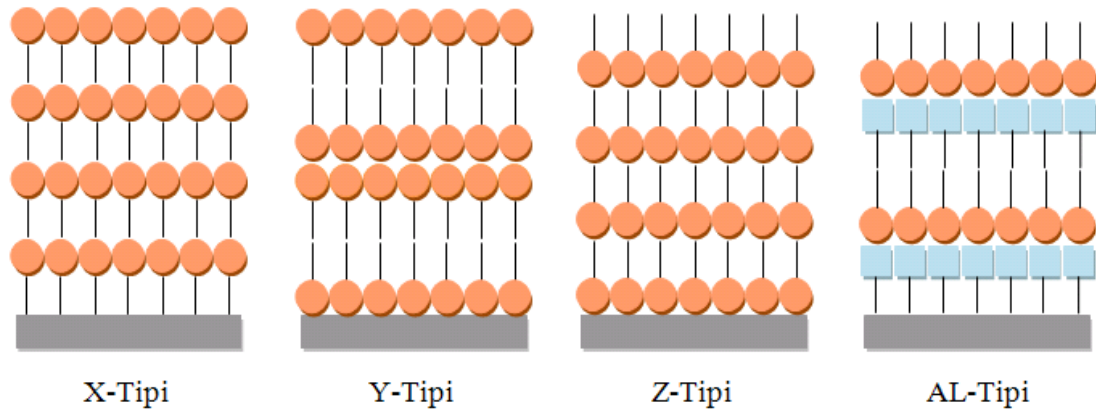
Şekil 3.4: İdeal izoterm grafiği a) Gaz fazı, b) Sıvı faz, c) Katı Faz, d) Dağılma Fazı.

Şekil 3.4’de LB ince film maddesi için ideal bir izoterm grafiği gösterilmiştir. Bu grafik organik LB ince film maddesinin su yüzeyi üzerindeki davranışlarının aydınlatılmasında ve LB ince film üretimi için gerekli olan uygun basınç değerlerinin bulunmasında kullanılır. Üretimi yapılacak LB ince film maddesi uygun bir çözücü içinde çözüldükten sonra LB ince film teknesindeki saf su yüzeyi üzerine enjektör yardımı ile serpilir. Alana dağılan moleküller arası uzaklık ve yüzey alanı bariyerlerin açık olduğu konumda en fazladır. Moleküller arası etkileşimin en az olduğu ve basınç değerinin değişmediği bu durum gaz fazı olarak bilinir ve Şekil 3.4 (a)’da gösterilmiştir. Bilgisayar kontrolüyle izoterm grafiği kaydedilmeye başlanır. İşlem başladığında bariyerler yavaşça kapanmaya başlar. Bariyerler kapandıkça moleküller arası etkileşim ve yüzey basınç değeri artar. Yüzey alanının azalmaya başlaması ile birlikte moleküller arası etkileşimin artmaya başladığı bu durum sıvı faz olarak bilinir ve Şekil 3.4 (b)’de gösterilmiştir. Bariyerler molekülleri sıkıştırmaya devam ederse moleküller arası etkileşim artacak ve hızlı bir basınç artışı gözlenecektir. Bu durum katı faz olarak adlandırılır ve Şekil 3.4 (c)’de gösterilmiştir. LB ince film üretimi için en uygun basınç değeri katı faz aralığında bulunmaktadır. Moleküller en düzenli yapıyı katı faz durumunda gösterirler. Bariyerler molekülleri daha fazla sıkıştırmaya devam ederse moleküller arası düzenli yapı bozulur ve dağılma başlar. Bu durum dağılma faz durumu olarak tanımlanır ve Şekil 3.4 (d)’de gösterilmiştir. Tüm faz durumlarının gözlemlendiği bu grafik ideal bir izoterm

grafığıdır. İzoterm grafığı ve eşitlik (3.1) yardımıyla molekül başına düşen alan hesaplanabilmektedir.

$$a = \frac{AM_w}{cN_A V} \quad (3.1)$$

Eşitlik (3.1)' de a ; molekül başına düşen yüzey alanı, A ; su yüzeyindeki azalmayı, M_w ; maddenin molekül ağırlığını, c ; çözelti konsantrasyonunu, N_A ; Avagadro sayısını, V ; su yüzeyine serpilen çözeltinin hacmini ifade etmektedir.



Şekil 3.5: Çok tabakalı LB ince film tipleri.

LB ince filmleri izoterm grafığından belirlenen katı faz aralığındaki basınç değerinde katı bir yüzey üzerine (cam, kuartz, kristal vb.) üretilir. LB ince film üretiminde hidrofilik bir katı yüzey ile organik moleküllerin öncelikle kafa grubu (hidrofilik), hidrofobik bir katı yüzey ile organik moleküllerin öncelikle kuyruk kısımları (hidrofobik) etkileşmekte ve ince tabaka katı yüzeye transfer edilmektedir [13]. Şekil 3.5'de X-tipi, Y-tipi, Z-tipi ve AL-tipi olmak üzere dört farklı transfer modeli sonucunda elde edilen ince filmler şematik olarak gösterilmiştir. AL-tipi film üretiminde çift vagonlu LB ince film teknesi ve farklı iki madde kullanılmaktadır. AL-tipinde katı yüzey 360^0 dönerek su-ince tabaka (A maddesi)-hava-ince tabaka (B maddesi)-su doğrultusunda hareket etmektedir. Bunun sonucunda simetrik olmayan ABABAB... yapı oluşmaktadır.

LB ince film maddesinin katı yüzeye transfer olup olmadığının ve ne kadarının transfer olduğunun belirlenmesinde eşitlik (3.2) ile verilen transfer oranı kullanılmaktadır.

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \quad (3.2)$$

Eşitlik (3.2)'de τ ; transfer oranını, A_L ; yüzeyi moleküller ile kaplı su yüzeyi alanındaki azalmayı, A_S ; moleküllerin transfer olacağı katı yüzey alanını ifade etmektedir. Transfer oranının 1 olması transfer edilen ince tabakanın mükemmel olduğunu, 0 olması ise transferin gerçekleşmediğini göstermektedir. Transfer oranının 0.90 ile 1.0 arasındaki oranlardan farklı olması film kalitesinin iyi olmadığını göstermektedir.

3.1.3 Langmuir-Blodgett İnce Filmlerinin Karakterizasyon Teknikleri

LB ince filmlerinin iç tabaka boşlukları, iç düzlem yapısal bilgileri, moleküler düzen bilgisi, elektronik geçiş ve yönelimler, titreşim enerjileri ve yönelimler yapısal karakterizasyon ile incelenmektedir. Yapısal karakterizasyonda X-ışınları, Elektron ve Nötron kırınımı, Kızılötesi ve Raman Spektroskopisi, X-ışını Foto Elektron Spektroskopisi (ESCA (XPS)), Sekonder İyon Kütle Spektroskopisi (SIMS), Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES) ve Mor Ötesi (UV)-Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılmaktadır [18].

LB ince filmlerinin kırılma indisi ve tabaka kalınlıkları ile ilgili bilgiler optik karakterizasyon yöntemi kullanılarak elde edilmektedir. Optik karakterizasyonda Yüzey Plazmon Resonansı (SPR), X-ışınları ve Elipsometri en yaygın kullanılan tekniklerdir [13].

LB ince filmlerinin iletkenlik, fotoelektriksel ölçüm ve yarıiletkenlik ölçümleri ise I-V, C-V, Piezoelektrik, Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Yüzey Potansiyeli gibi elektriksel karakterizasyon teknikleri ile elde edilmektedir [13].

3.1.4 Langmuir-Blodgett İnce Filmlerinin Uygulama Alanları

LB ince film tekniği kalınlığı ve moleküler düzeni kontrol edilebilen nanometre mertebesinde ince film üretimi sağlamaktadır. Bu avantaj nedeniyle LB

ince filmlerin fizik, kimya, biyoloji, elektronik ve optik gibi birçok alanda uygulamaları bulunmaktadır [18].

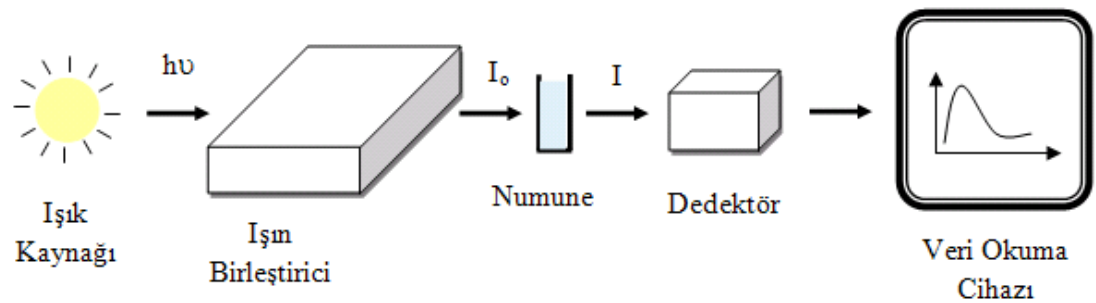
LB ince filmleri simetrik yapıya sahip olmayan yapılarda üretildiğinde piroelektrik özellik gösterirler. Piroelektrik özellik gösteren bu yapılar sıcaklık değişimine duyarlı oldukları için askeri, sanayi ve uzay araştırmalarında sensör olarak kullanılır. Örnek olarak termal kameralar, gece görüntüleme cihazları, hırsız ve yangın alarmları sistemleri gösterilebilir [2].

LB ince film malzemelerinin birçoğu iyi yalıtkan veya düşük dielektrik kayıp özelliği gösterirler. Bu özellik LB ince filmlerinin elektronik devrelerde iletken veya kapasitör olarak kullanımına imkan vermektedir [13].

LB ince filmlerinin diğer bir uygulama alanında canlı yaşamını tehdit eden zararlı gazların tespitinde kullanılan gaz sensörleridir. Dedekte edilecek gaz ile ince film etkileşimi esnasında meydana gelen direnç değişiminden yararlanılır [13].

3.2 Mor Ötesi (UV)-Görünür Bölge Spektrofotometresi

Mor Ötesi (UV)-Görünür Bölge Spektrofotometresi elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesini inceleyen bir yöntemdir. Bu yöntem 200-1000 nm dalga boyları arasındaki ışığın ışın yolu üzerinde bir hücredeki çözeltinin içerisinden geçerek çözeltinin geçirgenliğinin ve soğurma miktarının ölçümüne dayanmaktadır.



Şekil 3.6: Mor Ötesi (UV)-Görünür Bölge Spektrofotometresinin şematik gösterimi.

Şekil 3.6’da Mor Ötesi (UV)-Görünür Bölge Spektrofotometresinin şematik gösterimi verilmiştir. Işık kaynağından çıkan ışın demeti ışın birleştirici ile tek bir

dalga boyunda ışık elde edildikten sonra numune içerisinde geçmektedir. Numune içerisinde geçen ışığın detektör tarafından algılanması sonucu bilgisayar ekranında nicel bir ölçüm elde edilmektedir.

Gelen ışık şiddeti (I_0) ile numune içerisinde geçen ışık şiddeti (I) arasındaki fark soğurulma miktarını (A) vermektedir. Soğurulma miktarı Beer yasası ve Lambert yasasından yola çıkılarak elde edilmiştir. Beer yasası gelen ışığın homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı ile soğurucu miktarının doğru orantılı olduğunu göstermektedir. Lambert yasası ise gelen ışığın homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarının ışımının şiddetinden bağımsız olduğunu ifade etmektedir. Beer-Lambert yasası eşitlik (3.3) ile verilir.

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad (3.3)$$

Burada ϵ ; Molar soğurulma katsayısını, l ; ışığın çözelti içerisinde aldığı yolu, c ; çözeltinin konsantrasyonunu göstermektedir.

LB ince filmleri için, N tabaka sayısını ve d bir tabakanın kalınlığını göstermek üzere ışığın aldığı yol (3.4) eşitliği ile

$$l = Nd \quad (3.4)$$

olarak ifade edilmektedir.

UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi LB ince filmlerinin çözeltilerinin karakter analizlerinde, transfer işlemlerinin takibinde ve sensör uygulamalarında kullanılmaktadır.

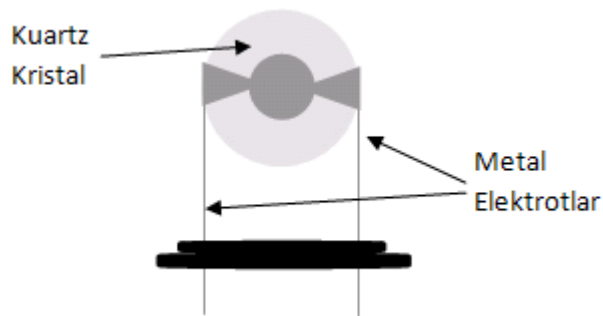
3.3 Kuartz Kristal Mikrobalans Tekniği

Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) ölçüm sistemi Langmuir-Blodgett ince film tekniği ile üretilen LB ince filmlerinin karakterizasyonu ve sensör özelliklerinin incelenmesi için kullanılan tekniklerden biridir. Bu çalışmada kullanılan QCM ölçüm sistemi Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7: Kuartz Kristal Mikrobalans ölçüm sisteminin görünümü.

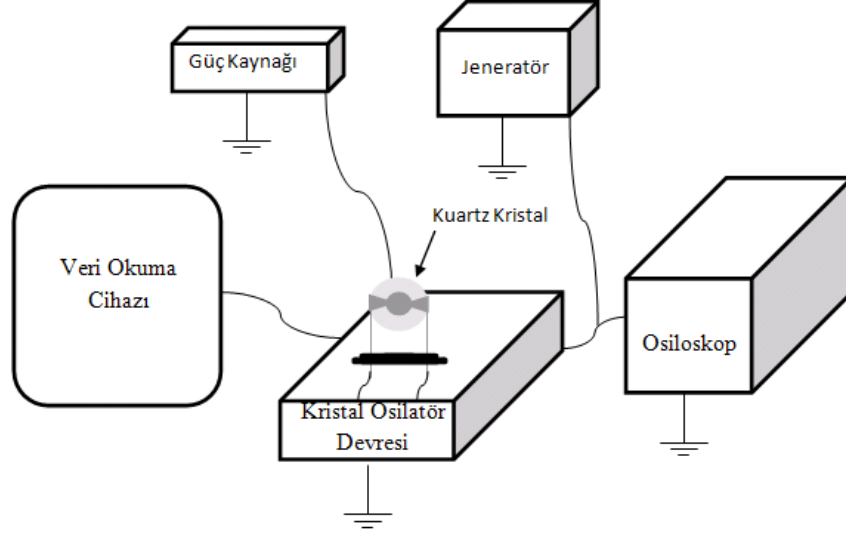
Kuartz Kristal Mikrobalans ölçüm sistemi piezoelektrik özellikleri olan kuartz kristalinin titreşim özelliklerinden yararlanılarak çalışan bir sistemdir. Piezoelektrik özellik, malzeme üzerine mekanik basınç uygulandığında malzemenin elektrik alan ya da elektrik potansiyel yaratma özelliğidir [1].



Şekil 3.8: İki metal elektrot arasında yerleştirilmiş kuartz kristal.

Şekil 3.8’de iki metal elektrot arasında yerleştirilmiş kuartz kristalin şematik gösterimi verilmiştir. Elektrotlar elektrik iletkenliği yüksek olan altın ya da alüminyumdan yapılmaktadır. Şekil 3.9’da kuartz kristal mikrobalans sisteminin devre elemanlarının yer aldığı şematik gösterim verilmiştir. Kuartz kristal Şekil

3.9’da verilen uygun bir elektronik devreye bağlanarak elektrotlarına gerilim uygulandığında piezoelektrik özelliği gereği belli bir frekansta rezonans yapar. Rezonans frekansı elektrotların alanına ve kuartz kristalin kalınlığına bağlıdır.



Şekil 3.9: Kuartz Kristal Mikrobalsans sisteminin şematik gösterimi.

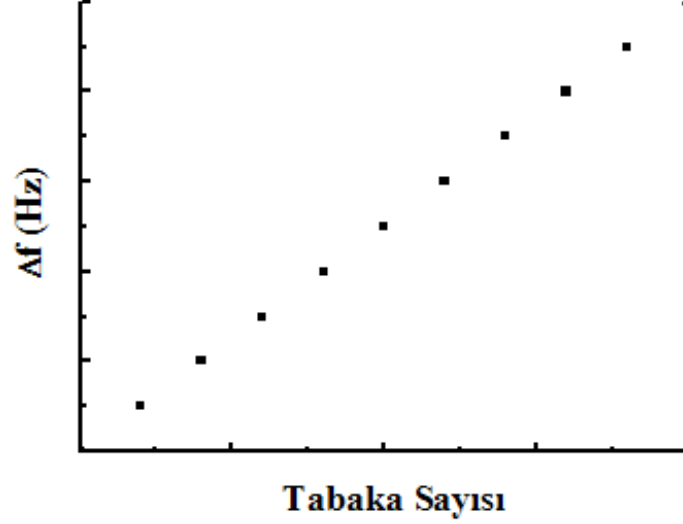
Kuartz kristalin rezonans frekansı küçük kütle değişimlerine karşı duyarlıdır ve bu ilk kez 1959’da Sauerbrey tarafından gösterilmiştir. Kuartz kristal üzerindeki kütle artışı rezonans frekansını azaltacaktır. Sauerbrey rezonans frekansındaki (Δf) azalmanın, kuartz kristal üzerindeki kütle miktarı artışı ile doğru orantılı olduğunu göstermiş ve (3.5)’de verilen eşitlik ile ifade etmiştir.

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{p_q^{1/2} \mu_q^{1/2} A} \quad (3.5)$$

Eşitlik (3.5)’de f_0 ; kuartz kristalin doğal titreşim frekansını, p_q ; piezoelektrik katmanın yoğunluğunu, μ_q ; Kuartz kristal içindeki akustik dalgaların yayılma hızını, Δm ; kütledeki değişimi ve A ; elektrot alanını ifade etmektedir.

Kuartz Kristal Mikrobalsans sisteminin kütle değişimine karşı hassas olması LB ince filmlerinin karakterizasyon yönteminde kullanımını sağlamaktadır. Kuartz Kristal Mikrobalsans sistemi gaz algılayıcı uygulamalarında ilk defa 1964 yılında King tarafından kullanılmıştır [19]. Kuartz kristal üzerine üretilen LB ince filmlerinin gaz molekülleriyle etkileşimi sonucu meydana gelen kütle artışı rezonans

frekansında azalmaya neden olmaktadır. Rezonans frekansındaki bu değişim LB ince filmlerinin üretim aşamasında da görölmektedir ve transfer kalitesi hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 3.10: Üretilen tabaka sayısına bağlı rezonans frekansı değişimi.

