

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

1,3-BİS-(4-İMİNO-3-HİDROKSİ-BENZOİKASİT) İNDAN MADDESİNİN
LANGMUIR-BLODGETT İNCE FİLM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yaser AÇIKBAŞ

Balıkesir, 2006

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

1,3-BİS-(4-İMİNO-3-HİDROKSİ-BENZOİKASİT) İNDAN MADDESİNİN
LANGMUIR-BLODGETT İNCE FİLM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yaser AÇIKBAŞ

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Rifat ÇAPAN

Sınav Tarihi : 18 Temmuz 2006

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Rifat Çapan (Danışman) 

Doç. Dr. Asuman Aydın 

Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Küçüközer 

Balıkesir, 2006

ÖZET

1,3-BİS-(4-İMİNO-3-HİDROKSİ-BENZOİKASİT) İNDAN MADDESİNİN LANGMUIR-BLODGETT İNCE FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yaser AÇIKBAŞ

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Fizik Anabilim Dalı

(Yüksek lisans Tezi / Tez Danışmanı: Doç. Dr. Rifat ÇAPAN)

Balıkesir, 2006

Bu çalışmada, 1,3-bis-(4-imino-3-hidroksi-benzoikasit) indan (HN30) maddesi Langmuir-Blodgett (LB) ince film maddesi olarak seçilmiş ve bu maddenin Langmuir özellikleri incelenmiştir. LB ince film tekniği ile HN30 maddesine ait LB ince filmleri üretilmiştir. UV-görünür spektrofotometresi, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) sistemleri kullanılarak üretilen LB ince filmlerin yapısı incelenmiştir. LB ince film tabakaları ile benzen, toluen, izopropil alkol, etil alkol ve kloroform gibi organik buharlarla aralarındaki ilişkinin incelenmesi için QCM sistemi kullanılmıştır. LB ince filmlerin LB gaz sensörü olarak kullanılıp kullanılamayacağı analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar HN30 maddesi kullanılarak üretilen LB gaz sensörün kloroforma olan tepkisinin diğer organik buharlardan daha fazla olduğunu göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Langmuir-Blodgett (LB) ince film, LB gaz sensör ve organik buhar

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE LANGMUIR-BLODGETT THIN FILM PROPERTIES OF 1,3-BIS-(4-IMINO-3-HYDROXYBENZOICACID) INDANE MATERIAL

Yaser AÇIKBAŞ

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Physics

(MSc Thesis / Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Rifat ÇAPAN)

Balıkesir, 2006

In this study, 1,3-bis-(4-imino-3-hydroxybenzoicacid) indane (HN30) material was selected as the organic Langmuir-Blodgett (LB) thin film material and Langmuir properties of this material were investigated. (HN30) material was used to fabricate an ultra-thin film using LB thin film technique. UV-Visible Spectrophotometer, Atomic Force Microscope (AFM) and Quartz Crystal Microbalance (QCM) systems were employed to investigate the structure of LB films. QCM system was also used to investigate the interaction between LB film layers and organic vapors such as benzene, toluene, isoprophyl alcohol, ethyl alcohol and chloroform. It is analyzed that if this LB films can be used as an LB gas sensor or not. Results show that LB gas sensor using HN30 material has a large response to chloroform than other organic vapors.

Key Words: Langmuir-Blodgett (LB) thin film, LB gas sensor and organic vapor

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEYWORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ	xii
1. GİRİŞ	1
2. ÇEVRE	3
2.1 Çevre Kirliliği	3
2.2 Hava Kirliliği	3
2.2.1 Giriş	3
2.2.2 Hava Kirliliğine Neden Olan Kaynaklar	7
2.2.3 Hava Kirliliğinde Etkin Rol Alan Gazlar	7
2.2.3.1 Kükürtdioksit	7
2.2.3.1.1 Oluşum Nedenleri	8
2.2.3.1.2 Canlı Sağlığı Üzerindeki Etkileri	8
2.2.3.2 Azot Oksitleri	9
2.2.3.2.1 Azot Oksitlerin Oluşum Nedenleri	9
2.2.3.2.2 Canlı Sağlığına Olan Etkileri	10
2.2.3.3 Karbonoksitler	10
2.2.3.3.1 Oluşum Nedenleri	11
2.2.3.4 Hidrokarbonlar	12
2.2.3.4.1 Hidrokarbonların Oluşma Nedenleri	13
2.2.3.4.2 Hidrokarbonların Canlı Sağlığına Etkileri	14
2.2.4 Hava Kirliliğinin Zararlı Etkileri	14
2.2.5 Hava Kirliliğine Karşı Alınabilecek Tedbirler	16

3. GAZ SENSÖRLERİ	18
3.1 Giriş	18
3.1.1 Gaz Sensörü Ünitesi	19
3.1.2 Elektronik Değerlendirme ve Uyarı Sinyali Gönderme Birimi	19
3.1.3 Sesli Işıklı Uyarı Sistemi	20
3.1.4 Otomatik Gaz Kesme Vanası	20
3.2 Gaz Ölçüm Sisteminin Çalışma Prensipleri	20
3.3 Yarı İletken Esaslı Sensörler	22
3.4 Katalitik Yanma Esaslı Sensörler	23
3.5 Gaz Sensörleri Uygulama Alanları	24
3.6 Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Gaz Sensörlerinde Uygulamaları	24
3.7 Gaz Sensör Çalışmalarında Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) Sisteminin Kullanılması	25
4. LANGMUIR-BLODGETT (LB) İNCE FİLM TEKNİĞİ	27
4.1 Giriş	27
4.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Maddeleri	27
4.3 Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi	28
4.3.1 Tek Vagonlu Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi	28
4.3.2 Çift Vagonlu Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi	29
4.4 Organik Maddelerin Su Yüzeyindeki Davranışları (Langmuir Özellikleri)	30
4.4.1 Yüzey Basınç / Alan (İzoterm) Grafiği	31
4.5. Langmuir-Blodgett İnce Film Üretimi	34
4.6 Langmuir-Blodgett İnce film Çeşitleri	35
4.7 Deney Ortamında Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar	36
4.8 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniğinin Avantajları	37
4.9 LB İnce Filmlerin Kullanım Alanları	38
5. KULLANILAN TEKNİKLER	39
5.1 Ultraviyole (Mor Ötesi) Görünür Spektroskopisi	39
5.1.1 Giriş	39
5.1.2 Elektromanyetik Spektrum	39
5.1.3 Beer-Lambert Yasası	40

5.1.3.1 Beer-Lambert Yasasının Toplanabilirliği	41
5.1.3.2 Soğurma ve Geçirgenlik	42
5.1.4 UV-Görünür Spektrofotometresi	43
5.1.5 Uygulama Alanları	44
5.1.5.1 Yapı Analizi	44
5.1.5.2 Kantitatif Analiz	44
5.1.5.3 LB Film Karakterizasyonu ve Sensör Ölçümleri	44
5.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu	45
5.2.1 Giriş	45
5.2.2 Atomik Kuvvet Mikroskobunun Çalışma Prensibi	46
5.2.3 Kuvvet Eğrisi	47
5.2.4 Atomik Kuvvet Mikroskobunda Ölçülebilecek Özellikler	48
5.3 Kuartz Kristal Mikrobalans	49
5.3.1 Giriş	49
5.3.2 Kuartz Kristalin Yapısı	49
5.3.3 Kuartz Kristal Ölçüm Sistemi	51
5.3.4 Deneye Etki Eden Dış Faktörler	53
5.3.5 Kuartz Kristal Mikrobalans Sistemi İle LB İnce Filmlerin İncelenmesi	53
6. DENEYSEL BÖLÜM	56
6.1 Giriş	56
6.2 Kullanılan Langmuir-Blodgett İnce Film Maddesi	56
6.2.1 1,3-bis-(4-imino-3-hidroksibenzoikasit) indan (HN30)	57
6.3 İzoterm Grafiğinin Elde Edilmesi	58
6.3.1 HN30 Maddesine Ait Yüzey Gerilimi—Alan İzoterm Grafiği	59
6.4 Langmuir-Blodgett İnce Film Üretimi	61
6.4.1 Cam Yüzey Üzerine Transfer İşlemi	61
6.4.2 HN30 Maddesinin Cam Yüzeye Transferi	64
6.4.3 Kuartz Kristal Üzerine Transfer İşlemi	67
6.4.4 HN30 maddesinin Kuartz Kristal Yüzeye Transferi	68
6.4.5 HN30 maddesinin Kuartz Kristal Mikrobalans Sonuçları	70
6.5 HN30 Maddesinin UV-Görünür Spektroskopisi Sonuçları	72
6.6 HN30 Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları	75