Şekil 3.10'da kuartz kristal üzerine çok tabakalı LB ince film üretiminde tabaka sayısına bağlı rezonans frekansı değişimini gösteren ideal bir grafik verilmiştir. Tabaka sayısı arttıkça rezonans frekansında doğru orantılı olarak arttığı görölmektedir. Bu grafik kuartz kristalin her bir tabakada eşit kütlede ince filmle kaplandığını göstermektedir. Çok tabakalı LB ince film üretiminde tabaka sayısı ile rezonans frekansı (Δf) arasındaki ilişki eşitlik (3.6) ile ifade edilmiştir.

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{p_q^{1/2} \mu_q^{1/2} A} N \quad (3.6)$$

Eşitlik (3.6)'da f_0 ; kuartz kristalin doğal titreşim frekansını, p_q ; piezoelektrik katmanın yoğunluğunu, μ_q ; Kuartz kristal içindeki akustik dalgaların yayılma hızını, Δm ; kütledeki değişimi, A ; elektrot alanını ve N ; tabaka sayısını ifade etmektedir. Eğer her bir tabakanın transferi düzenli ve homojen gerçekleştirilmiş ise Δf , tabaka sayısı ile doğru orantılı olarak değişmelidir.

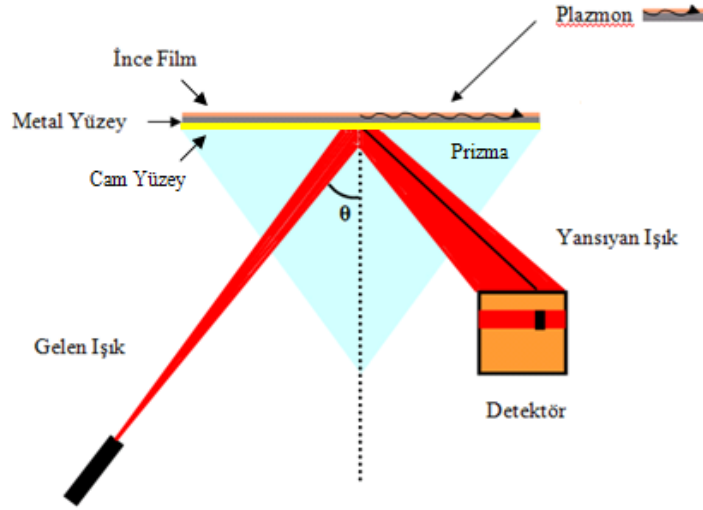
3.4 YüzeY Plazmon Rezonans Tekniği

YüzeY Plazmon Rezonans (SPR) ölçüm sistemi Langmuir-Blodgett ince film tekniği ile üretilen LB ince filmlerinin karakterizasyonu ve sensör özelliklerinin incelenmesi için kullanılan tekniklerden biridir. Bu çalışmada kullanılan SPR ölçüm sistemi Şekil 3.11’de gösterilmiştir.



Şekil 3.11: SPR ölçüm sisteminin görünümü.

YüzeY Plazmon Rezonansı dielektrik sabitleri zıt olan metal-ince film ara yüzeyinde ışık ile madde etkileşimi sonucu meydana gelen elektromanyetik alan-yük salınımıdır [1]. Tam iç yansıma durumunda düzlemsel kutuplanmış ışık ile elde edilir. Metal yüzey üzerine gelen fotonun elektrik alan bileşeni metal yüzeyindeki serbest elektron takımı ile etkileşir. Işığın enerji ve momentumu yüzeY plazmonlarını oluşturmak üzere metal yüzeyine aktarılır. Tam iç yansıma ile yüzeY plazmonların optik uyarılması 1960’lı yıllarda Kretschman ve Otto tarafından açıklanmıştır [20,21].



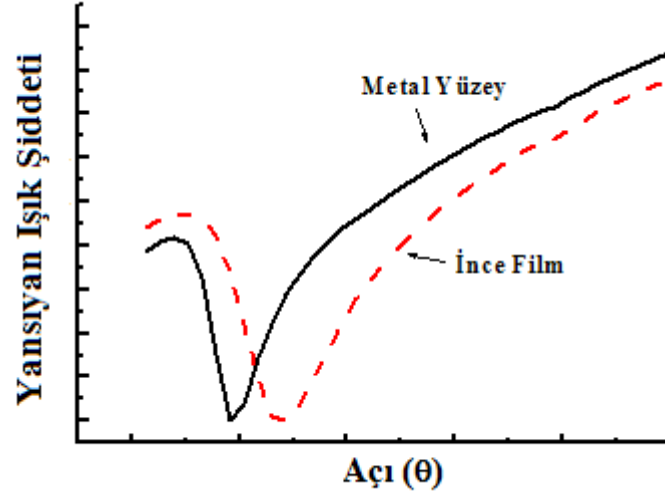
Şekil 3.12: Kretschmann modeli için SPR sisteminin şematik gösterimi.

Şekil 3.12’de Kretschmann modeli için SPR sisteminin şematik gösterimi verilmiştir. SPR sisteminde çok iyi iletken bir metal (altın, gümüş, bakır vb.) madde ile kaplı cam yüzey üzerine elektromanyetik dalgalar gönderilerek metal atomları uyarılmaktadır. Elektromanyetik dalgalarla metal atomlarının uyarılması sonucu metalin tüm atomları belli bir frekans değerinde rezonansa girer. Yüzey plazmon rezonansı, rezonans durumundaki bu metalin maksimum enerji soğurmasıdır. Metal yüzeyin rezonansa girdiği frekans değeri ortamın kırıcılık indisine bağlıdır. Metal üzerinde yer alan herhangi bir madde rezonans frekansını değiştirir. Aynı dalga boyunda elektromanyetik dalga şiddeti ya da maksimum soğurulmanın gerçekleştiği referans değeri alınarak metal üzerine ince filmin üretilip üretilmediği kontrol edilebilmektedir.

Metal yüzeye ışık gönderildiği zaman gelen ışığın bir kısmı soğurulur ve bir kısmı da yansır. Geliş açısı değiştirilerek yansıyan ışık şiddeti incelendiğinde minimum kayıp izlenmektedir. Yansıyan ışık şiddetinde maksimum kaybın gerçekleştiği açı değeri yüzey plazmon rezonans açısı (θ_{SPR}) olarak adlandırılmaktadır [22] ve eşitlik (3.7) ile ifade edilmektedir.

$$\theta_{SPR} = \sin^{-1} \left(\frac{\epsilon_m}{\epsilon_p (\epsilon_m + 1)} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

Eşitlik (3.7)’ de ϵ_m ; metal filmin dielektrik sabitini, ϵ_p ; prizmanın dielektrik sabitini ifade etmektedir.



Şekil 3.13: Yansıma açısı değişimine bağlı yansıyan ışık şiddeti (SPR eğrisi).

Şekil 3.13’de metal yüzey ve metal yüzey üzerindeki ince filmin yansıma açısı değişimine bağlı yansıyan ışık şiddeti değişimini veren SPR eğrisi görülmektedir. SPR eğrisi LB ince filmlerinin kırılma indisleri ve kalınlıkları hakkında bilgi vermektedir. Metal yüzey üzerindeki ince filmin rezonans açısı değerinin metal yüzey ile kıyaslandığında sağa doğru kaydığı görülmektedir. Rezonans açısındaki bu değişim ($\Delta\theta$) dielektrik ortamın kırılma indisine, kalınlığına ve dielektrik sabiti gibi fiziksel özelliklerine bağlıdır [23] ve eşitlik (3.8) ile ifade edilmektedir.

$$\Delta\theta = \frac{(2\pi / \lambda)(|\epsilon_m| \epsilon_i)^{3/2} d}{n_p \cos \theta (|\epsilon_m| - \epsilon_i)^2 \epsilon} (\epsilon - \epsilon_i) \quad (3.8)$$

Eşitlik (3.8)’ de λ ; dalga boyunu, n_p ; prizmanın kırılma indisini, $|\epsilon_m|$; metal filmin kompleks dielektrik sabitinin büyüklüğünü, ϵ_i ; dielektrik ortamın dielektrik sabitini, d ; filmin kalınlığını, θ ; ışığın gelme açısını ifade etmektedir.

Yüzey plazmon rezonans tekniği ile gelme açısı rezonans açısı yakınlarında sabit tutularak ince filmin gaz ile etkileşmesi ve geri dönüşümü esnasında yansıyan ışık şiddetinin zamana bağlı olarak değişimini veren kinetik çalışmalar yapılabilmektedir. Bu yöntem ile ince filmlerin gaz algılayıcı özellikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir.

4. DENEYSEL BÖLÜM

Bu bölüm ince film maddelerinin karakterizasyonunu ve gaz ölçüm deneylerini kapsamaktadır. İnce film üretiminde ve üretilen ince filmlerin gaz sensör özelliklerinin incelenmesinde kullanılan organik maddeler hakkında bilgilere yer verilmiştir. İnce film maddelerinin su yüzeyindeki davranışları incelenerek izoterm grafikleri elde edilmiştir. Su yüzeyindeki davranışları incelenen ince film maddelerinin kuartz kristal ve altın yüzey üzerine LB ince film transfer grafikleri gösterilmiştir. Üretilen LB ince filmler Mor Ötesi (UV)-Görünür Bölge Spektrofotometresi ile karakterize edilmiştir. LB ince filmlerinin QCM sistemi ve SPR sisteminde elde edilen gaz ölçüm sonuçlarına yer verilmiştir.

4.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Maddeleri

İnce film üretiminde metal içeren ve içermeyen ftalosiyanın türevleri (2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyanın, Çinko 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyanın, Bakır (II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyanın) ve stearik asit maddeleri kullanılmıştır. Bu maddeler Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir ve başka bir işlem yapılmadan Langmuir-Blodgett ince filmlerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

Ftalosiyanınlar 1907 yılında tesadüfen bulunmuştur. 1933 yılında yapısı aydınlatılarak günümüze kadar metalli ve metalsiz türevleri sentezlenmiştir [24]. Ftalosiyanınların benzersiz kimyasal ve fiziksel özellikleri sayesinde teknolojik uygulama alanları gün geçtikçe artmaktadır. Elektrofotograf [25,26], fotovoltajik ve güneş pilleri [27,28], moleküler elektronik [29,30], sıvı kristaller [31], gaz sensörleri [24], non-lineer optik [24] ve fotodinamik kanser tedavisinde (terapisinde) ftohissedici [32,33] teknolojik uygulama alanlarından bazılarıdır.

Ftalosiyanınların gaz algılama yeteneği elektrik [34,35], optik [36-38] ve gravimetrik [39,40] gibi çeşitli teknikler kullanılarak 25 yılı aşkın bir süredir birçok

araştırmacı tarafından incelenmiştir. Ftalosiyanınlerin hem inorganik hemde organik gazlarla etkileşimi olduğu bulunmuştur. İnorganik gazların yanıt süreleri, organik gazların yanıt sürelerinden daha uzundur. Ayrıca inorganik gazlara yanıtın sadece oda sıcaklığının üstünde bir sıcaklık aralığında elde edilir olduğu bulunmuştur [41-43]. Organik gazların yanıt süreleri ise saniye cinsinden ifade edilmiş ve çalışma sıcaklığı oda sıcaklığı olarak gösterilmiştir [44,45].

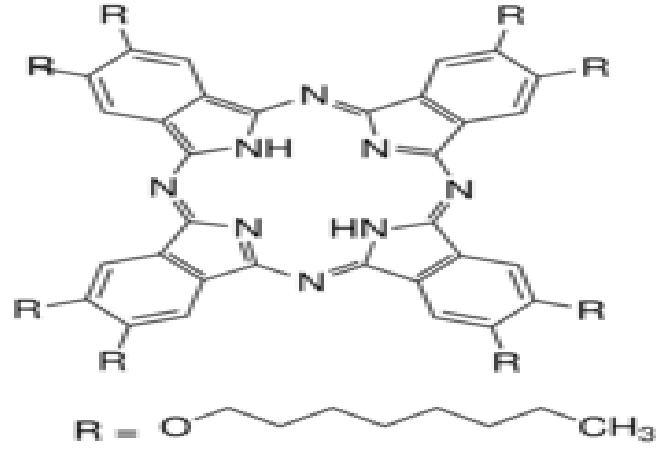
Ftalosiyanın ince tabakaların oluşturulmasında spin kaplama vakum süblimasyon, damla döküm, Langmuir Schafer, Langmuir Blodgett ince film üretim teknikleri kullanılmaktadır. LB ince film üretim tekniğinin istenilen mimaride, kusursuz, nanometre mertebesinde tabakaların üretiminde mükemmel verimlilik sağladığı bilinir [46].

Daha önceki araştırma grupları tarafından ftalosiyanın maddelerinin hava-su ara yüzeyinde düzenli tek tabaka oluşturmak için uygun olmadığı tespit edilmiştir [47]. Bu nedenle bir amfililik bileşik ile karıştırılmıştır [48,49].

Bu çalışmada amfililik bileşik olarak stearik asit kullanılmıştır. Stearik asitin hava-su ara yüzeyinde ideal davranışı ile düzenli tek tabaka oluşturduğu bilinmektedir. Stearik asit doymuş bir yağ asitidir. Stearik asit ilaç ve kozmetik sanayide, teksilde su geçirmez kumaşlarda, mum ve pastel boya yapımında kullanılmaktadır.

4.1.1 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyanın

Molekül ağırlığı $1.540,24 \text{ g mol}^{-1}$ olan 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H-Ftalosiyanın maddesine verilen kod Ok'dır. Ok maddesinin kimyasal yapısı Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Tablo 4.1'de bu maddeye ait kimyasal formül ve özellikler verilmiştir.



Şekil 4.1: Ok maddesinin kimyasal yapısı.

Tablo 4.1: Ok maddesinin kimyasal formül ve özellikleri.

Maddenin Adı	Verilen Kod	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (gr mol ⁻¹)
2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H-Ftalosiyenin	Ok	C ₉₆ H ₁₄₆ N ₈ O ₈	1.540,24

Tablo 4.2’de Ok maddesi kullanılarak hazırlanan çözelti bilgileri verilmiştir. Çözelti hazırlama aşamasında 5 ml’lik balon jojeler kloroformla temizlenip kurutulmuştur. Hassas terazi yardımı ile tartılan 0,01 gr Ok maddesi balon jöjeye konulmuştur. Üzerine 5 ml kloroform eklenerek 0,2 gr/ml konsantrasyonunda Ok çözeltisi hazırlanmıştır.

Tablo 4.2: Ok maddesinin çözelti bilgileri.

Kullanılan Madde Kodu	Çözücüsü	Madde Miktarları (mg)	Çözelti Miktarı (ml)	Çözelti Konsantrasyonu (mg/ml)
Ok	Kloroform	0,01	5	0,02

4.1.2 Bakır (II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyenin

Molekül ağırlığı $1.601,77 \text{ g mol}^{-1}$ olan Bakır (II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyenin maddesine verilen kod OkCu'dur. OkCu maddesinin kimyasal yapısı Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Tablo 4.3'de bu maddeye ait kimyasal formül ve özellikler verilmiştir.



Şekil 4.2: OkCu maddesinin kimyasal yapısı.

Tablo 4.3: OkCu maddesinin kimyasal formül ve özellikleri.

Maddenin Adı	Verilen Kod	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (gr mol^{-1})
Bakır (II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyenin	OkCu	$\text{C}_{96}\text{H}_{146}\text{CuN}_8\text{O}_8$	1.601,77

Tablo 4.4'de OkCu maddesi kullanılarak hazırlanan çözelti bilgileri verilmiştir. Çözelti hazırlama aşamasında 5 ml'lik balon jojeler kloroformla temizlenip kurutulmuştur. Hassas terazi yardımı ile tartılan 0,01 gr OkCu maddesi

balon jöjelere konulmuştur. Üzerine 5 ml kloroform eklenerek 0,2 gr/ml konsantrasyonunda OkCu çözeltisi hazırlanmıştır.

Tablo 4.4: OkCu maddesinin çözelti bilgileri.

Kullanılan Madde Kodu	Çözücüsü	Madde Miktarları (mg)	Çözelti Miktarı (ml)	Çözelti Konsantrasyonu (mg/ml)
OkCu	Kloroform	0,01	5	0,02

4.1.3 Çinko 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyenin

Molekül ağırlığı $1.603,61 \text{ g mol}^{-1}$ olan Çinko 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyenin maddesine verilen kod OkZn'dir. OkZn maddesinin kimyasal yapısı Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Tablo 4.5'de bu maddeye ait kimyasal formül ve özellikler verilmiştir.



Şekil 4.3: OkZn maddesinin kimyasal yapısı.

Tablo 4.5: OkZn maddesinin kimyasal formül ve özellikleri.

Maddenin Adı	Verilen Kod	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (gr mol⁻¹)
Çinko 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyenin	OkZn	C ₉₆ H ₁₄₆ N ₈ O ₈ Zn	1.603,61

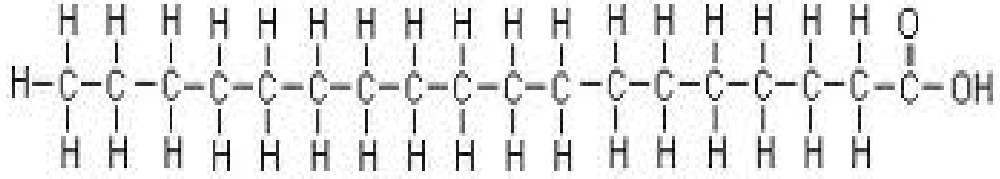
Tablo 4.6’da OkZn maddesi kullanılarak hazırlanan çözelti bilgileri verilmiştir. Çözelti hazırlama aşamasında 5 ml’lik balon jojeler kloroformla temizlenip kurutulmuştur. Hassas terazi yardımı ile tartılan 0,01 gr OkZn maddesi balon jöjeye konulmuştur. Üzerine 5 ml kloroform eklenerek 0,2 gr/ml konsantrasyonunda OkZn çözeltisi hazırlanmıştır.

Tablo 4.6: OkZn maddesinin çözelti bilgileri.

Kullanılan Madde Kodu	Çözücüsü	Madde Miktarları (mg)	Çözelti Miktarı (ml)	Çözelti Konsantrasyonu (mg/ml)
OkZn	Kloroform	0,01	5	0,02

4.1.4 Stearik Asit

Molekül ağırlığı 248,48 g mol⁻¹ olan Stearik Asit maddesine verilen kod SA’dır. SA maddesinin kimyasal yapısı Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Tablo 4.7’de bu maddeye ait kimyasal formül ve özellikler verilmiştir.



Şekil 4.4: SA maddesinin kimyasal yapısı.

Tablo 4.7: SA maddesinin kimyasal formül ve özellikleri.

Maddenin Adı	Verilen Kod	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (gr mol ⁻¹)
Stearik Asit	SA	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,48

Tablo 4.8’de SA maddesi kullanılarak hazırlanan çözelti bilgileri verilmiştir. Çözelti hazırlama aşamasında 5 ml’lik balon jojeler kloroformla temizlenip kurutulmuştur. Hassas terazi yardımı ile tartılan 0,01 gr SA maddesi balon jöjeye konulmuştur. Üzerine 5 ml kloroform eklenerek 0,2 gr/ml konsantrasyonunda SA çözeltisi hazırlanmıştır.

Tablo 4.8: SA maddesinin çözelti bilgileri.

Kullanılan Madde Kodu	Çözücüsü	Madde Miktarları (mg)	Çözelti Miktarı (ml)	Çözelti Konsantrasyonu (mg/ml)
SA	Kloroform	0,01	5	0,02

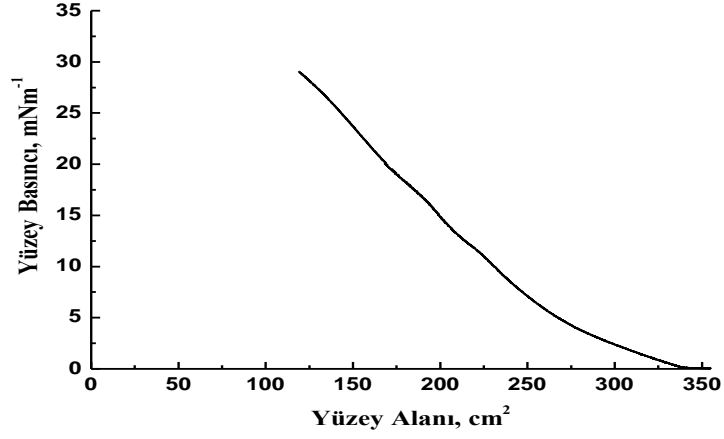
4.2 İzoterm Grafiklerinin Elde Edilmesi

LB ince filmlerinin üretimi için ftalosiyanın ince film maddelerinin su yüzeyindeki davranışları ve uygun ince film transfer yüzey basınç değerleri bilinmesi

gerekir. Tek vagonlu LB ince film teknesi kullanılarak ftalosiyanin ince film maddelerinin su yüzeyindeki tek tabaka davranışları incelenmiştir. Ftalosiyanin maddelerinin hava-su ara yüzeyinde düzenli tek tabaka oluşturmak için uygun olmadığı tespit edilmiştir. Ftalosiyanin maddesi hava-su ara yüzeyinde düzenli tek tabaka oluşturduğu iyi bilinen stearik asit ile karıştırılmaya karar verilmiştir.

Ftalosiyanin çözeltileri ile stearik asit çözeltisi 1:3 hacim oranında karıştırılmıştır. Ok, OkCu ve OkZn çözeltileri SA çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA olarak kodlanmıştır.

İzoterm grafiği elde edilmesi işleminin ilk aşaması LB ince film teknesinin hazırlanmasıdır. LB ince film teknesi öncelikle kloroformla silinerek toz ve kirden arındırılmıştır. Teknenin içerisine saf su konulmuş ve saf su birkez boşaltıldıktan sonra mikroteraziye kromatografi kağıdı takılmıştır. Daha sonra tekne LB ince film üretimi için yeniden saf su ile doldurulmuştur. Saf su ile doldurulduktan sonra bilgisayar kontrolü ile yüzey temizliği gerçekleştirilmiştir. Bunun için bariyerler kapatılarak yüzey basınç değişimi bilgisayar üzerinden kontrol edilmiştir. Bariyerler kapatıldıktan sonra yüzey basınç değeri yaklaşık 0-0,1 mm/Hg' yi gösteriyorsa su yüzeyinin yeteri kadar temiz olduğu düşünülmektedir. Yüzey basıncı bu değerden yüksek bir değeri gösteriyorsa yüzeydeki su vakumla çekilerek yüzey temizlenir. Bu işlem birkaç kez tekrarlanıp yüzeyin temiz olduğundan emin olunmuştur. Bariyer maksimum açılarak izoterm grafiği alınacak çözelti mikrolitrelik şırınga yardımı ile temiz su yüzeyine damlatılarak yayılmıştır. İzoterm grafiği elde etme işlemi başlatılmadan önce su yüzeyindeki çözeltinin çözücüsünün uçması için 10dk beklenmiştir. Daha sonra bilgisayar kontrolü ile hareketli bariyer 30 cm²/dk hızla kapatılarak su yüzeyindeki moleküller sıkıştırılmaya başlanmıştır ve izoterm grafiği elde edilmiştir.



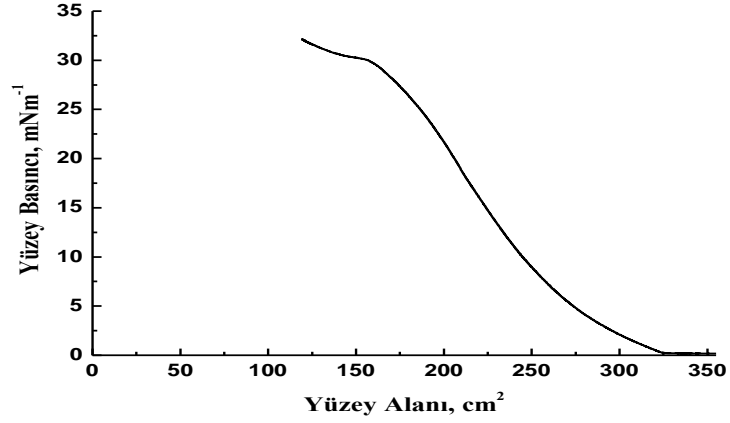
Şekil 4.5: Ok/SA karışımına ait izoterm grafiği.

Şekil 4.5'de Ok/SA ince film maddesinin yüzey alanına bağlı yüzey basınç değişimini gösteren izoterm grafiği gösterilmiştir. Ok/SA izoterm grafiği alınırken 100 µl Ok ve 300 µl SA çözelti karışımı saf su yüzeyine serpilmiştir.

Tablo 4.9'da Ok/SA maddesine ait izoterm grafiğinden elde edilmiş faz durumlarını gösteren yüzey basınç ve yüzey alan değer aralıkları verilmiştir. Ok/SA maddesinin dağılma fazı gözlenememiştir.

Tablo 4.9: Ok/SA karışımının izoterm grafiğine ait sayısal bilgiler.

Ok/SA	Gaz Fazı	Sıvı Fazı	Katı Fazı	Dağılma Fazı
Yüzey Basıncı (mN m ⁻¹)	0-5	5-10	10-30	Gözlenmedi
Yüzey Alanı (cm ²)	275-350	225-275	125-225	Gözlenmedi



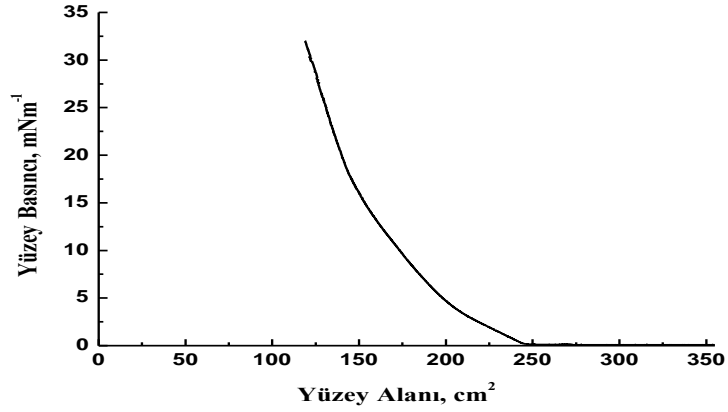
Şekil 4.6: OkCu/SA karışımına ait izoterm grafiği.

Şekil 4.6'da OkCu/SA ince film maddesinin yüzey alanına bağlı basınç değişimini veren izoterm grafiği gösterilmiştir. OkCu/SA hazırlanırken 150 µl OkCu ve 450 µl SA çözelti karışımı kullanılmıştır.

Tablo 4.10'da OkCu/SA maddesine ait izoterm grafiğinden elde edilmiş faz durumlarını gösteren yüzey basınç ve yüzey alan değer aralıkları verilmiştir. Ok/SA maddesinin dağılma fazı 30 mN m⁻¹ yüzey basıncı değerinden sonra gözlenmiştir.

Tablo 4.10: OkCu/SA karışımının izoterm grafiğine ait sayısal değerler.

OkCu/SA	Gaz Fazı	Sıvı Fazı	Katı Fazı	Dağılma Fazı
Yüzey Basıncı (mN m ⁻¹)	0	0-10	10-30	30-
Yüzey Alanı (cm ²)	325-350	250-325	150-250	125-150



Şekil 4.7: OkZn/SA karışımına ait izoterm grafiği.

Şekil 4.7’de OkZn/SA ince film maddesinin yüzey alanına bağlı basınç değişimini veren izoterm grafiği verilmiştir. OkZn/SA hazırlanırken 200 µl OkZn ve 600 µl SA çözelti karışımı kullanılmıştır.

Tablo 4.11’de OkZn/SA maddesine ait izoterm grafiğinden elde edilmiş faz durumlarını gösteren yüzey basınç ve yüzey alan değer aralıkları verilmiştir. OkZn/SA maddesinin dağılma fazı gözlenmemiştir.

Tablo 4.11: OkZn/SA karışımının izoterm grafiğine ait sayısal değerler.

OkZn/SA	Gaz Fazı	Sıvı Fazı	Katı Fazı	Dağılma Fazı
Yüzey Basıncı (mN m ⁻¹)	0	0-5	5-30	Gözlenmedi
Yüzey Alanı (cm ²)	250-300	200-250	125-200	Gözlenmedi

Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilen izoterm grafiklerinde Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA maddelerine ait tek tabakaların sıkıştırılması sırasında gaz, sıvı ve katı faz durumları gözlenmiştir. Ok/SA ve OkZn/SA maddelerinin izoterm grafiklerinde dağılma fazı gözlenmemesine rağmen OkCu/SA maddesine ait izoterm grafiğinde dağılma fazı gözlenmiştir. LB ince film üretimi katı faz aralığında gerçekleştirildiği için dağılma fazının gözlenmemesi önemli değildir. Tablo 4.9, Tablo 4.10 ve Tablo 4.11’de özetlenen sonuçlardan Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA

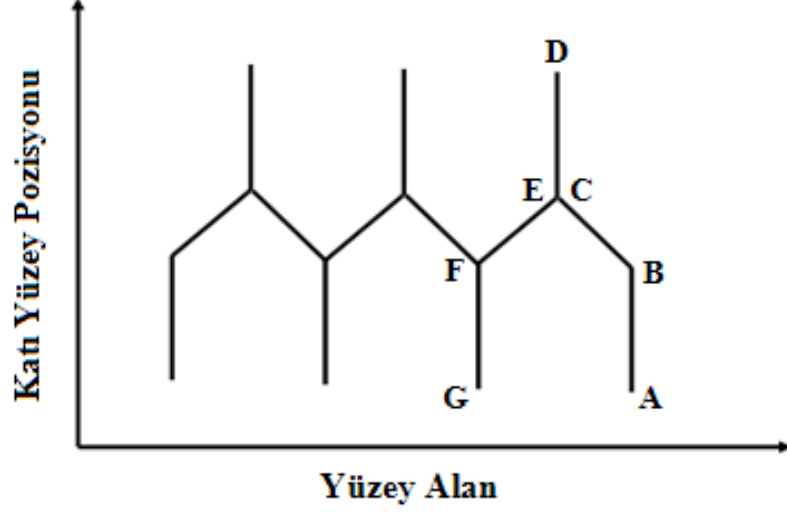
maddelerinin hava-su ara yüzeyinde kararlı tek tabakalar oluşturdukları ve LB ince film maddesi olarak kullanılabilirleri anlaşılmıştır. LB ince film üretimi için yüzey basınç değeri tüm tek tabakalar için su yüzeyindeki moleküllerin en düzenli yapıyı gösterdiği katı faz bölgesine karşılık gelen 25 mN m^{-1} olarak seçilmiştir.

4.3 Langmuir-Blodgett İnce Film Üretimi

Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA karışımları kullanılarak tek vagonlu LB ince film teknesi yardımıyla kuartz cam, kuartz kristal ve altın yüzey olmak üzere üç farklı katı yüzey üzerine LB ince filmler üretilmiştir. Üretimi yapılacak katı yüzey kloroform ve saf su ile temizlendikten sonra kurutulmuştur. Altın yüzey temizleme aşamasında kloroformun altın yüzeyi deforme etme ihtimaline karşı sadece saf su kullanılmıştır.

İzoterm grafiği elde edilmesi aşamasında anlatıldığı şekilde LB ince film teknesi üretim için hazırlanmıştır. LB ince film teknesi hazırlandıktan sonra temizliği yapılan katı yüzey LB ince film teknesinin katı yüzey tutucusuna takılmıştır. Katı yüzey tutucusunun su yüzeyine dik yukarı-aşağı (hava-su) hareketinden yararlanarak katı yüzey saf su içerisine tamamen batacak şekilde konumlandırılmıştır. Katı yüzeyin konumlandırılmasından sonra olası kirlilik nedeni ile yüzey basınç değerleri kontrol edilip yüzeyin temiz olduğundan emin olunmuştur. Bariyer maksimum açık konumdayken transfer edilecek ince film maddesine ait çözelti mikrolitrelik şırınga yardımı ile su yüzeyine damlatılarak yayılmıştır ve çözücünün uçması için 10 dk beklenmiştir.

Bilgisayar kontrolü ile LB ince film teknesinin bariyer hızı $30 \text{ cm}^2/\text{dk}$, yüzey basıncı 25 mN m^{-1} ve katı yüzey hızı $5 \text{ mm}/\text{min}$ değerlerine ayarlanarak ince film üretimi başlatılmıştır. Yüzey basıncı önceden belirlenen değere geldiğinde katı yüzeyin su yüzeyine dik yukarı-aşağı (su-ince film maddesi-hava-ince film maddesi-su) yönde hareketiyle transfer işlemi başlamıştır ve Y-tipi ince filmler elde edilmiştir.



Şekil 4.8: İdeal LB ince film transfer grafiği.

Şekil 4.8’de ideal bir LB ince film üretim grafiği verilmiştir. Grafikte yatay eksen su yüzeyindeki ince film maddesinin yüzey alanı, dikey eksen ise katı yüzey pozisyonu gösterilmiştir. Grafik sağdan başlayıp su yüzeyindeki moleküllerin katı yüzeye tutunması ve bariyerlerin kapanmasıyla sol tarafa doğru ilerlemiştir.

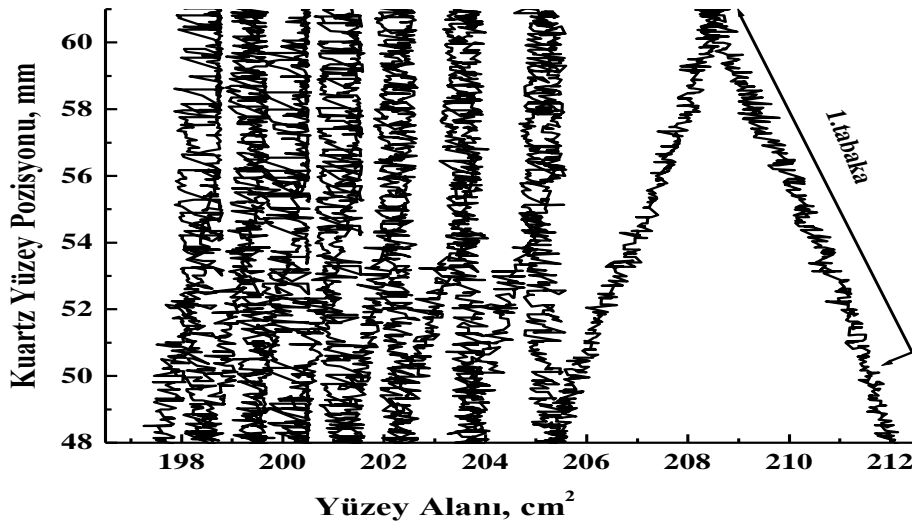
Şekil 4.8’de A noktasında katı yüzey suyun içinde olup henüz transfer işlemi gerçekleşmemiştir. A-B noktaları arasında katı yüzey su içerisinde su-hava ara yüzeyine doğru hareket etmiştir. Katı yüzey B noktasına yaklaştığında A-B noktaları arasındaki hızından daha düşük bir transfer hızıyla hareket etmeye başlamıştır. Katı yüzey B noktasından itibaren su yüzeyindeki moleküllerle temas etmeye başlamış ve yüzey alanında azalma meydana gelmiştir. Su-hava ara yüzeyindeki moleküller katı yüzeye tutunduğunda su yüzeyi üzerinde molekül sayısı azalmakta ve yüzey basıncı düşmektedir. Yüzey basıncını transfer basınç değerinde sabit tutmak amacıyla hareketli bariyerler yavaşça kapanarak yüzey alanını azaltmaktadır. Yüzey alanındaki azalma C noktasına kadar devam etmiştir. B-C noktaları arasında birinci ince tabaka katı yüzeye transfer edilmiştir. C noktasından itibaren transfer işlemi sona ermiş ve yüzey alanı sabitlenmiştir. C-D noktaları arasında katı yüzey hava ortamında hareketine devam ederken yüzey alanı değişmemiştir. İkinci tabaka transferi için katı yüzey hareketine ters yönde devam ederek hava ortamında D noktasından E noktasına gelmiştir. E noktasında katı yüzeyin hızı azalarak transfer hızına geri dönmüş ve ikinci tabaka transfer işlemi başlamıştır. Katı yüzeyin hava-su arayüzeyinde E-F noktaları arasında hareketi esnasında ikinci tabaka transfer işlemi

gerçekleşmiştir. F noktasından itibaren transfer işlemi sona ermiş ve yüzey alanı sabitlenmiştir. G noktasına kadar katı yüzeyin su ortamı içerisindeki hareketi devam ederken yüzey alanı değişmemiştir.

LB ince filminlerin transfer grafiğinde yüzey alanında azalma su yüzeyindeki moleküllerin katı yüzey üzerine transfer olduğunu ve ince film üretiminin gerçekleştiğinin göstergesidir. Tüm tabakalarda yüzey alanındaki azalma doğru orantılı ve azalma miktarı eşit ise transfer edilen madde miktarlarında eşit ve düzenli olduğu anlaşılmaktadır.