6.7 HN30 Maddesinin Organik Buhar Etkileşmeleri	78
6.7.1 HN30 Maddesinin Benzen Buharı İle Etkileşmesi	80
6.7.2 HN30 Maddesinin İzopropil Alkol Buharı İle Etkileşmesi	82
6.7.3 HN30 Maddesinin Etil Alkol Buharı İle Etkileşmesi	83
6.7.4 HN30 Maddesinin Toluen Buharı İle Etkileşmesi	84
6.7.5 HN30 Maddesinin Kloroform Buharı İle Etkileşmesi	85
6.7.6 Organik Buhar Etkileşmelerinin Değerlendirilmesi	86
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	87
8. KAYNAKÇA	91
EKLER	96
EK A. Hava Kirliliği İle İlgili Yasalar	96
EK B: Gaz Sensör Kullanımında Dikkat Edilmesi	
Gereken Bazı Özellikleri	99
EK B.1 Kontrol Sistemleri	99
EK B.2 Hat Kaçakları ve Portatif Gaz Kaçak Dedektörleri	100
EK B.3 Elektrik Bağlantıları	100
EK C. Gaz Sensörü Seçiminde Dikkat Edilebilecek	
Bazı Hususlar	101
EK C.1 Ölçüm Koşulları	102
EK C.2 Veri Toplama Sistemi Koşulları	102
EK C.3 Bulunabilirlik Koşulları	102
EK C.4 Maliyet Faktörleri	102
EK D. Gaz Sensör Cihazları	103
EK D.1 Portatif Cihazlar	103
EK D.2 Kullanılıp Atılan Cihazlar	104
EK D.3 Sabit Cihazlar	104

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil

<u>Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.2.1.1	Hava kirliliği dağılımı a) kükürtdioksit, b) partiküller madde miktarlarının illere göre dağılımı	6
Şekil 2.2.3.2.1.1	Azot monoksitin azot dioksite dönüşümü	10
Şekil 2.2.3.3.1.1	Doğadaki karbondioksit dönüşümü	11
Şekil 2.2.3.4.1	Bazı alifatik hidrokarbonlar a) asetilen b) metan c) propan	12
Şekil 2.2.3.4.2	Bazı aromatik hidrokarbonlar a) ksilen b) bütadien	13
Şekil 3.1.1	Zararlı gaz ölçüm cihazı	19
Şekil 3.3.1	Yarı iletken gaz sensörünün çalışma prensibi	22
Şekil 3.4.1	Katalitik sensör tipi	23
Şekil 4.2.1	Arahidik asit maddesinin molekül yapısı	28
Şekil 4.3.1.1	Tek vagonlu LB ince film teknesi	29
Şekil 4.3.2.1	Çift vagonlu LB ince film teknesi	30
Şekil 4.4.1.1	Moleküllerin su yüzeyindeki davranışları (a) gaz (düzensiz) fazı, (b) sıvı (yarı düzenli) faz, (c) katı (düzenli) faz, (d) dağılma	32
Şekil 4.4.1.2	İdeal bir izoterm grafiği ve faz geçişleri	33
Şekil 4.5.1	LB ince film üretimi a) hidrofilik katı yüzey hareketi (b) hidrofobik katı yüzey hareketi	34
Şekil 4.6.1	Çok katlı LB film tipleri (a) X-tipi (b) Y-tipi (c) Z-tipi (d) AL-tipi	35
Şekil 5.1.2.1	Elektromanyetik dalga	40
Şekil 5.1.3.2.1	UV-görünürde konsantrasyon değişimi (a) % geçirgenlik (b) soğurma	42

Şekil 5.1.4.1	UV-görünür spektrofotometresinin çalışma prensibi	43
Şekil 5.2.2.1	Atomik Kuvvet Mikroskobu şematik diyagramı	46
Şekil 5.2.3.1	Denge çubuğu iğnesinin konumuna bağlı olarak değişen kuvvet-uzaklık grafiği	47
Şekil 5.3.2.1	Tipik bir kuartz kristalin yapısı	50
Şekil 5.3.2.2	a) AT-Kesilmiş kuartz kristal b) kalınlık makaslama modda titreşen kuartz kristal	51
Şekil 5.3.3.1	Kuartz kristalin yapısı	52
Şekil 5.3.3.2	Kristal osilatör ölçüm sistemi deney düzeneği	52
Şekil 5.3.5.1	Rezonans frekansının tabaka sayısına bağlı değişimi	54
Şekil 6.2.1.1	HN30 maddesinin kimyasal formülü	57
Şekil 6.3.1.1	HN30 maddesine ait yüzey gerilimi-alan izoterm grafiği	59
Şekil:6.4.1.1	Çift vagonlu tekne a) katı yüzeyin pozisyonuna bağlı yüzey alanındaki değişim b) transfer grafiği	62
Şekil 6.4.2.1	HN30 maddesinin cam yüzeye transfer grafiği	64
Şekil 6.4.2.2	HN30 maddesi ile cam yüzey üzerine kaplanan beş tabakanın tabaka sayısına bağlı transfer oranı grafiği	66
Şekil 6.4.3.1	Üzerine LB film transferi gerçekleştirilen kuartz kristal	67
Şekil 6.4.3.2	Tek vagonlu LB film teknesinde a) katı yüzeyin pozisyonu b) transfer grafiği	68
Şekil 6.4.4.1	HN30 maddesinin kuartz kristal yüzeye transfer grafiği	70
Şekil 6.4.5.1	HN30 maddesi ile 9 MHz kuartz üzerine üretilen 21 tabaka LB filme ait tabaka sayısına bağlı rezonans frekans değişimi	71
Şekil 6.4.5.2	HN30 maddesi ile 4.5 MHz kuartz üzerine üretilen 21 tabaka LB filme ait tabaka sayısına bağlı rezonans frekans değişimi	71
Şekil 6.5.1	HN30 çözeltisine ait UV- görünür spektrumu	72
Şekil 6.5.2	HN30 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları	73
Şekil 6.5.3	540 nm'de LB ince filmleri için tabaka sayısına bağlı soğurma şiddeti değişimi	74
Şekil 6.5.4	620 nm'de LB ince filmleri için tabaka sayısına bağlı soğurma şiddeti değişimi	74

Şekil 6.6.1	Cam yüzey üzerine üretilen 10 tabaka LB filme ait 500 nm x 500 nm boyutlarında (a) üç boyutlu (b) üç boyutlu grafik görüntüleri	76
Şekil 6.6.2	Cam yüzey üzerine üretilen 20 tabaka LB filme ait 500 nm x 500nm boyutlarında (a) üç boyutlu (b) üç boyutlu grafik görüntüleri	77
Şekil 6.7.1	Gaz sensörüne ait (a) kinetik çalışma (b) kinetik çalışmanın özeti	80
Şekil 6.7.1.1	HN30 LB filmin benzen buharı ile etkileşmesi	81
Şekil 6.7.2.1	HN30 LB filmin izopropil alkol buharı ile etkileşmesi	82
Şekil 6.7.3.1	HN30 LB filmin etil alkol buharı ile etkileşmesi	83
Şekil 6.7.4.1	HN30 LB filmin toluen buharı ile etkileşmesi	84
Şekil 6.7.5.1	HN30 LB filmin kloroform buharı ile etkileşmesi	85
Şekil 6.7.6.1	Üretilen LB filmin tüm organik buharlar için kinetik çalışması	86
Şekil D.1.1	GasAlertMax gaz ölçer cihaz	103
Şekil D.1.2	GasAlertMax tekli gaz ölçer cihaz	103
Şekil D.2.1	GasAlertClip tekli gaz ölçüm cihazı	104
Şekil D.3.1	CR-4000 merkezi kontrol panosu	104

TABLO LİSTESİ

Tablo Numarası	Adı	Sayfa
Tablo 2.2.1.1	Kükürt dioksit ve partiküller madde ortalamalarının en yüksek olduğu il ve ilçe merkezleri	5
Tablo 2.2.2.1	Bazı hava kirliliği kaynakları ve etkileri	7
Tablo 3.2.1	Sensör çeşitleri ve özellikleri	21
Tablo 3.5.1	Gaz sensörlerinin uygulama alanları	24
Tablo 6.2.1.1	HN30 maddesi özellikleri	57
Tablo 6.2.1.2	HN30 maddesine ait çözelti bilgileri	58
Tablo 6.3.1.1	HN30 maddesine ait Langmuir özellikleri ve molekül başına düşen alan	60
Tablo C.1	Sensör seçimine yönelik bazı özellikler	101

ÖNSÖZ

Bu çalışmada Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma laboratuvarında ilk kez sentezlenen 1,3-bis-(4-imino-3-hidroksibenzoikasit) indan (HN30) maddesinin Langmuir özellikleri incelenmiş, bu maddeden ince film üretimi gerçekleştirilmiş ve bu filmlerin organik buharlara karşı tepkileri incelenmiştir. Bu çalışma sonunda HN30 maddesinin kloroform buharına karşı duyarlı olduğu tespit edilmiştir.

Bütün çalışmalarında yardımını esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Rifat Çapan'a teşekkür ederim.

Bu çalışmada incelemiş olduğum organik maddeyi sentezleyen, Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Yard. Doç. Dr. Hilmi Namlı ve Araş. Gör. Onur Turhan'a, AFM ölçümlerinin alınmasını sağlayan Bükreş Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. George Stanciu'a ve Balıkesir Üni. Kimya Bölümü Laborantı Mevlüt Alnıaçık'a çok teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca bana her zaman yardımcı olan grup arkadaşım Araş. Gör. Murat Evyapan'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca bana her türlü desteği sağlayan aileme ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Günümüzde, her geçen gün artan çevre sorunlarının başında gelen hava kirliliği, geleceğin dünyasını ciddi bir şekilde tehdit etmekte, ekolojik tehlikelerle karşı karşıya bırakmaktadır. Dünya nüfusunun hızla artmasına paralel olarak, artan enerji kullanımı, endüstrinin gelişimi ve şehirleşmeyle ortaya çıkan hava kirliliği insan sağlığı ve diğer canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır.