4.3.1 Kuartz Kristal Yüzey Üzerine Transfer İşlemi

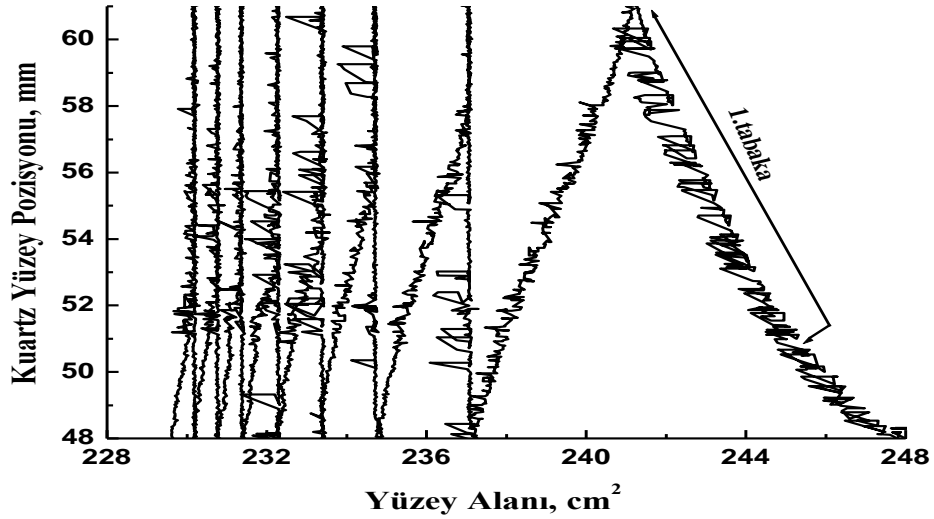
Kuartz Kristal Mikrobalans tekniği ile gaz algılama araştırmalarında kullanılmak üzere kuartz kristal yüzey üzerine çok katlı LB ince filmler üretilmiştir. LB ince film üretimi için 3 MHz rezonans frekansına sahip kuartz kristal kullanılmıştır.



Şekil 4.9: Ok/SA maddesinin kuartz kristal üzerine transfer grafiği.

Şekil 4.9'da Ok/SA maddesinin kuartz kristal üzerine üretilen 16 tabaka LB ince film transfer grafiği gösterilmiştir. Transfer grafiği sağ taraftan başlayarak takip edilmiştir. Ok/SA maddesinden kuartz kristal üzerine ince film üretim aşamasında 100 µl Ok ve 300 µl SA çözelti karışımı kullanılmıştır. Su yüzeyindeki moleküller

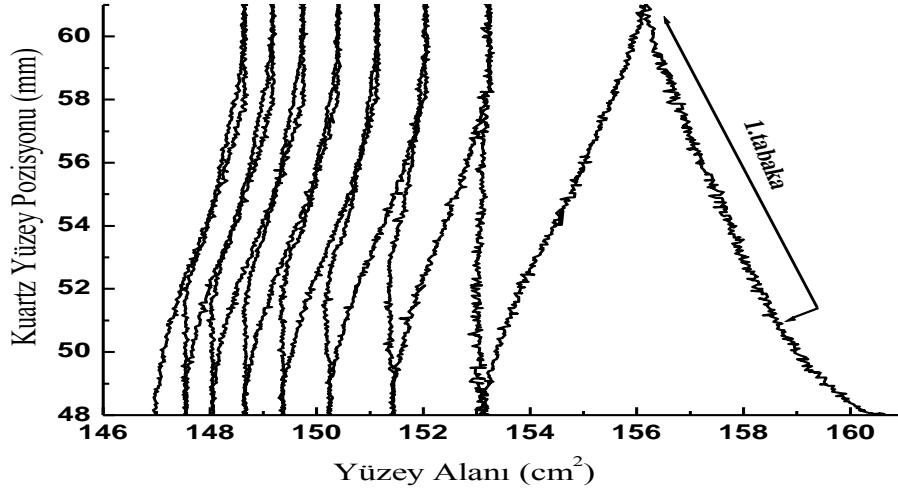
izoterm grafiğinde belirlenen sabit yüzey basınç değerine kadar sıkıştırılmıştır. Sıkıştırılan moleküllerin yaklaşık 212 cm^2 yüzey alan değerinde istenilen katı faz durumuna gelmesiyle burada ilk tabakanın transferi başlamıştır. Kuartz kristalin yaklaşık 48 mm'den yaklaşık 62 mm düşey pozisyonuna, su-ince tabaka-hava doğrultusunda hareket etmesiyle ilk tabakanın transferi gerçekleşmiştir. Yaklaşık 62 mm düşey pozisyonunda duran kuartz kristalin buradan hava-ince tabaka-su doğrultusunda hareket etmesiyle ikinci tabakanın transferi gerçekleşmiştir. Yaklaşık 198 cm^2 yüzey alanında ve kuartz kristal yaklaşık 48 mm düşey pozisyonundayken son tabakanın transferinin gerçekleşmesiyle transfer işlemi bitmiştir.



Şekil 4.10: OkCu/SA maddesinin kuartz kristal üzerine transfer grafiği.

Şekil 4.10'da OkCu/SA maddesinin kuartz kristal üzerine yapılan 16 tabaka LB ince film transfer grafiği gösterilmiştir. Transfer grafiği sağ taraftan başlayarak takip edilmiştir. OkCu/SA hazırlanırken $150 \mu\text{l}$ OkCu ve $450 \mu\text{l}$ SA çözelti karışımı kullanılmıştır. Su yüzeyindeki moleküller izoterm grafiğinde belirlenen sabit yüzey basınç değerine kadar sıkıştırılmıştır. Sıkıştırılan moleküllerin yaklaşık 248 cm^2 yüzey alan değerinde istenilen katı faz durumuna gelmesiyle burada ilk tabakanın transferi başlamıştır. Kuartz kristalin yaklaşık 48 mm'den yaklaşık 62 mm düşey pozisyonuna, su-ince tabaka-hava doğrultusunda hareket etmesiyle ilk tabakanın transferi gerçekleşmiştir. Yaklaşık 62 mm düşey pozisyonunda duran kuartz kristalin buradan hava-ince tabaka-su doğrultusunda hareket etmesiyle ikinci tabakanın transferi gerçekleşmiştir. Yaklaşık 229 cm^2 yüzey alanında ve kuartz kristal yaklaşık

48 mm düşey pozisyonundayken son tabakanın transferinin gerçekleşmesiyle transfer işlemi bitmiştir.



Şekil 4.11: OkZn/SA maddesinin kuartz kristal üzerine transfer grafiği.

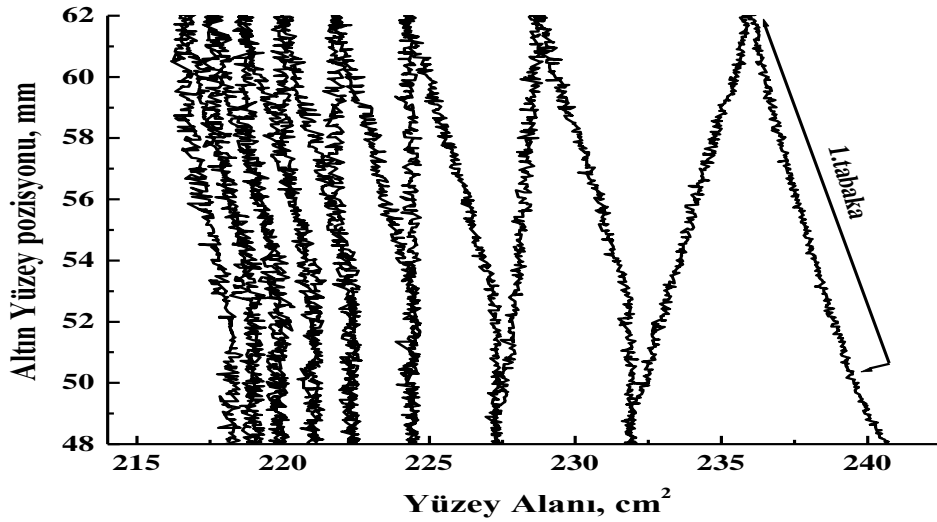
Şekil 4.11’de OkZn/SA maddesinin kuartz kristal üzerine yapılan 16 tabaka LB ince filmi kaplama grafiği gösterilmiştir. Transfer grafiği sağ taraftan başlayarak takip edilmiştir. OkZn/SA hazırlanırken 150 µl OkCu ve 450 µl SA çözelti karışımı kullanılmıştır. Su yüzeyindeki moleküller izoterm grafiğinde belirlenen sabit yüzey basınç değerine kadar sıkıştırılmıştır. Sıkıştırılan moleküllerin yaklaşık 160 cm² yüzey alan değerinde istenilen katı faz durumuna gelmesiyle burada ilk tabakanın transferi başlamıştır. Kuartz kristalin yaklaşık 48 mm’den yaklaşık 62 mm düşey pozisyonuna, su-ince tabaka-havadoğrultusunda hareket etmesiyle ilk tabakanın transferi gerçekleşmiştir. Yaklaşık 62 mm düşey pozisyonunda duran kuartz kristalin buradan hava-ince tabaka-su doğrultusunda hareket etmesiyle ikinci tabakanın transferi gerçekleşmiştir. Yaklaşık 147 cm² yüzey alanında ve kuartz kristal yaklaşık 48 mm düşey pozisyonundayken son tabakanın transferinin gerçekleşmesiyle transfer işlemi bitmiştir.

Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 grafiklerinden de anlaşılacağı gibi her bir tabakanın transferi esnasındaki yüzey alanındaki azalma transferin gerçekleştiğini göstermektedir. Birinci tabaka ve ikinci tabakalarda diğer tabakalara göre yüzey alanında azalma miktarının daha fazla olduğu üçüncü tabakadan sonra yüzey

alanındaki değişimin ilk tabakalara göre daha az olduğu grafiklerden anlaşılmaktadır. İlk tabakalara kıyasla son tabakalarda yüzey alan değişiminin az olması transfer oranının düştüğünü göstermektedir.

4.3.2 Altın Yüzey Üzerine Transfer İşlemi

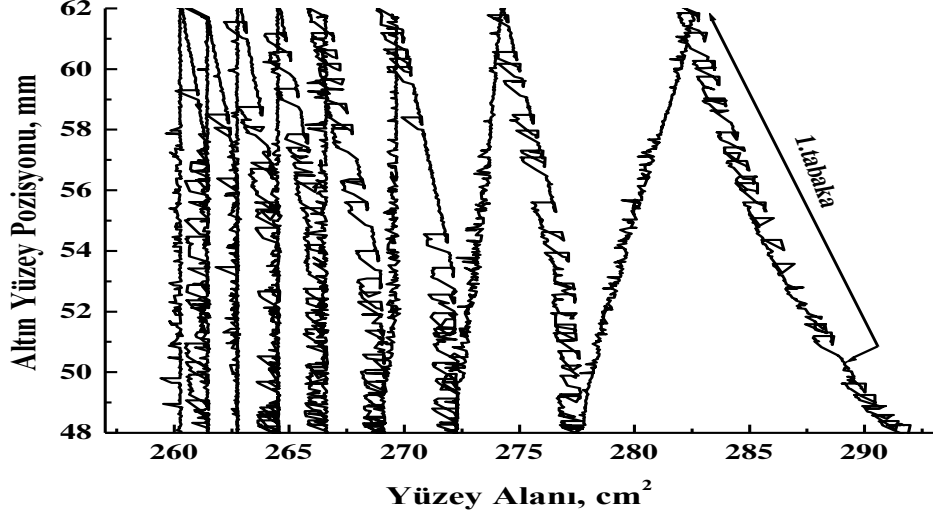
SPR tekniğinde gaz algılama araştırmalarında kullanmak için LB ince filmler 20 mm x 1 mm x 20 mm boyutlara sahip altın kaplanmış cam üzerine üretilmiştir.



Şekil 4.12: Ok/SA maddesinin altın yüzey üzerine transfer grafiği.

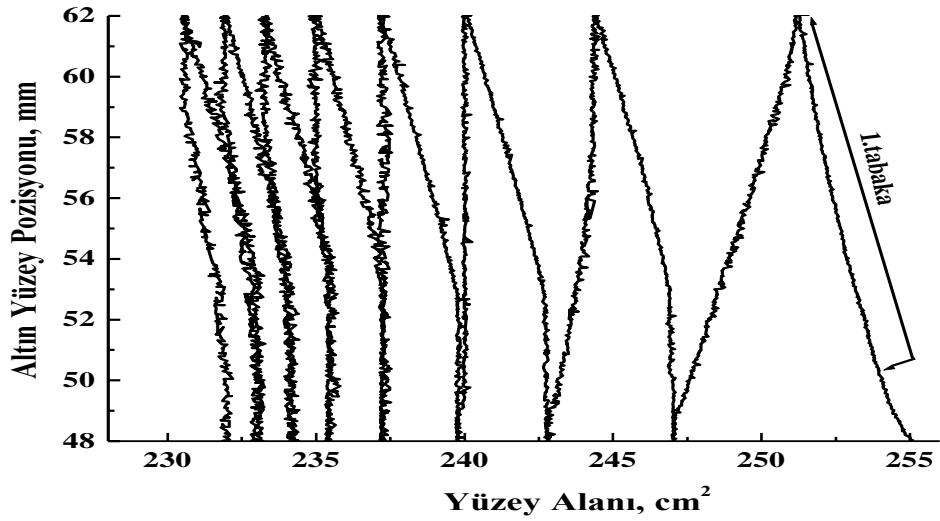
Şekil 4.12'de Ok/SA maddesinin altın yüzey üzerine yapılan 16 tabaka LB ince filmi transfer grafiği gösterilmiştir. Transfer grafiği sağ taraftan başlayarak takip edilmiştir. Ok/SA maddesinden altın yüzey üzerine ince film üretim aşamasında 100 µl Ok ve 300 µl SA çözelti karışımı kullanılmıştır. Su yüzeyindeki moleküller izoterm grafiğinde belirlenen sabit yüzey basınç değerine kadar sıkıştırılmıştır. Sıkıştırılan moleküllerin yaklaşık 240 cm² yüzey alan değerinde istenilen katı faz durumuna gelmesiyle burada ilk tabakanın transferi başlamıştır. Kuartz kristalin yaklaşık 48 mm'den yaklaşık 62 mm düşey pozisyonuna, su-ince tabaka-havadoğrultusunda hareket etmesiyle ilk tabakanın transferi gerçekleşmiştir. Yaklaşık 62 mm düşey pozisyonunda duran kuartz kristalin buradan hava-ince tabaka-su doğrultusunda hareket etmesiyle ikinci tabakanın transferi gerçekleşmiştir.

Yaklaşık 218 cm² yüzey alanında ve kuartz kristal yaklaşık 48 mm düşey pozisyonundayken son tabakanın transferinin gerçekleşmesiyle transfer işlemi bitmiştir.



Şekil 4.13: OkCu/SA maddesinin altın yüzey üzerine transfer grafiği.

Şekil 4.13'de OkCu/SA maddesinin altın yüzey üzerine yapılan 16 tabaka LB ince filmi transfer grafiği gösterilmiştir. Transfer grafiği sağ taraftan başlayarak takip edilmiştir. OkCu/SA maddesinden kuartz kristal üzerine ince film üretim aşamasında 100 µl OkCu ve 300 µl SA çözelti karışımı kullanılmıştır. Su yüzeyindeki moleküller izoterm grafiğinde belirlenen sabit yüzey basınç değerine kadar sıkıştırılmıştır. Su yüzeyindeki moleküller izoterm grafiğinde belirlenen sabit yüzey basınç değerine kadar sıkıştırılmıştır. Sıkıştırılan moleküllerin yaklaşık 291 cm² yüzey alan değerinde istenilen katı faz durumuna gelmesiyle burada ilk tabakanın transferi başlamıştır. Kuartz kristalin yaklaşık 48 mm'den yaklaşık 62 mm düşey pozisyonuna, su-ince tabaka-havadoğrultusunda hareket etmesiyle ilk tabakanın transferi gerçekleşmiştir. Yaklaşık 62 mm düşey pozisyonunda duran kuartz kristalin buradan hava-ince tabaka-su doğrultusunda hareket etmesiyle ikinci tabakanın transferi gerçekleşmiştir. Yaklaşık 260 cm² yüzey alanında ve kuartz kristal yaklaşık 48 mm düşey pozisyonundayken son tabakanın transferinin gerçekleşmesiyle transfer işlemi bitmiştir.



Şekil 4.14: OkZn/SA maddesinin altın yüzey üzerine transfer grafiği.

Şekil 4.14'de OkZn/SA maddesinin altın yüzey üzerine yapılan 16 tabaka LB ince filmi transfer grafiği gösterilmiştir. Transfer grafiği sağ taraftan başlayarak takip edilmiştir. OkZn/SA maddesinden kuartz kristal üzerine ince film üretim aşamasında 100 µl OkZn ve 300 µl SA çözelti karışımı kullanılmıştır. Su yüzeyindeki moleküller izoterm grafiğinde belirlenen sabit yüzey basınç değerine kadar sıkıştırılmıştır. Su yüzeyindeki moleküller izoterm grafiğinde belirlenen sabit yüzey basınç değerine kadar sıkıştırılmıştır. Sıkıştırılan moleküllerin yaklaşık 255 cm² yüzey alan değerinde istenilen katı faz durumuna gelmesiyle burada ilk tabakanın transferi başlamıştır. Kuartz kristalin yaklaşık 48 mm'den yaklaşık 62 mm düşey pozisyonuna, su-ince tabaka-havadoğrultusunda hareket etmesiyle ilk tabakanın transferi gerçekleşmiştir. Yaklaşık 62 mm düşey pozisyonunda duran kuartz kristalin buradan hava-ince tabaka-su doğrultusunda hareket etmesiyle ikinci tabakanın transferi gerçekleşmiştir. Yaklaşık 231 cm² yüzey alanında ve kuartz kristal yaklaşık 48 mm düşey pozisyonundayken son tabakanın transferinin gerçekleşmesiyle transfer işlemi bitmiştir.

Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA maddelerinden altın cam yüzey üzerine üretilen LB ince film transfer grafiklerinde kuartz kristal yüzey üzerine üretilen LB ince film transfer grafiklerine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 grafikleri transferin gerçekleştiğini göstermektedir. İlk tabakadan son

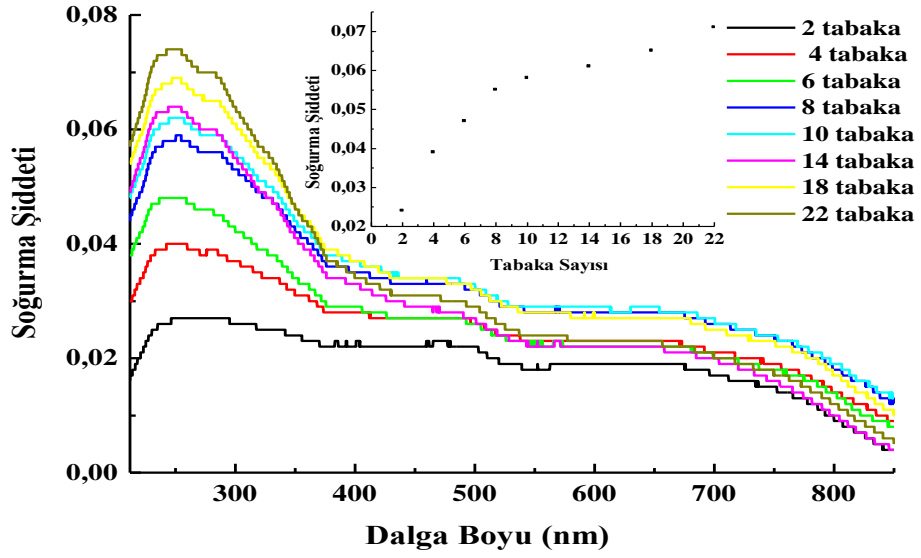
tabakaya her bir tabakanın transferi esnasındaki yüzey alanındanki değişimin azaldığı ve son tabakalara doğru transfer oranının düştüğü görülmüştür.

4.4 LB İnce Film Tekniği ile Üretilen İnce Filmlerin Karakterizasyonu

4.4.1 Mor Ötesi (UV)-Görünür Bölge Spektrofotometresi

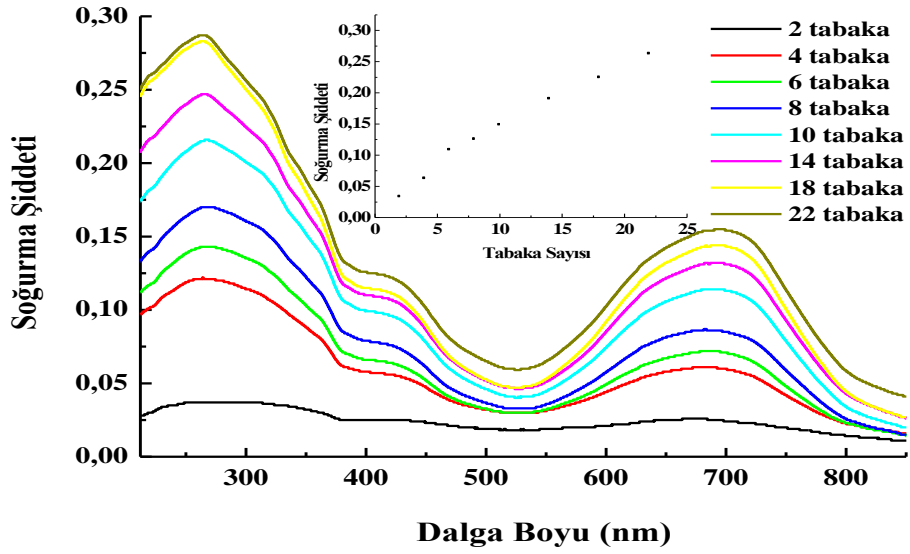
Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA maddelerinden üretilen ince filmlerin yapısal özellikleri hakkında bilgi edinmek için UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılmıştır. İnce film maddelerinin UV-Görünür Bölge Spektrofotometresinde yapısal özelliklerinin incelenbilmesi için kuartz cam yüzey üzerine LB ince filmler üretilmiştir.

Üretilen LB ince filmlerinin 2, 4, 6, 8, 10, 14, 18 ve 22 tabakalarında UV-Görünür Bölge Spektrofotometresinde dalga boyuna bağlı soğurma şiddetleri ölçülmüştür. Çok katlı LB ince filmlerinde üst üste transfer edilen tabakaların düzeni ve yapısal özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için, belli dalga boyunda tabaka sayısına bağlı soğurma şiddetlerinin incelenmesi gerekmektedir. Tabaka sayısı artıkça soğurma şiddetinin de artması LB ince film üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösterir. Bölüm 3.2’de eşitlik (3.3) ile ifade edilen Beer-Lambert yasasına göre soğurma şiddetinin tabaka sayısına bağlı olarak doğru orantılı artması beklenmektedir. Tabaka sayısı ile soğurma şiddetinin doğru orantılı artması her bir tabaka için katı yüzey üzerinde transfer edilen malzeme miktarının birbirine benzer miktarda olduğunu açıklamaktadır.



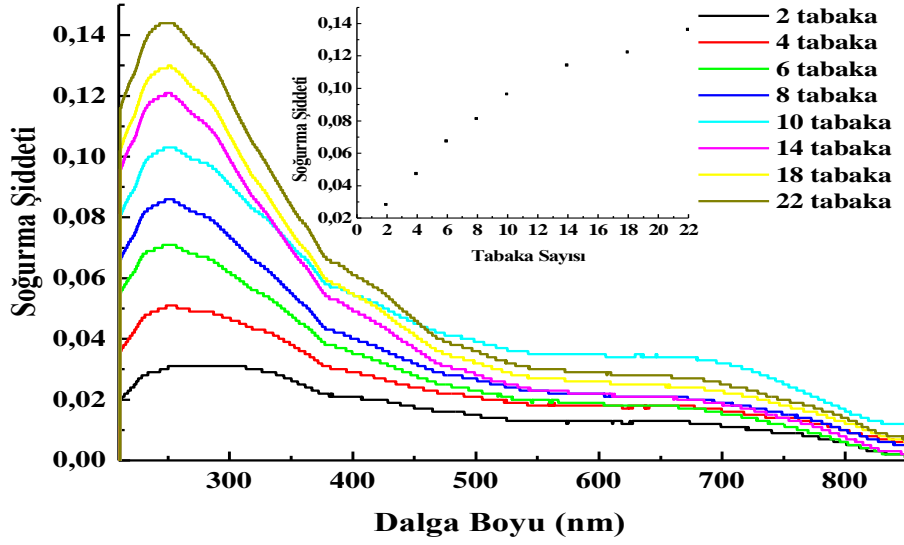
Şekil 4.15: Ok/SA LB filminin farklı tabakalardaki UV spektrumları.

Şekil 4.15’de Ok/SA ince filmine ait UV-görünür bölge spektrumu gösterilmiştir. Spektrumda Ok/SA maddesine ait farklı tabakalarda üretilen ince filmler için dalga boyuna bağlı soğurma şiddetleri incelenmiştir. Maksimum soğurma şiddeti 250 nm dalga boyunda elde edilmiştir. Şekil 4.15’de UV-görünür bölge spektrumu içerisinde her bir tabaka için 250 nm dalga boyundaki soğurma şiddetlerini veren grafik gösterilmiştir. Bu grafikte tabaka sayısına bağlı soğurma şiddetinin yaklaşık 14. tabakaya kadar doğru orantılı arttığı fakat yüksek tabakalarda sapmalar olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.16: OkCu/SA LB filminin farklı tabakalardaki UV spektrumları.

Şekil 4.16’da OkCu/SA ince filmine ait UV-görünür bölge spektrumu gösterilmiştir. Spektrumda OkCu/SA maddesine ait farklı tabakalarda üretilen ince filmler için dalga boyuna bağlı soğurma şiddetleri incelenmiştir. Spektrumda 270 nm ve 700 nm dalga boyu değerinde maksimum soğurma şiddeti elde edilmiştir [50,51]. Ftalosiyanın görünür bölgedeki en büyük soğurma şiddeti, 500 ve 700 nm arasında yer alır ve S bandı olarak bilinir. 400 nm altında UV-görünür bölge içerisinde yüksek enerjili fotonlarla etkileşim 270 nm dalga boyunda elde edilmiştir [52]. Şekil 4.16’da UV-görünür bölge spektrumu içerisinde tüm tabakalar için 270 nm dalga boyundaki soğurma şiddetlerini veren grafik gösterilmiştir. Bu grafikte tabaka sayısına bağlı soğurma şiddetinin yaklaşık 14. tabakaya kadar doğru orantılı arttığı fakat daha yüksek tabakalarda saptamalar olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.17: OkZn/SA LB filminin farklı tabakalardaki UV spektrumları.

Şekil 4.17’de OkZn/SA ince filmine ait UV-görünür bölge spektrumu gösterilmiştir. Spektrumda OkZn/SA maddesine ait farklı tabakalarda ince filmler için dalga boyuna bağlı soğurma şiddetleri incelenmiştir. Maksimum soğurma şiddeti 250 nm dalga boyunda görülmüştür. Şekil 4.17’de UV-görünür bölge spektrumu içerisinde tüm tabakalar için 250 nm dalga boyundaki soğurma şiddetlerini veren grafik gösterilmiştir. Bu grafikte tabaka sayısına bağlı soğurma şiddetinin yaklaşık 14. tabakaya kadar doğru orantılı arttığı fakat yüksek tabakalarda sapmalar olduğu gözlenmiştir.

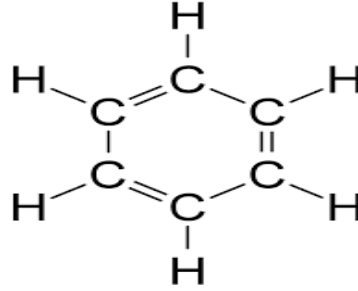
Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de UV-görünür bölge spektrumlarında tabaka sayısı arttıkça soğurma şiddetinde artışı gözlenmiştir. Tabaka sayısı arttıkça soğurma şiddetinde artması tüm aşamalarda tek tabaka miktarının katı yüzey üzerine transfer olduğunu ifade etmektedir. Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’deki spektrumların içerisinde tabaka sayısına bağlı maksimum soğurma şiddetine karşılık gelen dalga boylarındaki soğurma şiddet grafikleri gösterilmiştir. Grafiklerin doğru orantılı artması beklenirken yüksek tabakalarda grafikte sapmalar gözlenmiş ve ilk tabakalardaki düzenin tabaka sayısı arttıkça korunmadığı anlaşılmıştır. Bu nedenle Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA maddeleri için LB ince filmlerinin düşük tabakalarda oldukça düzenli ve homojen olabileceği söylenebilir. Bu sonuçlar doğrultusunda 16 tabaka LB ince filmler üretilmesine karar verilmiştir.

4.5 Üretilen LB İnce Filmlerinin Organik Buharlar ile Etkileşimi

Bu çalışmada Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerin gaz algılayıcı özelliklerini araştırmak için üç sınıf organik gaz molekülü; aromatik hidrokarbonlar (benzen ve toluen), alkoller (metanol ve etanol) ve klorlu alifatik hidrokarbonlar (kloroform, diklorometan ve karbontetraklorür) kullanılmıştır. Gaz algılama mekanizması ince film ile gaz molekülleri arasındaki etkileşimler açısından ele alınmıştır.

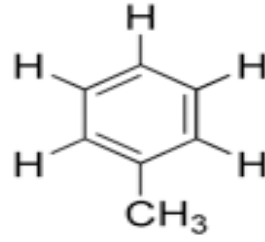
4.5.1 Kullanılan Organik Buharlar ve Özellikleri

Benzen, toluen, metanol, etanol, kloroform, diklorometan ve karbontetraklorür organik maddelerinin tümü Sigma Aldrich' ten temin edilmiştir.



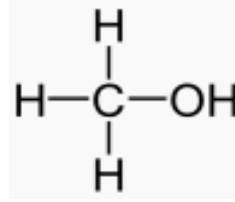
Şekil 4.18: Benzen maddesinin kimyasal yapısı.

Şekil 4.18'de benzen maddesinin kimyasal yapısı verilmiştir. Benzen petrol türevi organik bir maddedir. İyi bir çözücüdür. Benzen kan hücrelerini öldürme etkisi olduğundan kanserojen etkiye sahiptir. Benzen uçak benzinlerinde, boyalarda, naylon bileşenlerinde, sanayide plastik ve sentetik deterjan imalatında kullanılır. Ayrıca böcek öldürücü olarak da kullanılmaktadır [53].



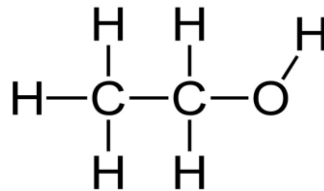
Şekil 4.19: Toluen maddesinin kimyasal yapısı.

Şekil 4.19’da toluen maddesinin kimyasal yapısı verilmiştir. Toluen çok iyi bir organik madde çözücüsüdür. Benzenin aksine kanserojen olmaması sanayide çözücü olarak daha çok tercih edilmesini sağlar. Ancak yüksek dozlarda solunması beyni ve sinir sistemini etkilemektedir [54]. Boya inceltmede, plastik imalatında, mürekkep yapımında, dezenfektanlarda ve patlayıcı yapımında ana madde olarak kullanılmaktadır.



Şekil 4.20: Metanol maddesinin kimyasal yapısı.

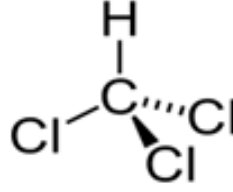
Şekil 4.20’de metanol maddesinin kimyasal yapısı verilmiştir. Metanolün çok az miktarı dahi canlı organizma için zehirleyicidir. Kalıcı yaralara, sinir sistemi hasarlarına, kalıcı körlüğe ve ölüme neden olduğu bilinmektedir [55]. Kimya sanayinde kimyasal madde, tiner, yakıt pili, jel yakıtı, biyodizel vb. üretimlerinde, ilaç sanayinde hammadde veya çözücü olarak kullanılmaktadır.



Şekil 4.21: Etanol maddesinin kimyasal yapısı.

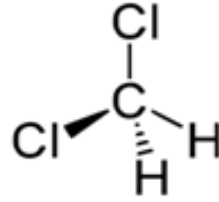
Şekil 4.21’de etanol maddesinin kimyasal yapısı verilmiştir. Etanol sinir sisteminde hasara neden olmaktadır [56]. Bütün alkollü içeceklerde bulunmaktadır.

İyi bir çözücüdür. Parfümeride esans yapımında kullanılmaktadır. Kimya endüstrisinde ve motor yakıtı bileşeni olarak kullanılmaktadır [57].



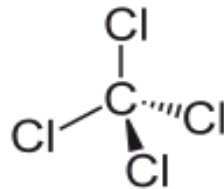
Şekil 4.22: Kloroform maddesinin kimyasal yapısı.

Şekil 4.22’de kloroform maddesinin kimyasal yapısı verilmiştir. Kloroform uyuşturucu etkisi olan kimyevi bir maddedir. Kan basıncını düşürür, kalp ritmini bozar, deri ve mukozaya zarar verir. Uzun süre kloroforma maruz kalmak komaya hatta ölüme neden olabilir. Kalp ve karaciğer üzerinde zararlı etkileri vardır. Laboratuvarlarda kullanılan yaygın bir çözücüdür. İlaç endüstrisinde, boya, plastik ve teflon üretiminde kullanılmaktadır [58].



Şekil 4.23: Diklorometan maddesinin kimyasal yapısı.

Şekil 4.23’de diklorometan maddesinin kimyasal yapısı verilmiştir. Diklorometan teneffüs edildiğinde sinir sistemine zarar vermektedir. Endüstriyel üretimde çözücü olarak kullanılmaktadır. Yaygın bir boya çıkarıcı ve yağ çözücüdür [1].



Şekil 4.24: Karbontetraklorür maddesinin kimyasal yapısı.

Şekil 4.24’de karbontetraklorür maddesinin kimyasal yapısı verilmiştir. Karbontetraklorür teneffüs edildiğinde ve deri ile temasında zehirleyici etkisi

bulunmaktadır. Uzun süre maruz kalındığında karaciğer ve böbrekler zarar görmektedir [59]. Karbontetraklorür, sanayide yağ çözücü ve böcek öldürücü olarak kullanılır.

Tablo 4.12’de benzen, toluen, metanol, etanol, kloroform, diklorometan ve karbontetraklorür organik maddelerinin kimyasal formül ve özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.12: Organik buharların kimyasal formül ve özellikleri.

Madde Adı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (gr/mol ⁻¹)	Kırılma İndisleri	Dipol Moment (Debye)
Benzen	C ₆ H ₆	78,114	1,501	0
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	92,141	1,496	0,36
Metanol	CH ₃ OH	32,042	1,329	1,70
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,069	1,361	1,70
Kloroform	CHCl ₃	119,38	1,946	1,01
Diklorometan	CH ₂ Cl ₂	84,93	1,424	1,60
Karbontetraklorür	CCl ₄	153,82	1,460	0

4.5.2 Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) Sistemi Kullanılarak Gerçekleştirilen Gaz Ölçümleri

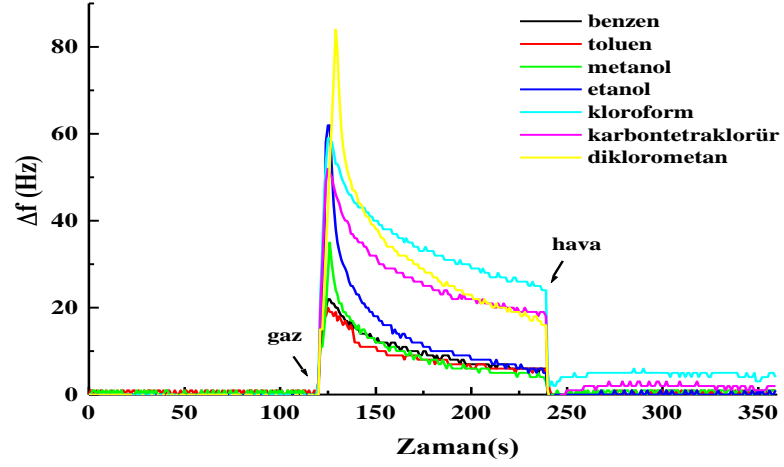
Kuartz Kristal Mikrobalans sisteminde kuartz kristal üzerine transfer edilmiş 16 tabaka Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerinin organik buharlarla (benzen, toluen, metanol, etanol, kloroform, karbontetraklorür, diklorometan) etkileşimi incelenerek gaz sensör özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir.