Hava kirlenmesi, insan ve diğer canlılara zarar verecek miktar ve süredeki kirleticilerin, atmosfere karışması olarak tanımlanabilir. Bu kirleticiler doğal veya insan aktiviteleri sonucu atmosfere karışabilirler. Hava kirleticileri kaynakları, insan ve çevre sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri Bölüm 2’de verilmiştir. Bu bölümde özellikle hava kirliliğinde etkin rol alan zararlı gazlar ve bu zararlı gazların oluşum nedenleri, canlı sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri ele alınmıştır.

Çevre kirliliğinin gittikçe arttığı dünyada zararlı gazların tespiti ve kontrol edilmesi büyük önem kazanmıştır. Bölüm 3’te bu zararlı gazları ölçmek için kullanılan gaz sensörlerin çalışma prensipleri, çeşitleri ve LB film uygulamaları verilmiştir. LB film tekniği kullanılarak üretilen gaz sensörleri gaza karşı oldukça duyarlı, seçici ve geri dönüşümlü olabilmektedir. Ayrıca üretiminin basit ve maliyetlerinin düşük olması, bu alana olan ilgiyi arttırmaktadır.

Bölüm 4’te Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerinin üretildiği LB ince film tekniği anlatılmıştır. LB film tekniği ile üretilen organik ince filmler fizik, kimya, biyoloji gibi temel alanların yanında son zamanlarda sensör yapımı ile teknolojinin önemli uygulama alanlarında da yer almıştır.

LB ince filmlerin karakterizasyonu için bazı teknikler kullanılmıştır. Bölüm 5'te UV-görünür spektroskopisi, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) sistemi hakkında teorik bilgiler anlatılmış ve bu tekniklerin LB ince film uygulamalarına yer verilmiştir.

Bölüm 6 ise yapılan deneysel çalışmaları kapsamaktadır. Bu çalışmada LB ince film maddesi olarak (HN30) kod isimli 1,3-bis-(4-imino-3-hidroksibenzoik asit) indan maddesi kullanılmıştır. Bu maddelerin su yüzeyindeki davranışları incelenmiş ve LB ince film tekniği ile uygun koşullar altında LB ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen LB ince filmlerin karakterizasyonu için UV-görünür spektroskopisi, AFM ve QCM yöntemleri kullanılmış ve elde edilen grafik ve görüntüler verilmiştir. Ayrıca QCM sistemi ile LB ince filmler bazı organik buharlara maruz bırakılarak, LB filmlerin bu gazlara karşı tepkisi ölçülmüştür.

Tezin sonuç kısmını oluşturan Bölüm 7'de ise, elde edilen deneysel sonuçlar incelenmiş ve yorumlanmıştır.

2. ÇEVRE

Çevre, insanların ve diğer canlıların yaşamları boyunca ilişkilerini sürdürdükleri ve karşılıklı olarak etkileşim içinde buldukları fiziki, biyolojik, sosyal, ekonomik ve kültürel ortamdır. Bir başka ifade ile çevre, bir organizmanın var olduğu ortam ya da şartlardır. Sağlıklı bir yaşamın sürdürülmesi ancak sağlıklı bir çevre ile mümkündür [1].

2.1 Çevre Kirliliği

Çevre kirliliği, çeşitli çevre kuruluşları tarafından “21. yüzyılın kanseri” olarak tanımlanmıştır. 21. yüzyılda da dünyanın belkide ilk sırasında yer alabileceği tahmin edilen çevre ve çevre sağlığı sorunları, kalkınma ve yaşam standartlarını geliştirme gayreti içinde olan insanlığın yarattığı ve sonucunda da yine kendisinin ve tüm canlıların etkilendiği bir sorun olmaya devam edecektir [2]. Çevre kirliliği, hava, su, toprak, gürültü, elektromanyetik kirlilik gibi birçok ana başlık altında incelenebilir. Bunların arasında en önemli çevre sorunlarından bir tanesi olan hava kirliliğidir.

2.2 Hava Kirliliği

2.2.1 Giriş

Çeşitli kimyasal süreçlerle açığa çıkan gaz veya parçacık halindeki maddelerin, özellikle yakıt artıklarının atmosferde canlıların yaşamına zarar verecek miktarlarda birikmesi hava kirlenmesi olarak bilinir.

Kirleticiler, belirli bir kaynaktan atmosfere bırakılan birinci derecede kirleticiler ve atmosferdeki kimyasal reaksiyonlar sonucu ikinci derecede kirleticiler olarak ikiye ayrılır. Bu kirleticilerin, havada belirli ölçülerin üstüne çıkması halinde hava kirliliği meydana gelir.

Bir çok kaynak, hava kirliliği ile ilgili ilk belirlemelerin 1200'lü yıllara kadar uzandığını belirtmektedir. 1621'de John Evelyn hava kirliliğini tanımladı. Sir Arthur Conan Doyle Sherlock Holmes öykülerinde Londra kentinin sisini ayrıntılı olarak tanımlamıştı [3].

Konunun ayrıntılı olarak incelenmesine ise 1930'lu yıllarda başlanmıştır. 1946 yılından sonra büyük toplu hava kirliliği olaylarına bağlı kitlesel yakınmaların ortaya çıkması konuyla ilgili sorunların artmasını sağlamıştır [3].

Ülkemizde 1955 yılından başlayarak özellikle Ankara olmak üzere büyük kentlerimiz için hava kirliliği tehlikesi üzerinde durulmaya başlanmıştır. 1980'li yıllarda hava kirliliği sorunu Başkent Ankara'da büyük boyutlara varmış, bunun üzerine tüm büyük kentlerde hava kirliliğinin önlenmesi ve kirlilik boyutlarının azaltılmasına yönelik önlemler üzerinde durulmaya başlanmıştır [3].

Son yıllarda ülkemizdeki hava kirliliğinin bazı illere göre değişimi şu şekilde verilebilir.

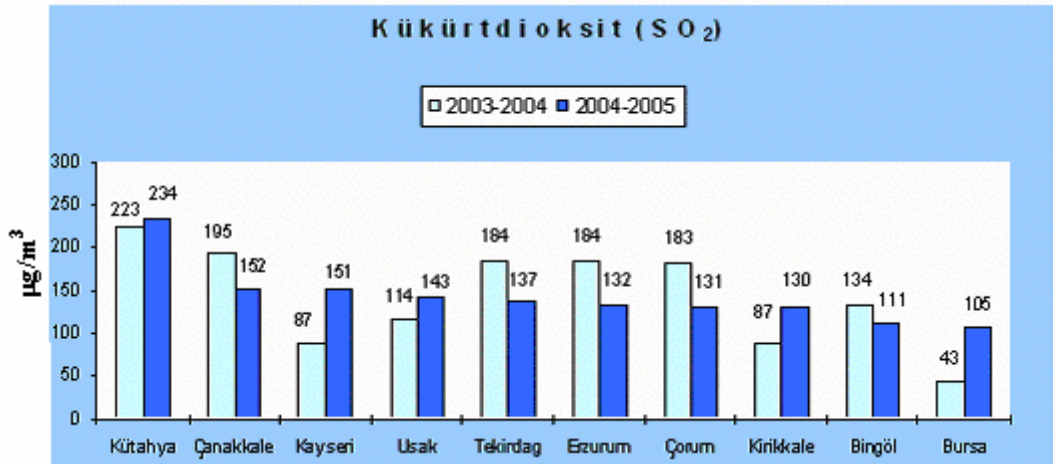
2004–2005 kış sezonunda kükürt dioksit (SO₂) ve partiküller madde (duman) yoğunluklarının en yüksek olduğu il ve ilçe merkezleri Tablo 2.2.1.1'de sıralanmıştır:

Tablo 2.2.1.1: Kükürt dioksit ve partiküller madde ortalamalarının en yüksek olduğu il ve ilçe merkezleri [4]