LB ince filmlerinin organik buharlarla olan etkileşmelerinin incelenmesinde QCM sisteminin kütle duyarlılığından yararlanılmıştır. LB ince filmlerinin organik buharla etkileşmesi kuartz kristalin rezonans frekansında değişiklik meydana

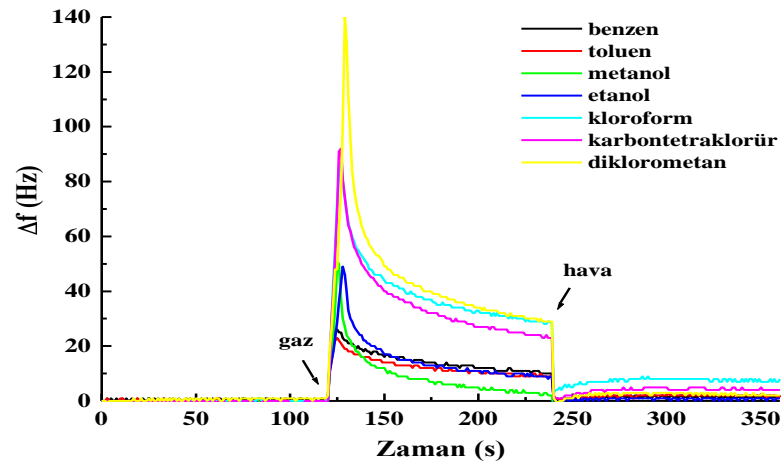
getirdiği bilinmektedir. LB ince filmler ile organik buhar etkileşmesi ince film tarafından gaz moleküllerinin tutulması şeklinde gerçekleşmektedir. Gaz moleküllerinin tutulmasıyla artan kütle kuartzın rezonans frekansının değişmesine neden olmaktadır. Tutulan gaz moleküllerinin bir kısmı ince filmin yüzeyi ile etkileştiği gibi bir kısmının da LB ince filmi oluşturan tabakaların aralarına girdiği düşünölmektedir [2]. Organik buharın moleküler yapısı ve büyüklüğü ince film tabakalarının aralarına girmesini etkileyen özelliklerindedir. Bu nedenle üretilen LB ince filmler bazı organik buharlara karşı daha hassas ve seçiçi davranabilmektedir. Bu özellikteki bir LB ince film, gaz sensör uygulamalarında kullanılabilir. Bu özellikteki bir LB ince film, gaz sensör uygulamalarında kullanılabilir.

Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA ince filmlerinin benzen, toluen, metanol, etanol, kloroform, karbontetraklorür ve diklorometan organik buharlarıyla etkileşme özellikleri incelenerek seçiçilikleri belirlenmiştir ve algılayıcı tabaka olarak kullanılıp kullanılmayacakları hakkında bilgi edinilmiştir. LB ince filmle kaplı kuartz kristallerin bulunduğu ortama 0-120 sn aralıklarla sırasıyla hava ve organik buhar verilmiştir.

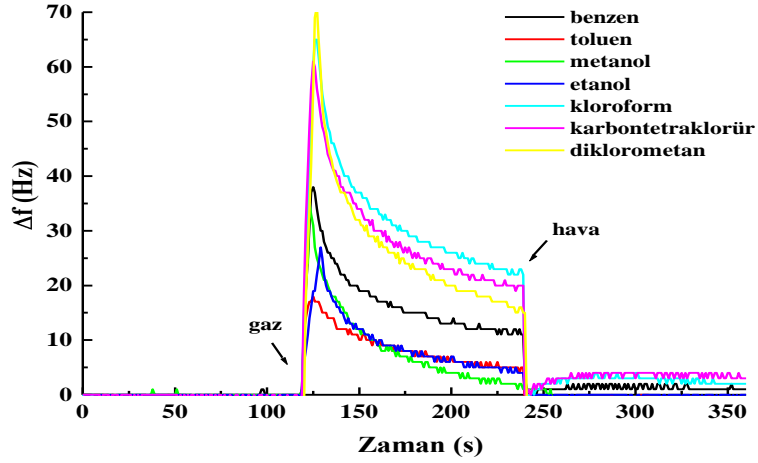
Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de sırasıyla Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerinin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen kinetik grafikler gösterilmiştir. Kinetik grafiklerde zamana bağlı rezonans frekans değişimleri gösterilmiştir. LB ince film maddesiyle kaplı kuartz kristalin bulunduğu gaz hücresine organik buhar verildikten hemen sonra rezonans frekans değerinin ani bir değişimle yüksek bir değere ulaştığı ve zamanla azalarak sabit bir değer aldığı görölmektedir. İnce filmlerin organik buharlara tepkisi tüm gazlar için çok hızlı ve sadece birkaç saniye içinde gerçekleşmiştir. Organik buhar 2 dk ortamda kalmış ve daha sonra hava verilerek uzaklaştırılmıştır. Hava verildikten hemen sonra rezonans frekansının eski değerine döndüğü görölmüştür. İnceleme altındaki Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerinin tüm organik buharlar için geri dönüşümlü olduğu belirlenmiştir. Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerinin kloroform, karbontetraklorür ve diklorometan organik buharlarına karşı daha yüksek tepkiler verdiği gözlenmiştir.



Şekil 4.25: Ok/SA LB filminin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen kinetik grafiği.



Şekil 4.26: OkCu/SA LB filminin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen kinetik grafiği.



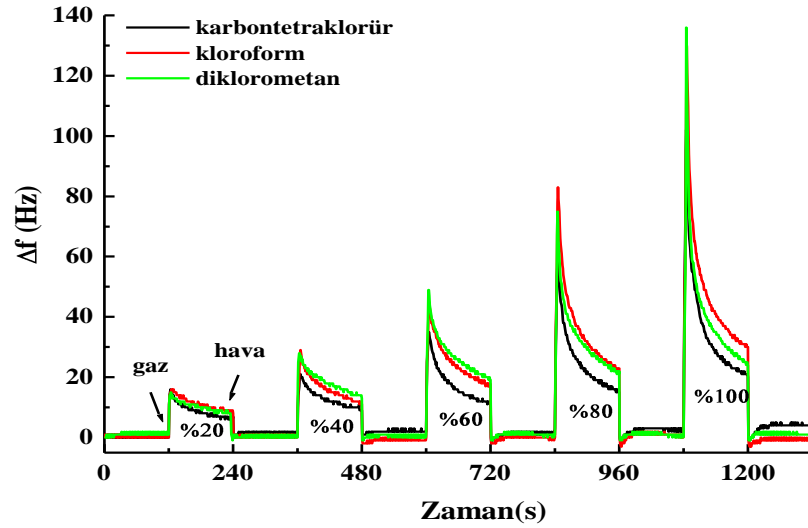
Şekil 4.27: OkZn/SA filminin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen kinetik grafiği.

Tablo 4.13’de Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerinin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen rezonans frekans değişimleri verilmiştir. Klorlu alifatik hidrokarbonlar için elde edilen nispeten yüksek değerler burada belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu değerler özellikle diklorometan ve kloroform için dikkat çekicidir. Metal içerikli ftalosiyanın tepkilerinin metal içermeyen ftalosiyaninlerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Burada merkez metal atomun ftalosiyaninlerin gaz tepkisini kuvvetlendirdiği söylenebilir [60].

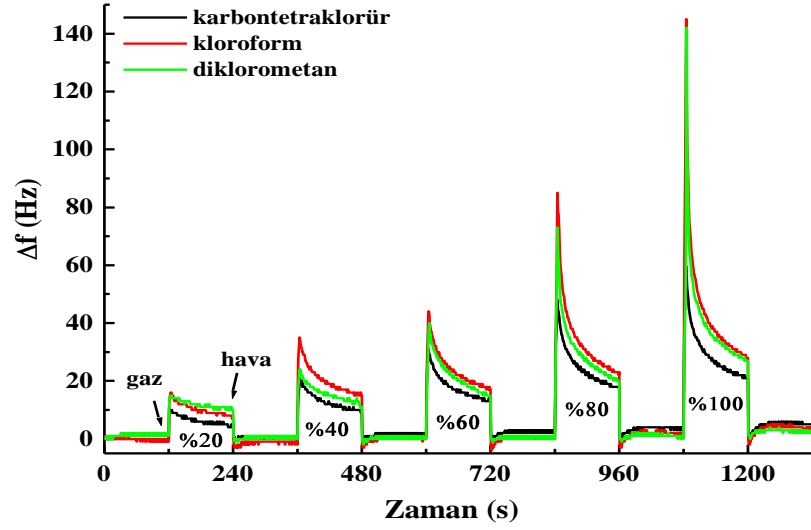
Tablo 4.13: İnce filmlerin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen rezonans frekansı değişimi.

Organik Gazlar	Δf(Hz)		
	Ok/SA	OkCu/SA	OkZn/SA
Benzen	18	21	29
Toluen	14	18	14
Metanol	20	27	21
Etanol	36	35	19
Kloroform	51	69	54
Karbontetraklorür	43	65	50
Diklorometan	59	92	51

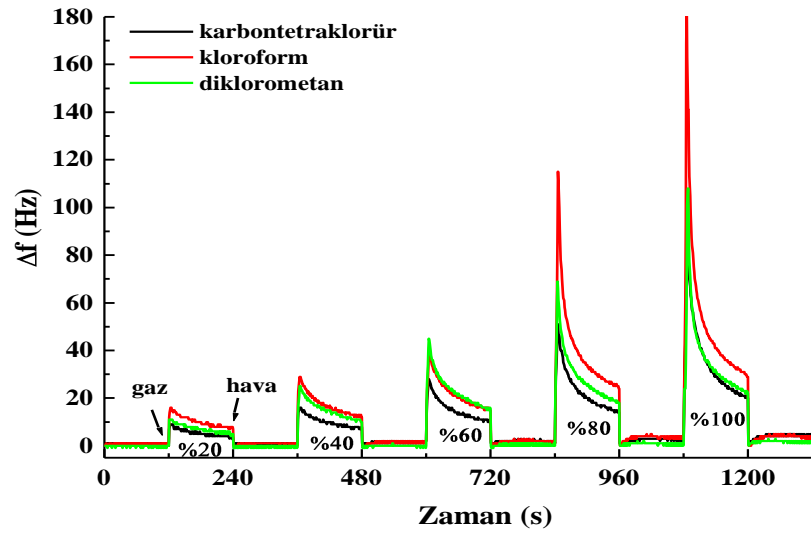
Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30’da sırasıyla Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerinin farklı konsantrasyonlardaki kloroform, karbondioksit ve diklorometan buharlarıyla etkileşimini veren kinetik grafikler gösterilmiştir. Kinetik grafiklerde LB ince filmlerinin klorlu alifatik hidrokarbonlara karşı tepkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. İnce filmle kaplı kuartz kristalin bulunduğu gaz hücresine sırasıyla doymuluk oranı %20, % 40, % 60, % 80 ve % 100 olan organik buhar verilmiş ve her seferinde hava verilerek uzaklaştırılmıştır. LB ince filmlerinin organik buhar konsantrasyonuna bağlı rezonans frekansındaki değişimler gözlenmiştir.



Şekil 4.28: Ok/SA LB filminin farklı konsantrasyonlardaki buharlarla etkileşimine ait kinetik grafiği.



Şekil 4.29: OkCu/SA LB filminin farklı konsantrasyonlardaki buharlarla etkileşimine ait kinetik grafiği.



Şekil 4.30: OkZn/SA LB filminin farklı konsantrasyonlardaki buharlarla etkileşimine ait kinetik grafiği.

Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30’da sırasıyla Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerinin maruz kaldığı buhar konsantrasyonu arttıkça rezonans frekansında arttığı görülmüştür. İnce filmler farklı buhar konsantrasyonlarına karşı duyarlılık göstermiştir.

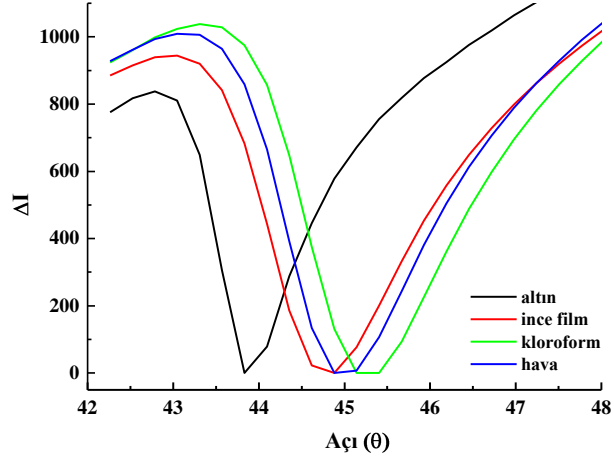
4.5.3 Yüzey Plazma Rezonans (SPR) Sistemi Kullanılarak Gerçekleştirilen Gaz Ölçümleri

Yüzey Plazmon Rezonans sisteminde altın yüzey üzerine transfer edilmiş 16 tabaka Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerinin organik buharlarla (benzen, toluen, metanol, etanol, kloroform, karbontetraklorür, diklorometan) etkileşimi incelenerek gaz sensör özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir. Bu etkileşme QCM sisteminde de olduğu gibi gaz moleküllerinin ince film tarafından tutulması ve ince film içerisine nüfus etmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Gazın ince film içerisine nüfus etmesiyle değişen kırıcılık indisi yansıyan ışık şiddetinin değişmesine neden olmaktadır.

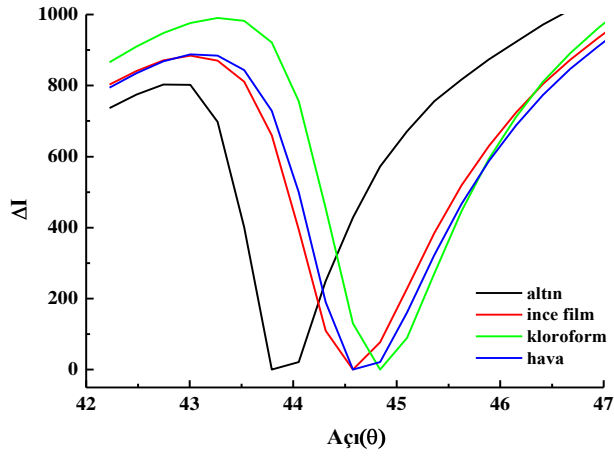
Tüm ince filmlerin ışığın geliş açısına karşı yansıyan ışık şiddetini veren SPR eğrileri kaydedilmiştir. Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’de boş altın yüzeyin SPR eğrisi ile altın yüzey üzerine üretilmiş Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerinin SPR eğrileri verilmiştir. Boş altın yüzeye ait SPR eğrisi ile altın yüzey üzerine üretilmiş Ok/SA LB ince filminin SPR eğrisi kıyaslandığında, ince film üretiminden dolayı Ok/SA LB ince filminin SPR eğrisine ait minimum ışık şiddetinin elde edildiği SPR açısı (θ_{SPR}) değerinde $1,17^{\circ}$ kayma olduğu gözlenmiştir. Bu değer OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmleri için $0,79^{\circ}$ ve $1,18^{\circ}$ olarak elde edilmiştir. Ftalosiyanın ince film üretim koşullarının her durumda aynı olmasına rağmen, minimum açı değeri değişimindeki ($\Delta\theta$) fark dielektrik sabit değerleri ve kırıcılık indislerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır ve bölüm 3.4’de eşitlik (3.8) ile ifade edilmektedir.

Altın yüzey üzerine ince film üretiltikten sonra θ_{SPR} değerinin kaymasına neden olan mekanizma ince filmin gaz moleküllerine maruz kaldığında da yer almaktadır. Gaz molekülleri ile ince film etkileşimi esnasında gaz moleküllerinin ince film yüzeyinde tutunması ve ince film içerisine nüfus etmesi, ince filmin kalınlığında ve dielektrik sabitinde değişikliğe sebep olmaktadır ve SPR eğrisinin minimum değerinde daha yüksek açılara doğru kayma gözlenmektedir. Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’de Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerinin doymuş kloroform buharına maruz bırakılmaları sırasında ve kloroform buharı hava ile uzaklaştırıldıktan sonraki SPR eğrilerinde yer verilmiştir. Doymuş kloroform

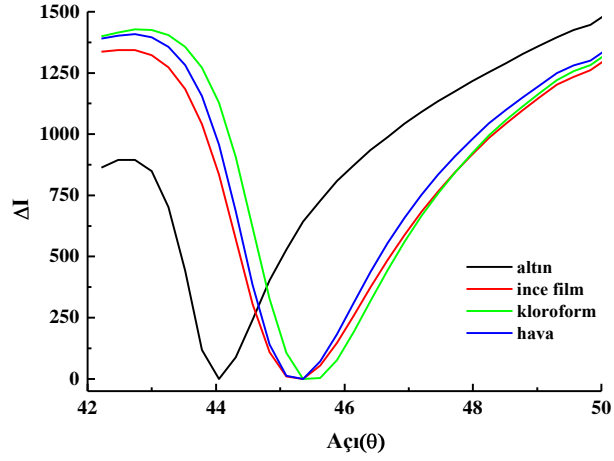
buharı gaz hücresine enjekte edildiğinde Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmleri için elde edilen $\Delta\theta$ değerleri sırasıyla $0,42^\circ$, $0,27^\circ$ ve $0,25^\circ$ 'dir. Organik buharı uzaklaştırmak için gaz hücresi havaya maruz bırakıldığında SPR eğrisinin başlangıç durumuna döndüğü görülmüştür.



Şekil 4.31: Ok/SA LB filmine ait SPR eğrisi.



Şekil 4.32: OkCu/SA LB filmine ait SPR eğrisi.



Şekil 4.33: OkZn/SA LB filmine ait SPR eğrisi.

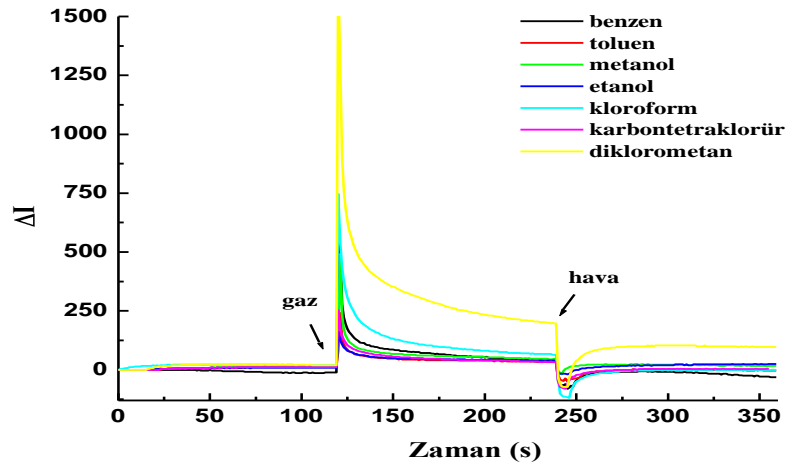
Tüm ince filmler ve doymuş buharlara maruz kalma durumunda altın yüzeye kıyasla SPR açısındaki minimum açı sapmaları klorlu alifatik hidrokarbonlar için Tablo 4.14’de verilmiştir. Klorlu alifatik hidrokarbonlar için yapılmış deneylerde tüm durumlarda organik buhar hava verilerek uzaklaştırıldığında SPR eğrisinin başlangıç durumuna döndüğü görülmüştür.

Tablo 4.14: Tüm ince filmler ve doymuş buharlara maruz kalma durumunda altın yüzeye kıyasla SPR eğrisindeki minimum açı sapmaları.

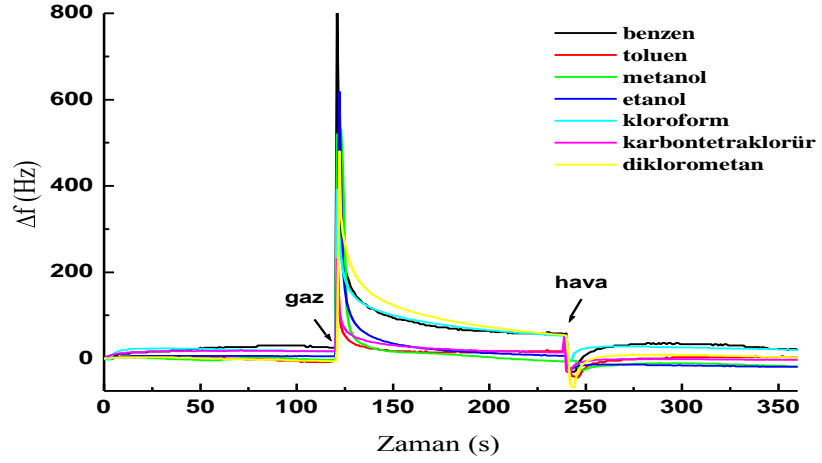
İnce Film Maddesi	$\Delta\theta$			
	İnce Film	Kloroform	Diklorometan	Karbontetraklorür
Ok/SA	1,17	0,42	0,27	0,25
OkCu/SA	0,79	0,27	0,25	0,24
OkZn/SA	1,18	0,25	0,27	0,25

Şekil 4.34, Şekil 4. 35 ve Şekil 4.36’da sırasıyla Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerinin doymuş buharlara maruz kalması ile elde edilen kinetik grafikler verilmiştir. Kinetik grafiklerinde zamana bağlı yansıyan ışık şiddeti değişimi gösterilmiştir. SPR sistemi kullanılarak yapılan çalışmalarda gelme açısı rezonans açısı yakınlarında sabit tutularak ince filmin gaz ile etkileşimi ve geri dönüşümü esnasında yansıyan ışık şiddetinin zamana karşı değişimi incelenmiştir.

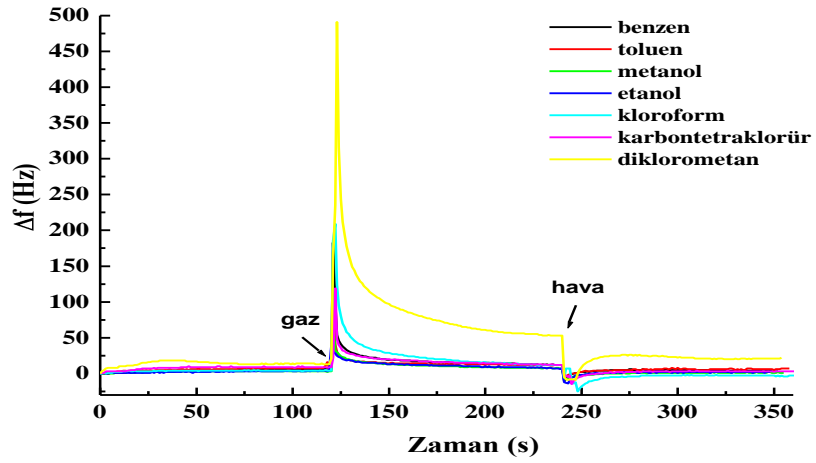
LB ince filmle kaplı altın yüzeyin bulunduğu gaz hücresine 0-120 sn aralıklarla sırasıyla hava ve organik buhar verilmiştir. LB ince film maddesi ile kaplı altın yüzeye organik buhar verildikten sonra yansıyan ışık şiddetinin ani bir değişimle yüksek bir değere ulaştığı ve zamanla azalarak sabit bir değer aldığı görülmektedir. QCM sisteminde olduğu gibi LB ince filmlerin organik buharlara tepkisi tüm buharlar için çok hızlı ve sadece birkaç saniye içinde elde edilmiştir. Organik buharlar 2 dk ortamda kaldıktan sonra, hava verilerek uzaklaştırılmıştır. Hava verildikten sonra yansıyan ışık şiddetinin eski değerine döndüğü görülmüştür. Ok/SA, OkCu/SA VE OkZn/ SA LB ince filmlerinin inceleme altındaki tüm buharlar için geri dönüşümlü olduğu elde edilmiştir. Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA maddelerinden üretilen ince filminlerinin kloroform, karbondioksit ve diklorometana karşı yansıyan ışık şiddetlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.34: Ok/SA LB filminin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen SPR kinetik grafiği.



Şekil 4.35: OkCu/SA LB filminin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen SPR kinetik grafiği.



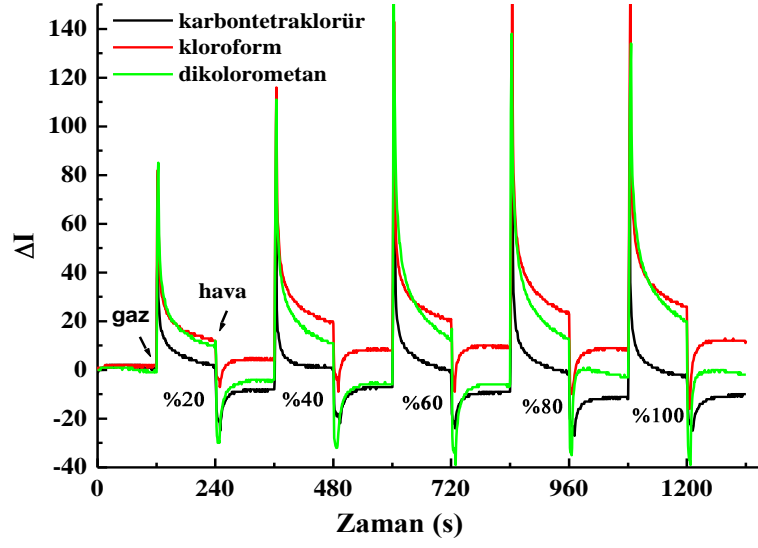
Şekil 4.36: OkZn/SA LB filminin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen SPR kinetik grafiği.

Tablo 4.15’de ince filmlerin doymuş buharlara maruz bırakılmasıyla elde edilen yansıyan ışık şiddeti değişimleri verilmiştir. QCM sisteminde de olduğu gibi SPR sisteminde klorlu alifatik hidrokarbonlar için elde edilen nispeten yüksek değerler burada da belirgin bir şekilde görülmektedir.

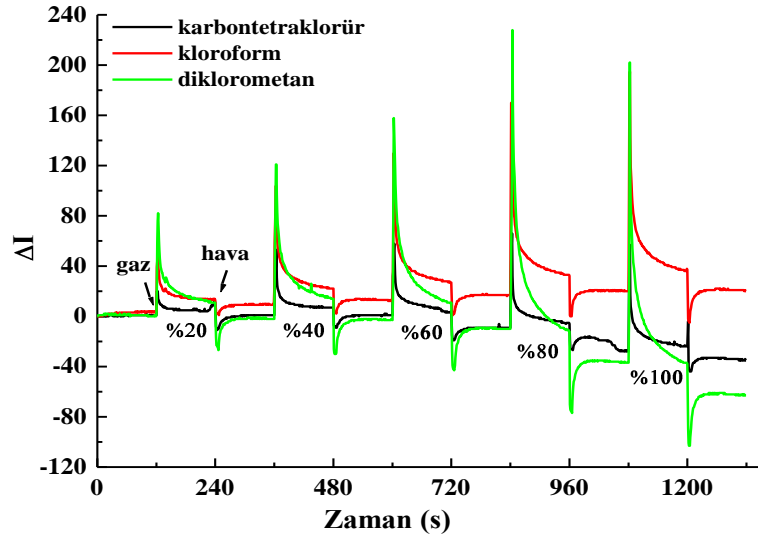
Tablo 4.15: İnce filmlerin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen yansıyan ışık şiddeti değişimleri.

Organik Gazlar	ΔI		
	Ok/SA	OkCu/SA	OkZn/SA
Benzen	223	259	57
Toluen	111	75	32
Metanol	178	96	33
Etanol	93	175	26
Kloroform	384	210	103
Karbontetraklorür	135	92	47
Diklorometan	762	269	221

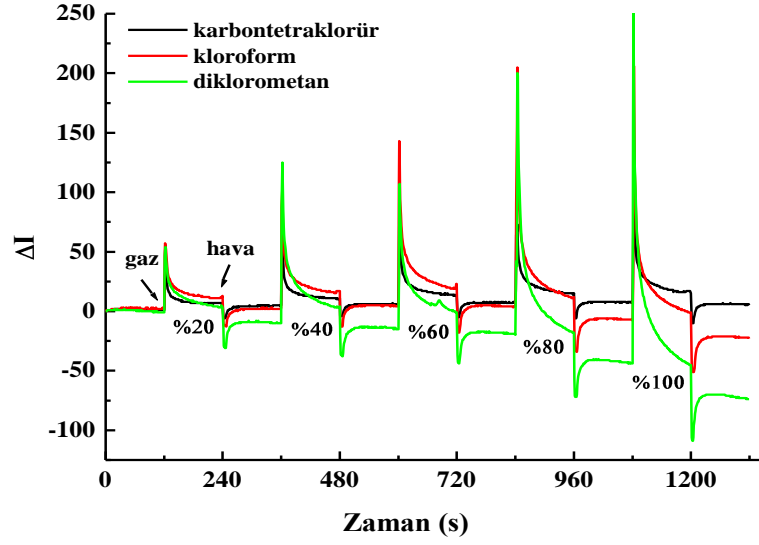
Şekil 4.37, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da sırasıyla Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerinin farklı konsantrasyonlarda kloroform, karbontetraklorür ve diklorometan buharına maruz bırakılması ile elde edilen SPR kinetik grafikleri verilmiştir. Kinetik grafiklerinde ince filmlerin klorlu alifatik hidrokarbonlara karşı tepkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. İnce filmin bulunduğu hücreye sırasıyla doygunluk oranı %20, % 40, % 60, % 80 ve % 100 olan organik buhar verilmiş ve her seferinde hava ile uzaklaştırılmıştır. Organik buhar konsantrasyonuna bağlı olarak yansıyan ışık şiddetindeki değişimler gözlenmiştir.



Şekil 4.37: Ok/SA LB filminin farklı konsantrasyonlardaki buharlarla etkileşimine ait kinetik grafiği.



Şekil 4.38: OkCu/SA LB filminin farklı konsantrasyonlardaki buharlarla etkileşimine ait kinetik grafiği.



Şekil 4.39: OkZn/SA LB filminin farklı konsantrasyonlardaki buharlarla etkileşimine ait kinetik grafiği.

Şekil 4.37, Şekil 4. 38 ve Şekil 4.39'da sırasıyla Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerinin maruz kaldığı buhar konsantrasyonu arttıkça yansıyan ışık şiddeti değişimlerinin arttığı görülmüştür. İnce filmleri QCM sisteminde olduğu gibi SPR sisteminde de farklı konsantrasyonlara karşı duyarlılık göstermiştir.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ince film üretiminde metal içeren ve içermeyen ftalosiyanin türevleri (2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyanin, Bakır (II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyanin, Çinko 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Oktakis (Oktiloksi)-29H, 31H-Ftalosiyanin) ve stearik asit maddeleri kullanılmıştır. Bu maddeler sırasıyla Ok, OkCu, OkZn ve SA olarak kodlanmıştır. Klorofom çözücüsü ile ftalosiyanin türevleri ve stearik asit maddelerinden 0,2 gr/ml oranında çözeltiler hazırlanmıştır.

Tek vagonlu LB ince film teknesi kullanılarak ftalosiyanin maddelerinin su yüzeyindeki davranışları incelenmiştir ve izoterm grafikleri elde edilmiştir. Ftalosiyanin maddelerinin hava-su ara yüzeyinde düzenli tek tabaka oluşturmak için uygun olmadığı tespit edilmiştir [47]. Ftalosiyanin maddeleri ile hava-su ara yüzeyinde düzenli tek tabaka oluşturduğu iyi bilinen stearik asit madde çözeltileri 1:3 hacim oranında karıştırılmış [48-49] ve Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA olarak kodlanmıştır.

Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA çözeltilerine ait izoterm grafiklerinde gaz, sıvı ve katı faz durumları gözlenmiştir. Moleküllerin en düzenli yapıyı gösterdiği katı faz yaklaşık 10-30 mN m⁻¹ yüzey basınç aralığında elde edilmiştir. LB ince film üretimi için en uygun yüzey basınç değeri tüm tek tabakalar için katı faz bölgesine düşen 25 mN m⁻¹ olarak seçilmiştir.

Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA maddelerinin yapısal özellikleri hakkında bilgi edinmek için UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılmıştır ve kuartz cam yüzey üzerine LB ince filmler üretilmiştir. UV-Görünür Bölge Spektrofotometresinde LB ince filmlerinin 2, 4, 8, 10, 14, 18 ve 22 tabakalarında dalga boyuna bağlı soğurma şiddetleri ölçülmüştür. Tabaka sayısına bağlı olarak soğurma şiddetinin artması tüm aşamalarda tek tabaka miktarının katı yüzey üzerine transfer olduğunu göstermiştir. Bölüm 3.2'de eşitlik (3.3) ile ifade edilen Beer-Lambert yasasına göre soğurma şiddetinin tabaka sayısı ile doğru orantılı artması beklenirken yüksek tabakalarda sapmalar gözlenmiştir. İlk tabakalardaki düzenin

tabaka sayısı arttıkça korunmadığı anlaşılmıştır. Bu nedenle Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA maddeleri için LB ince filmlerinin düşük tabakalarda oldukça düzenli ve homojen olabileceği sonucuna varılmıştır ve 16 tabaka LB ince film üretimine karar verilmiştir.

Tek vagonulu LB ince film teknesi kullanılarak QCM tekniğinde yapılan araştırmalarda kullanmak için kuartz kristal ve SPR tekniğinde yapılan araştırmalarda kullanmak için altın yüzey üzerine Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA maddelerinden 25 mN m^{-1} yüzey basıncında, 16 tabaka ve Y-tipi LB ince filmler üretilmiştir. Üretilen LB ince filmlerinin transfer grafikleri kaydedilmiştir. Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerinin üretilen her bir tabaka için yüzey alan değişimleri incelenmiştir. İlk tabakalara kıyasla son tabakalarda yüzey alan değişiminin azaldığı ve transfer oranının düştüğü görülmüştür.

Tüm ince filmlerin SPR sisteminde geliş açısına bağlı yansıyan ışık şiddetini veren SPR eğrileri kaydedilmiştir. Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA ince filmleriyle kaplanmış altın yüzeylerde boş altın yüzeye kıyasla SPR eğrisine ait minimum ışık şiddetinin elde edildiği SPR açısı (θ_{SPR}) değerinde sırasıyla $1,17^{\circ}$, $0,79^{\circ}$ ve $1,18^{\circ}$ kayma gözlenmiştir. Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA ince filmlerinin klorlu alifatik hidrokarbonların doymuş buharına maruz bırakılması esnasındaki SPR eğrileri de kaydedilmiştir. Klorlu alifatik hidrokarbonların doymuş buharı gaz hücresine enjekte edildiğinde Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmleri için θ_{SPR} değerindeki kayma sırasıyla $0,42^{\circ}$, $0,27^{\circ}$ ve $0,25^{\circ}$ olarak elde edilmiştir. Organik buharı uzaklaştırmak için hava verildiğinde SPR eğrisinin başlangıç durumuna döndüğü görülmüştür.

Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmlerinin gaz algılayıcı özellikleri QCM ve SPR teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. LB ince filmlerinin organik buharlarla etkileşme özelliklerinin incelenmesinde QCM sisteminin kütle duyarlılığından yararlanılmıştır. LB ince filmlerinin organik buharlarla etkileşmesi ve geri dönüşümü esnasında kuartz kristalin zamana bağlı rezonans frekansının değişimi incelenmiştir. SPR sistemi kullanılarak yapılan çalışmalarda ise gelme açısı rezonans açısı yakınlarında sabit tutularak ince filmin organik buhar ile etkileşimi ve geri dönüşümü esnasında yansıyan ışık şiddetinin zamana karşı değişimi incelenmiştir. İnce filmlerin gaz algılayıcı özelliklerini araştırmak için üç sınıf

organik gaz molekülü; aromatik hidrokarbonlar (benzen ve toluen), alkoller (metanol ve etanol) ve klorlu alifatik hidrokarbonlar (kloroform, diklorometan ve karbontetraklorür) kullanılmıştır. Gaz algılama mekanizması ince film ve gaz molekülleri arasındaki etkileşimler açısından ele alınmıştır.

QCM ve SPR sistemlerinde ince filmlerin organik doymuş buharlar ile etkileşimi esnasındaki kinetik grafikleri kaydedilmiştir. Her iki yöntemle elde edilen tepkilerin tüm buharlar için çok hızlı ve sadece birkaç saniye içinde elde edildiği görülmüştür. İnceleme altındaki tüm ince filmlerin geri dönüşümlü olduğu elde edilmiştir. Çeşitli sınıftaki gazların seçiciliğini belirleyen yanıt yoğunluğunun tüm buharlar için farklı olduğu gözlenmiştir. Genel olarak klorlu alifatik hidrokarbonlar ile ince filmlerin etkileşimi esnasındaki tepkinin diğer gruplara göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

QCM ve SPR teknikleri kullanılarak ince filmlerin farklı konsantrasyonlarda klorlu alifatik hidrokarbonlar ile etkileşimi incelenmiştir. Konsantrasyonun artması ile yanıt yoğunluklarında arttığı görülmüştür. LB ince filmleri organik buhar konsantrasyonuna karşı duyarlılık göstermiştir.

QCM ve SPR teknikleri ile yapılan araştırmalarda ince filmlerin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen rezonans frekansı ve yansıyan ışık şiddeti değişimi Tablo 4.16'da listelenmiştir. Hem QCM hem SPR deneylerinde tüm durumlarda en yüksek tepkiler diklorometan buharı için elde edilmiştir. Kloroform ise bu etkileşimi takip etmektedir. LB ince filmler ile bu gazların etkileşimi sırasında dipol-dipol etkileşimi ya da hidrojen bağı yoluyla bir etkileşim olduğu düşünülmektedir [61]. Bu, özellikle diğer araştırma grupları tarafından rapor edildiği gibi diklorometan (1.60 D) ve kloroformun (1.04 D) yüksek dipol momenti değerleri ile açıklanabilir [62-63]. Karbontetraklorür için daha düşük tepkiler elde edilmesi bu gazın hiç dipol momenti olmaması ile açıklanabilir. Karbontetraklorür ile etkileşimin, diklorometan ve kloroform ile kıyaslandığında karbontetraklorürün nispeten daha yüksek molekül ağırlığına sahip olmasından kaynaklandığıda düşünülmektedir. Gaz moleküllerinin daha büyük olmasının ince film içerisine nüfuz etmesini zorlaştırdığı bilinmektedir [61].