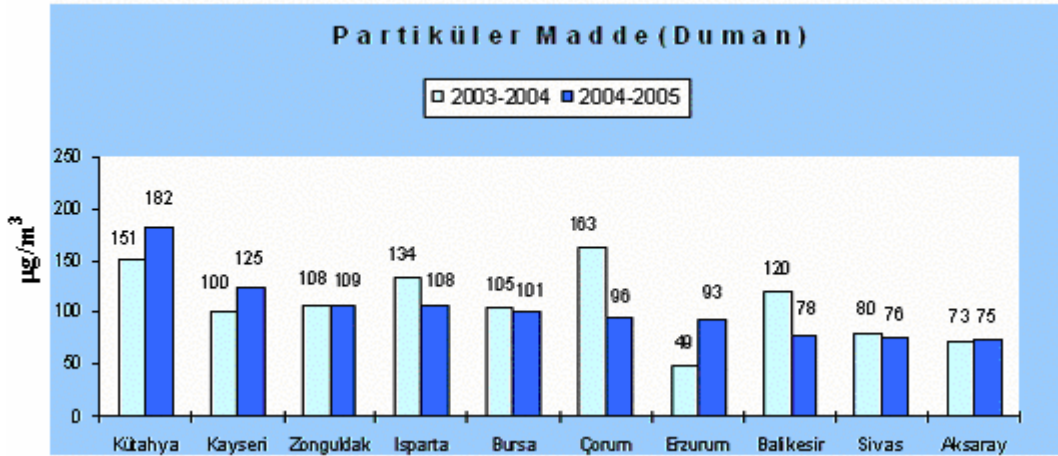
$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (mikrogram/metreküp)			
Kükürt dioksit (SO ₂)		Partiküller Madde (Duman)	
Kütahya	234	Kütahya	182
Çanakkale	152	Kayseri	125
Kayseri	151	Zonguldak	109
Uşak	143	Isparta	108
Tekirdağ	137	Orhangazi (Bursa)	101
Erzurum	132	Çorum	96
Çorum	131	Erzurum	93
Kırıkkale	130	Balıkesir	78
Bingöl	111	Sivas	76
İnegöl (Bursa)	105	Aksaray	75

2004–2005 kış sezonu kükürt dioksit (SO₂) ortalamalarında bir önceki yılın aynı dönemine göre en çok artış görülen il ve ilçe merkezleri ise; % 144 ile İnegöl (Bursa), % 77 ile Bor (Niğde), % 74 ile Kayseri, % 49 ile Kırıkkale ve % 45 ile Samsun'dur. Aynı dönemde en çok azalış görülen il ve ilçe merkezleri ise; % 50 ile Konya, % 49 ile Bolu ve Gebze (Kocaeli), % 47 ile Gölcük (Kocaeli), % 46 ile Kocaeli , % 30 ile Manisa'dır.

2004–2005 kış sezonu partiküller madde ortalamalarında bir önceki yılın aynı dönemine göre en çok artış görülen il ve ilçe merkezleri; % 90 ile Erzurum, % 86 ile Samsun , % 33 ile Niğde, % 31 ile Çanakkale ve % 25 ile Kayseri'dir. Aynı dönemde en çok azalış görülen il ve ilçe merkezleri ise % 47 ile Bolu, % 44 ile İzmir, % 41 ile Çorum, % 35 ile Balıkesir ve % 31 ile İnegöl (Bursa)'dür. 2003-2004 ve 2004-2005 yılları sırasında bazı illerimizdeki değişimler Şekil 2.2.1.1'de özetlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 2.2.1.1: Hava kirliliği dağılımı a) kükürtdioksit, b) partiküller madde miktarlarının illere göre dağılımı

2004-2005 kış sezonunda Ankara ve İzmir il merkezlerinde ölçüm yapılan istasyonlardan elde edilen kükürtdioksit ortalamaları incelendiğinde, Kısa Vadeli Sınır (KVS) değeri ölçüm yapılan hiçbir istasyonda aşılmamıştır. Aynı dönemde partiküller madde ortalamaları incelendiğinde, KVS değeri Ankara Cebeci'de aşılrken, İzmir il merkezinde ölçüm yapılan istasyonda aşılmamıştır [4].

2.2.2 Hava Kirliliğine Neden Olan Kaynaklar

Havayı kirleten kaynaklar doğal ve yapay kaynaklar olarak ikiye ayrılabilir. Doğal kirleticilerine orman yangınları, volkanlar, yanardağlar ve diğer büyük hava hareketleri örnek verilebilir. Yapay kirleticiler insan faaliyetleri sonucu meydana gelir. Tablo 2.2.2.1’de bazı hava kirliliği kaynakları ve etkilerinden bahsedilmiştir.

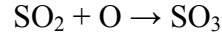
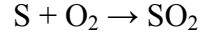
Tablo 2.2.2.1: Bazı hava kirliliği kaynakları ve etkileri [3]

Kükürt ve azot oksitler	Fosil yakıtlar	Ekosisteme olumsuz etkiler asit yağmurları, insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler.
Organik maddeler	Yanma, endüstriyel işlemler, rüzgar erozyonu	Ekosisteme olumsuz etkileri, göz ve üst solunum yolu sorunları
Karbonmonoksit	Otomobil egzozları	Kanda karbonmonoksit artması ve oksijen azalması
İnorganik Maddeler (Kurşun, civa)	Madencilik, maden işleme, yanma, imalat	Ekosistem üzerinde olumsuz etkiler. Besinlerde ve vücutta birikmesine bağlı kanser yapıcı etki

2.2.3 Hava Kirliliğinde Etkin Rol Alan Gazlar

2.2.3.1 Kükürtdioksit

Renksiz, kötü kokulu bir gaz olan kükürtdioksit suda hemen çözünür. Suda hemen çözünür, havadaki su damlacıkları ile reaksiyona girerek asit yağmurları oluşturabilir. Fosil kökenli yakıtların yanması ile açığa çıkan kükürt, havada derhal oksidasyona uğrar. Bu oksidasyon iki aşamada gerçekleşir:



Kükürt dioksit kükürt trioksite dönüşümü sırasında ortamda oksijen, ozon veya hidrokarbon serbest radikallerinin bulunması durumuna göre değişim gösterir.

2.2.3.1.1 Oluşum Nedenleri

Kükürt dioksitin havadaki varlığının en önemli sebebi, insan aktivitelerinin oluşturduğu yapay kaynaklardır. Bunun yanı sıra orman yangınları, volkan patlamaları gibi doğal kaynaklardan da az miktarda kükürt dioksit çıkmaktadır.

Kükürt konsantrasyonunun en önemli kısmı fosil kökenli yakıtların yanması sonucunda oluşur. Son yıllarda kullanılan yakıtların dikkatli seçimi veya kükürt içeriklerinin bazı işlemlerle azaltılması bu tür yakıtlardan oluşan kükürt dioksit konsantrasyonunu önemli ölçüde azaltmıştır. Avrupa'da kentsel yerleşim alanlarında, kükürt dioksit yıllık ortalama miktarı genelde 100–200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ civarındadır [5].

İç ortamda bulunan kükürt dioksit miktarı dış ortamdan daha azdır. Bunun en büyük nedeni; iç ortamda kükürt dioksiti soğurabilecek duvar, mobilya, perde gibi eşyaların bulunmasıdır.

2.2.3.1.2 Canlı Sağlığı Üzerindeki Etkileri

Kükürt dioksit doğrudan doğruya solunum yollarını etkiler. Solunan yüksek konsantrasyondaki kükürt dioksitin % 95'i üst solunum yollarından soğurulur. Bunun sonucu olarak, bronşit, ve diğer akciğer hastalıkları meydana gelir.

Yapılan hesaplamalarda bu değer maksimum 1 saatlik ortalama değer olan 350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'e eşdeğer bulunmaktadır.

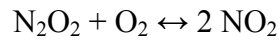
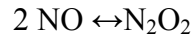
2.2.3.2 Azot Oksitleri

Atmosferde kirletici olarak bulunan azot bileşikleri genelde azot oksitleri terimi ile ifade edilmektedir. Atmosferde bulunan önemli azot oksit bileşikleri; azot monoksit (NO), azot dioksit (NO₂) ve diazot oksit (N₂O) olarak bilinir.

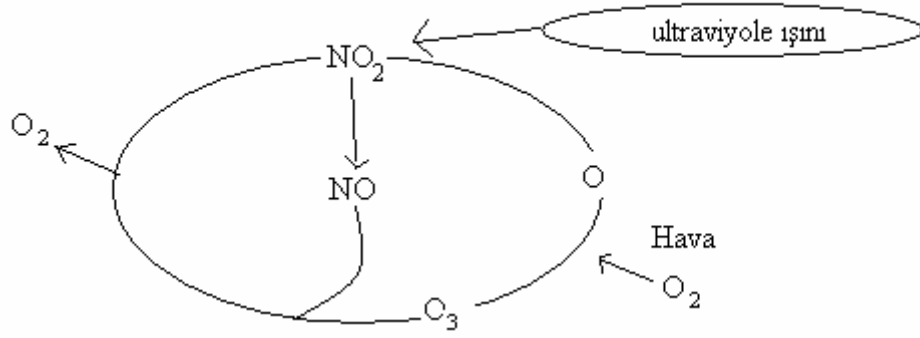
2.2.3.2.1 Azot Oksitlerin Oluşum Nedenleri

Fosil kökenli yakıtların yanması sonucunda yüksek sıcaklıklarda meydana gelen azot oksitlerin çok az miktarını azot dioksit, en fazla kısmını da azot monoksit oluşturur. Atmosfere yayılımı; taşıt ekzosları, kimyasal işlemler, ısınma amacı ile kullanılan bazı fosil kökenli yakıtların yanması, elektrik üretimi gibi emisyon kaynaklarından olmaktadır. İç ortamdaki azot oksit kaynakları ise, tütün içimi, gaz (doğal gaz yağı gibi) yakıtları kullanan soba ve evsel cihazlardır [5].

Azot monoksit gaz halinde renksiz, havanın yapısında az miktarda bulunan bir bileşiktir. Azot dioksit gaz halinde iken kahve renklidir ve havada, azot monoksitin oksidasyonu ile oluşur. Ultraviyole ışınlarını fazla miktarda absorbe etme özelliğine sahiptir. Havadaki azot dioksit oluşumu aşağıdaki reaksiyonla açıklanmaktadır:



Azot monoksitin oksitlenmesi, ortamdaki azot monoksitin ve oksijenin konsantrasyonuna bağlıdır. Gündüz saatlerinde atmosfere verilen azot monoksitin, güneş ışığı ve hidrokarbonların etkisi ile azot dioksite dönüşümü Şekil 2.2.3.2.1.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2.3.2.1.1: Azot monoksitin azot dioksite dönüşümü

Azot monoksit ozon ile birleşerek azot dioksite dönüşür. Azot dioksit ultraviyole ışınların etkisiyle tekrar azot monoksite dönüşür.

2.2.3.2.2 Canlı Sağlığına Olan Etkileri

3000-9400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ konsantrasyonlarına 10-15 dakika süre ile maruz kalan normal ve bronşitli kişilerde akciğer fonksiyon değişimleri gözlenmiştir. Bu gazlardan etkilenen kişilerde zararlı etkileri 1880 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ konsantrasyonundan itibaren başlarken, astımlı kişilerde aynı şikayetler 940 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ konsantrasyon seviyesinden itibaren başlamaktadır [6]. Amerika Birleşik Devletleri'nin çeşitli eyaletlerinde yapılan bir çalışmada, yemek pişirme amacıyla gaz kullanılan evlerdeki 6-10 yaş grubu arasındaki çocukların akciğer ve solunum yolları hastalıklarına yakalanma oranlarının fazla olduğu tespit edilmiştir.

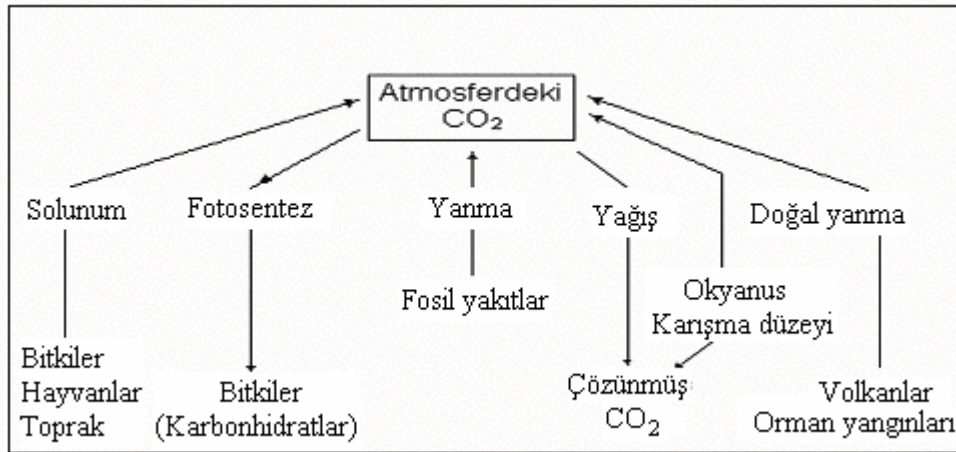
2.2.3.3 Karbonoksitler

Karbonmonoksit atmosferde yaygın olarak bulunan bir hava kirleticisidir. Renksiz, kokusuz, havadan daha hafif bir gaz olup suda çözünür. Kan bileşimindeki hemoglobin ile birleşme eğilimi oksijenden 200 kat daha fazladır. Bu nedenle insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkisi öncelikle kan ve bu yolla diğer organlarda gözlenir.

Karbondioksit (CO₂) ise, atmosferde çok düşük konsantrasyonda bulunan bir gazdır. Bir milyon hava molekülünde yaklaşık 350 karbondioksit molekülü bulunur [5]. Çevrede önemli bir anahtar görevini yapar. Örneğin, bitkiler karbon dioksit alırlar ve bunu fotosentezlerinde kullanarak yaşamlarını sürdürürler. Ancak bu sırada yeryüzünden gelen uzun dalga boyuna sahip elektromanyetik radyasyonunun bir kısmını soğururlar.

2.2.3.3.1 Oluşum Nedenleri

Uzun yıllar önce, karbondioksitin yeryüzünde meydana getirdiği sera etkisi ve buna bağlı olarak gelişen iklim değişikliklerine neden olduğu tespit edilmiştir [6]. Atmosferde daha önceden 280 ppm olarak tespit edilen karbondioksit miktarı, fosil kökenli yakıtların kullanımının artması ve yeşil alanların azalması ile bugün 350 ppm'e kadar yükselmiştir. Karbondioksit doğal veya yapay olarak, yanma veya oksidasyon sonucunda oluşur. Ortama verilen karbon monoksit, hidroksit radikalleri ile oksitlenerek karbon dioksit dönüşür. Karbondioksitin kendisi zehirleyici bir gaz değildir. Normal atmosfer şartlarında % 0.03-% 0.06 arasında değişen konsantrasyonlarda, kaynak sularında da çözülmüş halde bulunur. Atmosferdeki karbondioksit ile çözülmüş karbondioksit arasında çeşitli doğal dönüşümlerin olması söz konusudur. Aradaki denge, mevcut konsantrasyonun karışım zamanına bağlıdır. Bu dönüşüm Şekil 2.2.3.3.1.1'de şematik olarak gösterilmektedir.

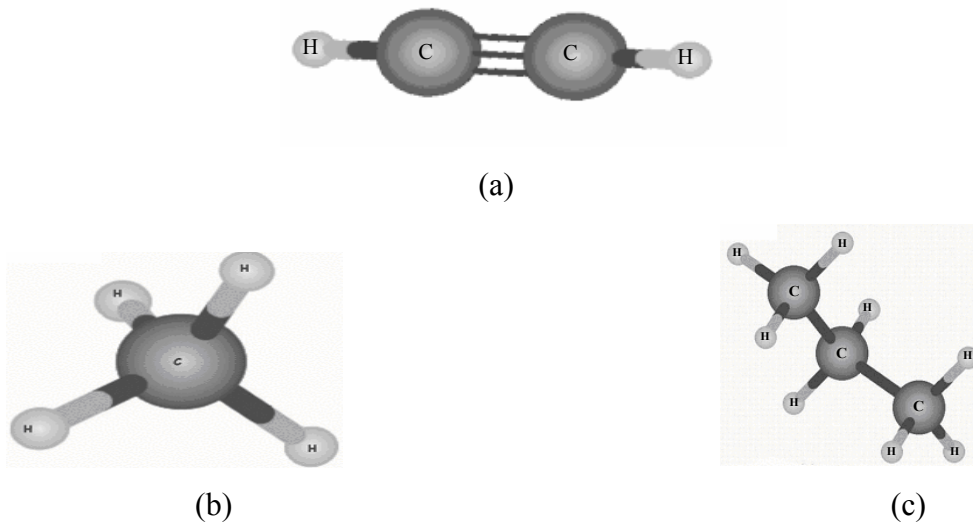


Şekil 2.2.3.3.1.1: Doğadaki karbondioksit dönüşümü

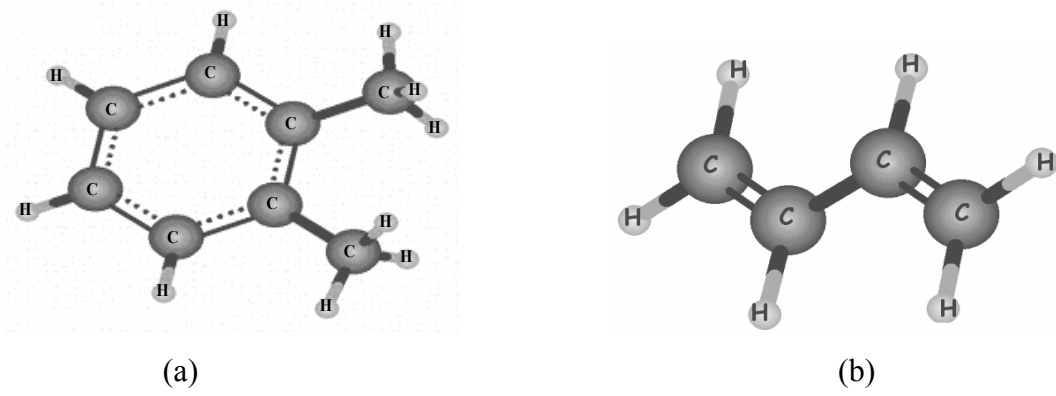
Atmosferde bulunan karbon dioksit konsantrasyonu fosil kaynaklı yakıtların yanması sonucunda, her yıl 2.3 ppm kadar artmaktadır. Bunun üçte biri okyanus veya derin su kaynaklarınca ve bitkiler tarafından alınarak atmosferden uzaklaştırılmaktadır. Geri kalan 1.5 ppm ise atmosferdeki karbon dioksit konsantrasyonuna ilave olmaktadır. Bunun sonucunda ise karbondioksit sera etkisi yaparak ısının artmasına neden olmaktadır. Güneşten gelen kısa dalga boylu ışınlar içeriye kolaylıkla geçmektedir. Ancak, içeride oluşan ısı enerjisinin çıkması karbondioksit tarafından engellendiğinden, içteki ısı miktarı dışarıdan daha yüksek bir seviyeye ulaşmaktadır. Karbon dioksitin bu etkileşimi sonucunda, dünya ortalama ısısında meydana gelen yükselme doğadaki denge ve dönüşümler üzerinde de etkisini göstermektedir. Günümüzde olduğu gibi, atmosfere yayılmakta olan karbondioksit miktarının hızla artması durumunda, önümüzdeki yüzyılın yarısında global ısınmanın 1.5 °C - 5 °C arasında bir artış göstereceği tahmin edilmektedir [5].