Tablo 4.16: İnce filmlerin doymuş buharlara maruz bırakılması ile elde edilen rezonans frekansı ve yansıyan ışık şiddeti değişimi.

Organik Buharlar	Ok/SA		OkCu/SA		OkZn/SA	
	Δf (Hz)	ΔI	Δf (Hz)	ΔI	Δf (Hz)	ΔI
Benzen	18	223	21	259	29	57
Toluen	14	111	18	75	14	32
Metanol	20	178	27	96	21	33
Etanol	36	93	35	175	19	26
Kloroform	51	384	69	210	54	103
Karbonditriklorür	43	135	65	92	50	47
Diklorometan	59	762	92	269	51	221

Alkoller için elde edilmiş tepkiler genellikle klorlu alifatik hidrokarbonların yüksek tepkisini izlemiştir ve Tablo 4.16’da görülmektedir. İncelenmiş organik buharlar arasında alkollerin hidrojen bağlama yeteneği en yüksektir. Alkoller ile hidrofilik organik moleküller arasındaki etkileşimin güçlü hidrojen bağları yanı sıra C-H... π etkileşimi nedeniyle olabileceği bilinmektedir [64].

Tablo 4.16’da SPR tekniğini kullanarak benzen etkileşimi için elde edilen sonuçların QCM tekniği kullanılarak elde edilen tepki ile karşılaştırıldığında her zaman daha yüksek bir değere sahip olduğu görülmektedir. QCM tekniğinde benzen için elde edilen tepki, daha düşük bir değere sahiptir. Bu noktada SPR sistemindeki gaz algılamanın gaz molekülleri ile etkileşim sırasında ince film kalınlığı, dielektrik sabiti ve kırılma indeksi değişimine dayandığı unutulmamalıdır. Bu nedenle kırılma indeksi önemlidir. Tüm organik gazlar arasında en yüksek kırılma indeksi 1,501 değeri ile benzen molekülüne ait olduğu not edilmiştir. SPR tekniği kullanılarak yapılan deneylerde benzen molekülleri ile ilişkili yüksek tepkinin ana nedeninin bu yönü olduğu düşünülmüştür [65].

Deneylerin QCM tekniği ile yapılması merkezi metal atomun gaz tepkisini kuvvetlendirdiğini gösterirken, SPR tekniğinde aynı etki gözlemlenememiştir. SPR tekniği kullanılarak yapılan araştırmalar ince filmlerin gaz tepkisinin merkez metal atomdan bağımsız olduğunu göstermiştir [60].

Sonuç olarak Ok/SA, OkCu/SA ve OkZn/SA LB ince filmleri için klorlu alifatik hidrokarbonların tepkisi diğer organik gazlardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu tepki ince filmler ile gaz molekülleri arasındaki dipol-dipol etkileşime ve hidrojen bağına dayanmaktadır. Organik gazların tespitinde QCM ve SPR tekniği arasında farklılıklar gözlenmiştir. Yüksek kırılma indeksli gazların tespiti SPR tekniği ile daha kolay olduğu bulunmuştur. Merkez metal atomun etkisi QCM tekniğinde açıkken SPR tekniği bunu tespit etmekte başarısız olmuştur.

6. KAYNAKLAR

[1] Çapan, İ., “Kendiliğinden Yığılma ve Dönel Kaplama Yöntemleri ile Üretilen Organik İnce Filmlerin Gaz Algılayıcı Özelliklerin Belirlenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2008).

[2] Evyapan, M., “Organik Gaz Sensör Maddelerinin Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği ile İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2005).

[3] Ozer, M., Altındal, A., Ozkaya, A. R., Bulut, M. and Bekaroğlu, O., “Synthesis, characterization, and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel cyclic borazine derivative containing three phthalocyaninato zinc (II) macrocycles”, *Synthetic Metals*, 155, 222–231, (2005).

[4] Arnold, D.P., Manno, D., Micocci, G., Serra, A., Tepore, A. and Valli, L., “Gas-sensing properties of porphyrin dimer Langmuir–Blodgett films”, *Thin Solid Films*, 327 (329), 341–344, (1998).

[5] Çapan, R., Özbek, Z., Göktaç, H., İgen, S., Ğnce, F., Özel, M.E., et al., “Characterization of Langmuir-Blodgett films of a calix[8]arene and sensing properties towards volatile organic vapors”, *Sensors and Actuators B*, 148, 358-365, (2010).

[6] Casalini, R., Wilde, J.N., Nagel, J., Oertel, U. and Petty, M.C., “Organic vapour sensing using thin films of a co-ordination polymer: comparison of electrical and optical techniques”, *Sensors and Actuators B*, 57, 28-34, (1999).

[7] Wang, B., Li, Z., Zuo, X., Wu, Y., Wang, X., Chen, Z., et al., “Preparation, characterization and NO₂-sensing properties of octa-iso-

pentylphthalocyanine lead spin-coating films”, *Sensors and Actuators B*, 149, 362–367, (2010).

[8] Umar, A.A., Salleh, M.M. and Yahaya, M., “Self-assembled monolayer of copper (II) meso-tetra(4-sulfonatophenyl) porphyrin as an optical gas sensor”, *Sensors and Actuators B*, 101, 231–235, (2004).

[9] Richardson, T. H., Brook, R. A., Davis, F. and Hunter, C. A., “The NO₂ gas sensing properties of calixarene/porphyrin mixed LB films”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng. Aspects*, 284(285), 320-325, (2006).

[10] Chang, C.C., Pai, C.L., Chen, W.C. and Jenekhe, S.A., “Spin coating of conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications”, *Thin Solid Films*, 479, 254–260, (2005).

[11] Aıkbaş, Y., “Perilendiimid Trevlerinin Organik Buharlara Karşı Duyarlılıklarının İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2011).

[12] Franklin, B., “On the stilling of waves by means of oil”, *Philos. Trans. T. Soc. London*, 64, 445, (1774)

[13] apan, İ., “Organik İnce Filmlerin Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Tekniği ile retilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2003).

[14] Blodgett, K.B., “Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface”, *J.Am. Chem. Soc.*, 57, 1007, (1935)

[15] Kuhn H., “Versuche zur Herstellung einfacher organisierter Systeme von Moleklen”, *Verh. Schweiz Naturforsch.Ges.*, 245, (1965)

[16] Pockels A., “Surface Tension”, *Nature (London)*, 46, 437, (1891)

- [17] Pockels A., “On the relative contamination of the water surface by equal quantities of different substances”, *Nature (London)*, 47, 418, (1892)
- [18] Çapan R., *The pyroelectric effect in Langmuir-Blodgett Films*, Cambridge University Press, Cambridge, 65, (1996)
- [19] King W.H., “Analytical Uses of the Piezoelectric Crystal”, *Anal. Chem.*, 1735, 36, (1964).
- [20] Kretschmann E., Raether H., “Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light”, *Z. Naturforsch.* 23A, 2135, (1968).
- [21] Otto A., “Excitation of surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection”, *Z. Physik*, 398, 216, (1968).
- [22] Özbek, Z., “Kalikseren Maddelerinin İnce Film ve Elektrik Özellikleri”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2007).
- [23] Hassan, A.K., Goy, C. and Nabok, A.V., “Interaction of volatile organic vapours with azo-calix[4]-resorcinarene and poly(vinylcarbazole) thin films using SPR measurements”, *Thin Solid Films*, 9006, 516, (2008).
- [24] Yazıcı A., ve Avcı A., “Oktakis- [4-(1,2,4-triazol-1-il) fenoksi] Süstitüe Metallo Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3 (1), 28-37, (2013).
- [25] Mortimer, R.J., Dyer, A.L. and Reynolds, J.R., “Electrochromic organic and polymeric materials for display applications”, *Displays*, 2, 27, (2006).
- [26] Somani, P.R. and Radhakrishnan, S., “Electrochromic materials and devices: present and future”, *Mater.Chem. Phys.*, 117, 77, (2002).

[27] Jin, L. and Chen, D., “Enhancement in photovoltaic performance of phthalocyanine-sensitized solar cells by attapulgite nanoparticles”, *Electrochim Acta*, 40, 72, (2012).

[28] Luong, T.T., Chen, Z. and Zhu, H., “Flexible solar cells based on copper phthalocyanine and buckminsterfullerene”, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 1059, 94, (2010).

[29] Papageorgiou, N., Salomon, E., Angot, T., Layet, J.M., Giovanelli, L. and Lay, G.L., “Physics of ultra-thin phthalocyanine films on semiconductors”, *Prog. Surf. Sci.*, 139, 77, (2004).

[30] Liu, Y., Hu, W., Qiu, W., Xu, Y., Zhou, S. and Zhu, D., “Organic field-effect transistors based on Langmuir–Blodgett films of substituted phthalocyanines”, *Sensor Actuat. B-Chem*, 202, 80, (2001).

[31] Yakuphanoglu, F., Durmus, M., Okutan, M., Köysal, O. and Ahsen, V., “The refractive index dispersion and the optical constants of liquid crystal metal-free and nickel(II) phthalocyanines”, *Physica B*, 262, 373, (2006).

[32] Lo, P.C., Zhao, B., Duan, W., Fong, W.P., Ko, W.H. and Ng, D.K.P., “Synthesis and in vitro photodynamic activity of mono-substituted amphiphilic zinc(II) phthalocyanines”, *Bioorg. Med.Chem. Lett.*, 1073, 17, (2007).

[33] E. Paszko, C. Ehrhardt, M.O. Senge, D.P. Kelleher, J.V. Reynolds, “Nanodrug applications in photodynamic therapy”, *Photodiagn. Photodyn.*, 14, 8, (2011).

[34] Hu, W., Liu, Y., Xu, Y., Liu, S., Zhou, S., Zeng, P. and Zhu, D.B., “The gas sensitivity of Langmuir–Blodgett films of a new asymmetrically substituted phthalocyanine”, *Sensor Actuat. B-Chem*, 228, 56, (1999).

[35] Jie, Z., Hua, H.L., Shan, G., Hui, Z., Gui, Z.J. and Ning, L., “Molecular orientation and gas-sensing properties of Langmuir–Blodgett films of copper phthalocyanine derivatives”, *Sensor Actuat. B-Chem*, 588, 126, (2007).

[36] Capobianchi, A., Paoletti, A.M., Rossi, G., Zanotti, G., and Pennesi, G., “Interaction of Langmuir–Blodgett and spin-coated films of μ -carbido-bridged ironphthalocyanine with NO₂: Optical and conductimetric behaviour”, *Sensor Actuat. B-Chem*, 159, 142, (2009).

[37] Fernandes, A.N. and Richardson, T.H., “Characterisation and gas sensing properties of tert-butyl silicon-[bis ethyloxy]-phthalocyanine LB films”, *Colloid. Surface. A*, 335, 284–285, (2006).

[38] Granito, C., Wilde, J.N., Petty, M.C., Houghton, S. and Iredale, P.J., “Toluene vapour sensing using copper and nickel phthalocyanine Langmuir-Blodgett films”, *Thin Solid Films*, 98, 284–285, (1996).

[39] Açıkbaş, Y., Evyapan, M., Ceyhan, T., Çapan, R. and Bekaroğlu, Ö., “Characterization and organic vapor sensing properties of Langmuir–Blodgett film using a new three oxygen-linked phthalocyanine incorporating lutetium”, *Sensor Actuat. B-Chem*, 426, 135, (2009).

[40] Valkova, L., Borovkov, N., Koifman, O., Kutepov, A., Berzina, T., Fontana, M., Rella, R., and Valli, L., “Sorption of amines by the Langmuir Blodgett films of soluble cobalt phthalocyanines : Evidence for the supramolecular mechanism”, *Biosens. Bioelectron.*, 1177, 20, (2004).

[41] Valli, L., “Phthalocyanine-based Langmuir–Blodgett films as chemical sensors”, *Adv. Colloid Interfac.*, 13, 116 (2005).

[42] Basova, T.V., Koltsov, E.K. and Igumenov, I.K., “Spectral investigation of interaction of copper phthalocyanine with nitrogen dioxide”, *Sensor Actuat. B-Chem*, 259, 105, (2005).

[43] Emelianov, I.L. and Khatko, V.V., “The composite phthalocyanine-based Langmuir–Blodgett films: structural peculiarities and NO-sensitive properties”, *Thin Solid Films*, 237, 354, (1999).

[44] Gumrukcu, G., Ustun Ö.M., Altındal, A., Özkaya, A.R., Salih, B., and Bekaroğlu, Ö., “Synthesis and electrochemical, electrical and gas sensing properties of novel mononuclear metal-free, Zn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Lu(III) and double-decker Lu(III) phthalocyanines substituted with 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenoxy”, *Synthetic Met*, 112, 161, (2011).

[45] Harbeck, M., Erbahar, D.D., Gürol, I., Musluoğlu, E., Ahsen, V. and Öztürk, Z.Z., “Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors: Comparison of gas and liquid sensing properties”, *Sensor Actuat. B-Chem*, 155, 298, (2011).

[46] Petty, M.C., *Langmuir Blodgett Thin Films, an introduction*, Cambridge University Press, Cambridge (1996).

[47] Arnold, D.P., Genga, A., Manno, D., Micocci, G., Serra, A., Tepore, A. and Valli, L., “LB multilayers of highly conjugated porphyrin dimers: differentiation of properties and behaviour between the free base and the metallated derivatives”, *Colloid. Surface. A*, 897, 198–200, (2002).

[48] Arslanov, V.V., Gorbunova, Yu. G., Selektor, S.L., Sheinina, L.S., Tselykh, O.G., Enakieva, Y.Yu. and Tsivadze, A.Yu., “Monolayers and Langmuir Blodgett Films of crown –substituted phthalocyanines”, *Russ. Chem. B+*, 2532, 53, (2004).

[49] Kang, S. T. and Ahn, H., “Dicyanopyrazine-linked porphyrin Langmuir–Blodgett films”, *J. Colloid Interf. Sci.*, 548, 320, (2008).

[50] Mohan Kumar, T.M. and Achar B.N., “Synthesis and characterization of lead phthalocyanine and its derivatives”, *J. Organomet. Chem.*, 331, 691, (2006).

[51] Açıkbaz, Y., Evyapan, M., Ceyhan, T., Çapan, R. and Bekaroğlu, Ö., “Characterisation of Langmuir–Blodgett films of new multinuclear copper and zinc phthalocyanines and their sensing properties to volatile organic vapours”, *Sensor Actuat. B-Chem*, 1017, 123, (2007).

[52] Kluson, P., Drobek, M., Strasak, T., Krysa, J., Karaskova, M., and Rakusan, J., ‘‘Sulphonated phthalocyanines as effective oxidation photocatalysts for visible and UV light regions’’, *J. Mol Catal. A-Chem.*, 213, 272, (2007).

[53] ARI, F. ve DERE, E., ‘‘Benzen’ in Karaciğer Glutatyon S-transferaz Enzim Aktivitesine İn Vitro Etkisi’’, *C.Ü.Fen Bilimleri Dergisi*, 24 (1), (2003).

[54] Çomunoğlu, N., Ekici Doğan, A.I., Eren, B., Türkmen, N., Fedekar, R. ve Çöloğlu, A.S., Toluen Bileşenlerinin Toksik Etkilerinin 4 Otopsi Olsusu Üzerinde Değerlendirilmesi’’, *Adli Tıp Dergisi*, 23 (1), 33-43, (2009)

[55] Tokgöz, O.S., Fiden, G., Kamyş, Ü. ve Paksoy, Y., ‘‘Düşük Doz Metanol’e Maruziyetten Sonra Gelişen Bilateral Putaminal ve Optik Tutulum: Olgu Sunumu’’, *Erciyes Med.*, 34 (2), 91-94, (2012), <http://www.erciyesmedj.com/10.5152/etd.2012.21>.

[56] Aydoğdu, G.M., ‘‘Dış Ticaret Açığına Formül: Etanol’’, *TurkChem*, (2012), <http://www.aytash.com/mertaydogdu/img/2012-turkchem-fuel-ethanol.pdf>.

[57] Can, Ö., Çelikten İ. ve Usta, N., ‘‘Etonol Karışimli Motorin Yakıtın Diesel Motoru Egzoz Emisyonlarına Etkisi’’, *Pamukkale Üniv. Muh. Bilim Derg.*, 11 (2), 219-224, (2005)

[58] Oğuzhan, E., ‘‘Kloroformun Kullanım Alanları [online]’’, (11.02.2014), <http://www.kimyaca.com>, (2014).

[59] Çınar, A., Yörük, M., Meral, İ., Kılıçalp, D., Koç, A. ve Ertekin, A., ‘‘Karbon Tetraklorür (CCl₄) ile Tavsanlarda Deneysel Olarak Oluşturulan Akut ve Kronik Intoksikasyonun Karacigerin Histolojik Yapısına, Bazı Hematolojik Değerlere ve Elektrokardiyogram Üzerine Etkileri’’, *Tr. J. of Veterinary and Animal Sicences*, 23, 235-242, (1999).

[60] Çapan, İ. ve İlhan, B., ‘‘Gas sensing properties of mixed stearic acid/ phthalocyanine LB thin films investigated using QCM and SPR’’, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 17, 3-4, (2015).

[61] Ayad, M.M., El-Hefnawey, G. and Torad, N.L., “Quartz crystal microbalance sensor coated with polyaniline emeraldine base for determination of chlorinated aliphatic hydrocarbons”, *Sensor Actuat. B-Chem*, 887, 134, (2008).

[62] Ichinohe, S., Tanaka, H., and Kanno, Y. , “Gas sensing by AT-cut quartz crystal oscillator coated with mixed-lipid film”, *Sensor Actuat. B-Chem*, 306, 123, (2007).

[63] Ceyhan, T., Altındal, A., Özkaya, A.R., Erbil, M.K. and Bekaroğlu, Ö., “Synthesis, characterization, and electrochemical, electrical and gas sensing properties of a novel tert-butylcalix[4]arene bridged bis double-decker lutetium(III) phthalocyanine”, *Polyhedron*, 73, 26, (2007).

[64] Cao, Z., Murayama, K. and Aoki, K., “Thickness-shear-mode acoustic wave sensor for acetone vapour coated with C-ethylcalix[4]resorcinarene and C–H... π interactions as a molecular recognition mechanism”, *Anal. Chim. Acta*, 47, 448, (2001).

[65] Abdelghani, A., Chovelon, J.M., Jaffrezic-Renault, N., Ronot-Trioli, C., Veillas, C. and Gagnaire, H., “Surface plasmon resonance fibre-optic sensor for gas detection”, *Sensor Actuat. B-Chem*, 407, 38-39, (1997).