2.2.3.4 Hidrokarbonlar

Hidrokarbonlar alifatik ve aromatik olmak üzere ikiye ayrılır. Alifatik hidrokarbonlar. Şekil 2.2.3.4.1'de gösterilen alifatik bileşikler benzen halkası içermeyen bileşiklerdir. Aromatik bileşikler ise bir veya daha çok benzen molekülü ihtiva eden maddelerdir ve Şekil 2.2.3.4.2'de bazı aromatik bileşiklere örnek verilmiştir.



Şekil 2.2.3.4.1: Bazı alifatik hidrokarbonlar a) asetilen b) metan c) propan



Şekil 2.2.3.4.2: Bazı aromatik hidrokarbonlar a) ksilen b) bütadien [7]

2.2.3.4.1 Hidrokarbonların Oluşma Nedenleri

Atmosferde bulunan hidrokarbonların büyük çoğunluğu doğal kaynaklardan oluşur ve bu kaynaklar şu şekilde sıralanabilir:

- 1) Biyolojik reaksiyonlar (mikrobiyal bozunmalar)
- 2) Jeotermal reaksiyonlar
- 3) Kömür yatakları
- 4) Petrol ve doğal gaz yatakları

dır.

Atmosferde en çok bulunan hidrokarbon metandır. Çeşitli kaynaklardan yılda 300 milyon ton kadar metanın atmosfere karıştığı tahmin edilmektedir. Bu miktarın büyük çoğunluğu, biyolojik reaksiyonlar veya mikrobiyolojik bozunmalardan meydana gelir. Bataklılardan ve su birikintilerinden de atmosfere önemli miktarda metan karışır.

Bitkilerden, özellikle de ormanlardan atmosfere çok büyük miktarlarda hidrokarbonlar yayılır. Ormanlardan atmosfere her yıl yaklaşık 170 milyon ton terpen (α -pinen ve izopren) tipi maddeler yayıldığı tahmin edilmektedir.

Antropojenik (insanlar vasıtasıyla) olarak da atmosfere yılda 90 milyon ton kadar hidrokarbon karışmaktadır. Antropojenik hidrokarbonlar, atmosfere verilen toplam hidrokarbonların yaklaşık % 6'sı kadardır.

2.2.3.4.2 Hidrokarbonların Canlı Sağlığına Etkileri

Hidrokarbonların canlılar üzerindeki etkileri yapılan araştırmalar sonucu maruziyeti ile ilişkin olarak, gerek insan gerekse hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda aşağıdaki şekilde belirtilmektedir:

1. Alifatik ve alisiklik hidrokarbonların 500 ppm limit değerinin üzerindeki konsantrasyonların sağlık üzerine etkileri tespit edilememiştir.
2. Aromatik hidrokarbonların özellikle mukoz doku üzerinde tahriş edici etki gösterdikleri, buharlarının solunması sonucunda sistemik etki gösterdikleri ve bu etki limitinin 25 ppm olduğu belirlenmiştir.
3. Havada hidrokarbonların azot oksitleri ile birlikte bulunmaları durumunda, göz tahrişinin ve kızarmalarının arttığı gözlenmiştir.
4. Aldehitlerin (metanal, etanal, propanal) gerek insan gerekse hayvanlarda; göz tahrişine, üst solunum yollarında ve deri üzerinde olumsuz etkiler yaptığı belirlenmiştir. Aldehitlerin fizyolojik etkileşim limitinin 0.06 ppm olduğu tespit edilmiştir [5].

2.2.4 Hava Kirliliğinin Zararlı Etkileri

Hava kirliliğinin, başta insan sağlığı olmak üzere görüş mesafesi, materyaller, bitkiler ve hayvan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri vardır. Bunlardan bazıları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

-Yerleşim bölgelerinde duman ve sisin karışımından ibaret kirlenici tüm öğelerin birikmesine ve canlıların büyük oranda etkilenmesine neden olmaktadır. Bunun sonucunda daha önceden akciğer ve kalp sorunu olan hastalarda ani ölümler olabilir.

-Hava kirliliğinin, akciğer kanseri görülme sıklığını artırdığı belirlenmiş ve mevcut akciğer hastalıklarının da ilerlemesine yol açtığı tespit edilmiştir.

-Atmosferdeki karbondioksit ve kirlenicilerin de sera etkisi yapması dünya sıcaklığının artmasına neden olmaktadır.

-Hava kirlenmesinin stres etkisi önemli bir faktördür. Solunan karbonmonoksit kandaki oksijenin yerini alır ve kanla taşınan oksijen miktarının büyük oranda azalmasına neden olur.

-Tepkilerin ağırlaşmasına, devamlı yorgunluğa ve halsizliğe neden olmaktadır.

-Kükürt oksitleri, soluk borusunu ve akciğerleri olumsuz etkilemektedir. Geçici veya kalıcı zedelenmelere yol açmaktadır.

-Genellikle yaşlı ve kronik akciğer kalp hastalığı olan hastalar hava kirliliğinden olumsuz etkilenmektedir ve ölüm oranının artmasına neden olur.

-Hava kaynaklı kurşuna bağlı olarak zeka geriliğine neden olmaktadır. Bu nedenle benzinde bulunan kurşun tetraetilin azaltılması ve kullanımının yasaklanmasına yönelik çabalar başlatılmıştır.

-Kükürtdioksit yağmur damlaları ile asit halinde yeryüzüne döndüğünde mermer heykellerin ve eski tarihi yapıların aşınmasına neden olur. Arkeolojik değerlerin yok olmasına ve aşınmasına yol açar. Ayrıca bina dış yüzeylerinin aşınmasına neden olmaktadır.

-Havada oluşan ozon lastik malzemenin aşınmasına ve kolayca yıpranmasına neden olmaktadır.

-Sisin yarattığı görme alanı kısıtlılığı, göz yaşarması ve stres etkisi önemli kaza oranının artmasına neden olabilir.

2.2.5 Hava Kirliliğine Karşı Alınabilecek Tedbirler

Hava kirliliğinin azaltılması amacıyla birtakım önlemlerin alınması gerekir. Bunlardan bazılarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

1. Hava kirliliği karşılaştırabilir yöntemlerle düzenli olarak ölçülmelidir. Hava kirliliği değişimleri topluma zamanında ve hızlı bir şekilde iletilebilir.
2. Düzenli ölçümlerin yöntem ve tekniği ile ilgili standartlar belirlenmelidir.
3. Hava kirliliğinin yol açtığı sorunlarla ilgili kayıtlar düzenli olarak tutulmalıdır.
4. Değişik sağlık birimlerinde yapılan saptamaların toplu olarak değerlendirilmesini sağlayacak sistem kurulmalıdır.
5. Hava kirliliğinin insanlar üzerindeki uzun süreli etkilerinin belirlenmesine yönelik izleme çalışmaları başlatılmalıdır.
6. Sağlık personeline eğitimleri sırasında hava kirliliği ve diğer kirlenmelerde etkilerin belirlenmesine yönelik epidemiyoloji ilkeleri öğretilmelidir.
7. Ağaçlandırma arttırılmalı.
8. Kurşunsuz benzin kullanımı yaygınlaştırılmalı.
9. Klor ve bileşiklerinin havaya karışması engellenmeli.
10. Sanayi ve iş merkezlerinin mümkün olduğu kadar yerleşim merkezleri dışına alınması.
11. Kişisel vasıta kullanımı yerine toplu taşımacılığın yaygınlaştırılması ve elektrikli taşıma araçların geliştirilmesi ve kullanımı artırılmalı.

12 Konutlarda yakıt yakma tekniklerinin geliştirilmesi ve özellikle sanayi alanlarındaki bacalara, hava filtrelerinin takılması ayrıca yakıt olarak doğal gaz kullanımını yaygınlaştırılmalı.

13. Şehir merkezlerindeki yoğun trafiği çevre yollara aktarılmalı.

14. Ağaçlandırma çalışmaları artırılmalı, özellikle hava kirliliğinin yoğun olduğu yerlerde yeşil alanlar artırılmalı.

15. Şehir yerleşim planlarında meteorolojik faktörlerin özellikle rüzgar durumu göz önünde bulundurulmalı.

16. Halkın, hava kirliliği konusunda bilinçlendirilmesi için ilköğretimden başlamak üzere tüm okullarda ve sivil toplum örgütlerince bu amaca yönelik eğitim programları hazırlanmalı [8].

Ayrıca hava kirliliği ile ilgili yasalar EK 1’de ayrıntılı biçimde ele alınmıştır.

3. GAZ SENSÖRLERİ

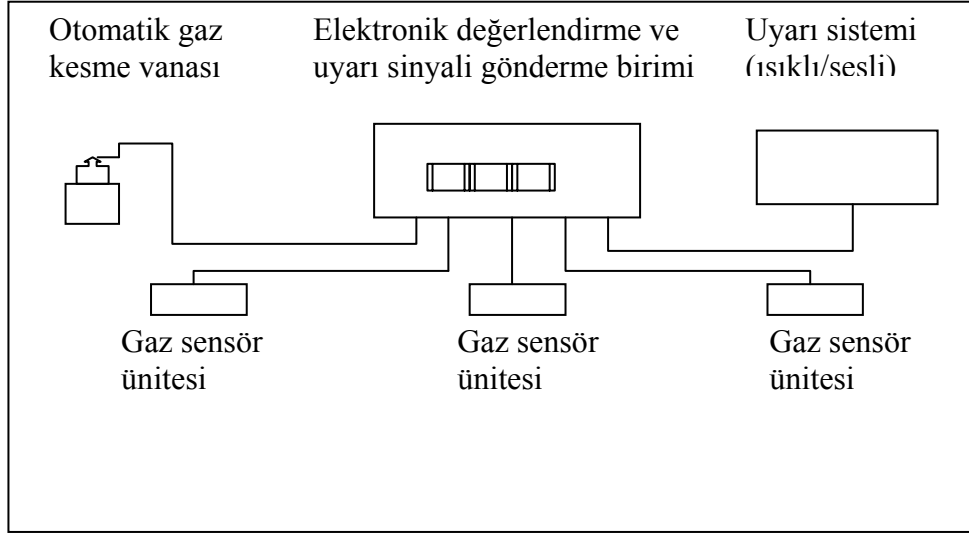
3.1 Giriş

Teknolojideki hızlı gelişim bir yandan yaşam tarzımızı kolaylaştırırken diğer yandan, insan ve çevre sağlığına son derece zarar vermektedir. İnsana ve çevreye verilen zararları önlemek amacıyla, çevreye yönelik araştırma ve uygulamalar hızla artmaktadır.

Zararlı gazların tespiti ve kontrol edilmesi çevrenin korunması ve insan sağlığı açısından çok önem taşımaktadır. Bu yüzden hem zararlı gazların yarattığı sağlık tehlikelerinden korunmak hem de bazı işlemler sonucu üretilen veya tüketilen gazların kontrol edilmesi açısından son zamanlarda gaz sensörleri ile ilgili çalışmalar artmıştır.

Bir gaz ölçüm sistemi şu ana elemanlardan oluşur; algılayıcı gaz sensörü, elektronik değerlendirme/gösterge/kontrol panosu, sesli/ışıklı uyarı düzenekleri ve otomatik gaz kesme vanasından oluşmaktadır.

Bu sistemler Şekil 3.1.1'de verilen ilk üç elemanını kendi içinde barındırabilen küçük bir gaz ölçüm cihaz olabileceği gibi, ayrı ayrı bir gelişmiş sistem bütünü olarak da yapılabilmektedir [9].



Şekil 3.1.1: Zararlı gaz ölçüm cihazı

3.1.1 Gaz Sensör Ünitesi

Sistemin en önemli elemanlarından birisidir. Gaz kaçağı oluşturacak bölgeye yerleştirilip gaz kaçağı halinde kendi bünyesinde oluşturduğu fiziksel veya kimyasal (elektrik, optik, manyetik veya yapısal değişim) değişim, elektronik değerlendirme ünitesi tarafından algılanacak şekilde tasarlanmıştır. Burada önemli olan gaz sensör maddesinin tespit edilecek gazlarla etkileşmeye girmesi ve fiziksel veya kimyasal bir değişim göstermesidir. Aksi takdirde gaz tespiti yapılamaz. Ayrıca sensör maddesinin sadece tespit edilmesi gereken gazla etkileşmesi beklenir.

3.1.2 Elektronik Değerlendirme ve Uyarı Sinyali Gönderme Birimi

Bu ünite gaz sensöründen aldığı bilgiyi sesli veya ışıklı uyarı sistemine iletir ve otomatik gaz kesme işlemini yapar. Basit domestik tip bir dedektör olarak adlandırabileceğimiz alarm cihazlarında, bu ünite aynı zamanda sensör ve dahili sesli uyarı elemanını (korna veya zil) da içermektedir. Bu dedektörlerin kontrol fonksiyonlu olan tiplerinde, genelde tek seviyede hem harici sesli uyarı çaldırma sistemi, hem de otomatik gaz kesme fonksiyonları için kontak röle çıkışları mevcuttur.

3.1.3 Sesli Işıklı Uyarı Sistemi

Bu uyarı devresi ışıklı, sesli veya her ikisinde olabileceği bir sistemdir. Uyarı düzeneğinin hem ışıklı hem de sesli olması tercih edilir. Böylece uyarı elemanının ses veya ışık düzeneğinde oluşabilecek herhangi bir hatada diğeri fonksiyonunu yerine getirebilecektir.

3.1.4 Otomatik Gaz Kesme Vanası

Bunlar iyi bilinen solenoid vana olarak adlandırılan elektrikli gaz kesme vanalarıdır. Ancak gaz güvenlik sisteminin bir parçası olarak kullanılan bu solenoid vananın gaz yolu armatürlerinde kullanılan vanadan farklı olarak elle kurmalı tip olması tavsiye edilir [9].

3.2 Gaz Ölçüm Sisteminin Çalışma Prensibi

Sensör maddesi ile gaz molekülleri arasındaki etkileşimler sonucu sensör maddesinin fiziksel, kimyasal ve yapısal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler gaz ölçüm sisteminin çalışma prensibini oluşturmaktadır. Sensör maddesiyle etkileşimine göre iletkenlik, potansiyel, kapasite, ısı, kütle, optik özellikler, renk değişimi, polimerleşme gibi birçok fiziksel ve kimyasal özellikleri kapsayabilir. Tablo 3.2.1’de bazı sensör çeşitleri ve ölçtükleri özellikler verilmiştir.

Tablo 3.2.1: Sensör çeşitleri ve özellikleri [10].

Sensör Tipi	Sensör maddesi	Fiziksel, kimyasal ve yapısal Değişim
Yarı iletken metal oksit	Yarı iletken metal Oksitleri (SnO ₂ GO)	Direnç değişimi
Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) ve yüzey akustik dalga (SAW)	Organik ve inorganik ince film tabakaları	Kütle değişimi sonucu frekansın değişimi
İletken polimerler	Modife edilmiş .iletken polimerler	Direnç değişimi
Katalitik alan etkili sensörler	Katalitik metaller	Çalışma fonksiyonunun değişimi
Kızılötesi sensörler	IR yarı-iletken maddeler	IR soğurma
Elektrokimyasal hücreler	Katı veya sıvı elektrolitler	Akım-gerilim değişimi

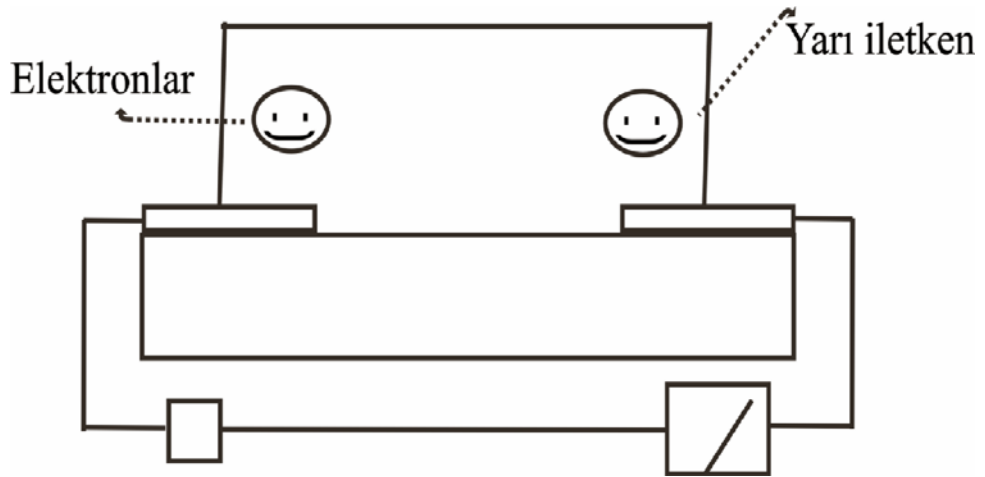
Bu sensörlerde tek tip madde kullanılabileceği gibi, bir bileşik de kullanılabilir. Ayrıca ince film katmanları olarak imal edilebilirler. Bu çalışmadaki hedeflerden biriside yeni malzemelerin incelenerek ince tabakalar oluşturup oluşturmayacağını ve oluşturuyorsa sensör maddesi olarak kullanıp kullanılmayacağını tespit etmektir.

Gaz ölçüm sistemlerinin gelişmelerinin en önemli kaynaklarından biride yarıiletken teknolojisinin gelişimi ve sensör uygulamalarında kullanılmasıdır. Fakat gaz ölçüm sistemlerinde hassaslık, uzun ömürlü olma ve pratik uygulamaya sahip

olması gibi özellikler arandığı için çalışmalar daha çok sensör maddesi üretme üzerine yoğunlaşmıştır. Bu sebeple çalışma prensipleri farklı olan sensör çeşitleri geliştirilmiştir. Bunlardan yarı iletken ve katalitik yanma esaslı sensörlerden aşağıda kısaca bahsedilmektedir.

3.3 Yarı İletken Esaslı Sensörler

Yarıiletken gaz sensörlerinde sensör maddesi olarak genellikle kalay oksit ve ısıtılmış metal oksit maddeleri kullanılır. Sensör maddesinin elektriksel özelliklerinden yararlanılarak yapılmıştır. Bu sensör maddelerinin zararlı gazlarla etkileşmeleri sonucu dirençlerinde artma veya azalma gözlenerek sensör maddesi hakkında bilgi edinilir. Yarıiletken gaz sensörlerinin gazı algılama biçimi yarıiletken malzeme üzerindeki serbest elektronların gaz molekülleri ile etkileşmesi sonucu olmaktadır. Bu etkileşme yarıiletkenin elektriksel iletkenliğinde bir değişikliğe sebep olur. Şekil 3.3.1 yarıiletken gaz sensörünü kabaca göstermektedir.



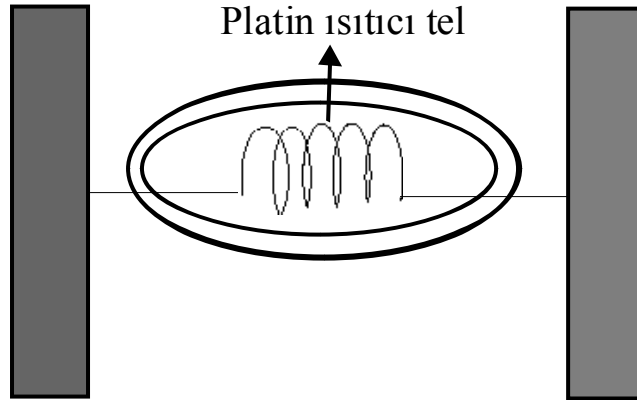
Şekil 3.3.1: Yarı iletken gaz sensörünün çalışma prensibi

Şekil 3.3.1’de görüldüğü gibi yarıiletken, elektrik akımını yarıiletken maddenin yüzeyi üzerinde bulunan serbest elektronlar sayesinde iletebilmektedir.

Yarıiletken sensörün, temiz ortamdaki iletkenlik/geçirgenlik düzeyi ile gaz kaçağı halinde oluşan kirli ortamdaki iletkenlik/geçirgenlik düzeyi arasında oluşan fark, bu tip sensörlerin kaçak tespitinde kullandığı yöntemi oluşturmaktadır. Bu sensörlerin dikkat edilmesi gereken en önemli özelliği, çalışma prensipleri nedeni ile herhangi bir gaza karşı tam seçici olamamalarıdır [9, 10].

3.4 Katalitik Yanma Esaslı Sensörler

Son yıllarda yaygın kullanım alanı bulan bu tip sensörler, gazın geçmesine müsaade eden geçirgen bir seramik taşıyıcı üzerine yerleştirilmiş, Şekil 3.4.1’de gösterilen platin ısıtıcı telden meydana gelmiştir. Seramik taşıyıcı üzerine metanın yanmasını kolaylaştırmak için bir katalizör (platin veya palladium) sürülmüştür.



Şekil 3.4.1: Katalitik sensör tipi

Katalitik sensörler yanan tutuşabilir gaz ile sensörün sıcaklık derecesinin yükselmesi prensibine göre çalışır. Sensörün direncine göre değişen sıcaklık artışı gaz konsantrasyonu ile orantılı olarak sinyal üretir. Ayrıca sensör maddesinin elektriksel özelliklerinden faydalanılarak yapırlar [11].

Katalitik sensörler tutuşabilir gazları ancak çok yüksek konsantrasyonda dedekte edebilir. Düşük konsantrasyona sahip tutuşabilir gazları ayırt edememesi katalitik sensörler için bir dezavantajdır.

3.5 Gaz Sensörleri Uygulama Alanları

Gaz sensörlerinin uygulama alanları Tablo 3.5.1’de bazı başlıklar altında verilmiştir.

Tablo 3.5.1: Gaz sensörlerinin uygulama alanları

Çevresel uygulamalar	Hava kirliliği tespiti ve ayrıntılı rapor alınmasında (baca, eksoz gazları), yangın ve güvenlik alarmı, Hastane, ev, laboratuvar v.b. yerlerde patlayıcı ve yanıcı gazların tespitinde,
Sağlık uygulamalar	Tıbbi uygulamalar (anestezi ve klinik teşhis), Kimyasal ve biyokimyasal analizlerde,
Ticari uygulamalar	Güvenlik ihtiyaçları, kimyasal fabrika ve rafinerilerde işlem kontrolünde, atık gazların ve gaz kaçağının kontrolünde, Zararlı gazların veya kimyasalların bulunduğu fabrikalarda veya işyerlerinde çalışma alanları güvenliğinde ve çalışanların sağlığının korunması amacıyla,
Askeri uygulamalar	Askeri alanlarda kimyasal ve zararlı gazlardan korunmak amacıyla,

3.6 Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Gaz Sensörlerinde Uygulamaları

Günümüzde nanometre boyutundaki gelişmeler, hızla artmakta ve sensör alanında yeni bir uygulama tipi geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Gaz sensörleri araştırmalarında da bu yönde ivme kazanmıştır. Gaz sensörleri araştırmalarında daha hassas, uzun ömürlü ve düşük maliyetli sensörler hedeflenmiştir. Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği nanometre kalınlığında organik ince film üretiminde kullanılır ve LB filmleri birçok gaz sensör çalışmasında kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmektedir.

1) LB ince film tekniği ile üretilen polikarbazol ince filmlerinin amonyak gazına karşı göstermiş oldukları hızlı tepki, geri dönüşüm, tekrarlanabilirlik özellikleri sayesinde gaz sensörü olarak kullanılabilir [12].

2) LB ince film tekniği ile Y-tipi film olarak üretilen $\text{CuNc}(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ filmleri oda koşullarında propilalkol, metanol ve etanol gazlarına seçici ve hassas olduğu tespit edilmiştir [13].

3) LB ince film tekniği ile üretilen yarıiletken materyallerin bis[oktakis(oktiloksi)-phthalocyaninato] ince filmleri, bazı gaz türlerinin iletkenliğe bağlı olmasından dolayı gaz sensörü olarak kullanılabilirler. Bu yarıiletken materyal ile üretilen LB ince filmlerin NO_2 gazına karşı duyarlı olduğu gözlenmiştir [14].

4) LB ince film tekniği ile üretilen 1,3-bis-(p-iminobenzoik asit) indan ince filmlerinin toluen, izopropil alkol, etilalkol ve özellikle benzen gazına göstermiş oldukları hızlı tepki ve geri dönüşüm özellikleri sayesinde gaz sensörü olarak kullanılabilceği tespit edilmiştir [15].

3.7 Gaz Sensör Çalışmalarında Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Sisteminin Kullanılması

Kütle duyarlılığı nedeniyle Kuartz kristal mikrobals (QCM) sistemi, birçok sensör uygulamasında kullanılmaktadır. Özellikle zararlı gazların tespit edilmesinde QCM sistemi ile ince filmleri kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları şu şekilde verilebilir:

Farklı metotlarla kuartz kristal üzerine transfer edilen fosfolipidler ve yağ asitleri moleküllerinin oda koşullarında etanol gazına maruz bırakıldıktan sonra materyalin gösterdiği tepkinin özellikleri analiz edildi. Kuartz kristal üzerine kaplanmış lipit LB film oda koşullarında düşük güç tüketimi, hızlı tepki ve iyi üretebilirlik gibi özellikleri sayesinde etanol gaz sensörü olarak kullanılabilceği tespit edilmiştir [16].

Kuartz kristal üzerine arahidik asit çözeltilisinden LB ince filmleri üretilmiş ve bu üretilen ince filmlerinin organik çözücü olan kloroform buharına karşı duyarlı olduğu sonucuna varılmıştır [17].

QCM'in rezonans frekansı ve direnç ölçme metodu kullanılarak polimerik LB film için organik buharların yüzeyden soğurma davranışları incelenmiştir [18].

LB ince film tekniği kullanılarak QCM kristali üzerine protein, kumaş boyası ve lipitlerin karışımından duyarlı filmler kaplanarak oluşturulan koku sensörleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda üretilen sensörün kokuya duyarlı olmasında CH₃ molekül grubunun önemli rol oynadığı ileri sürülmüştür [19].

Ortama gaz verilince frekansta meydana gelen değişime QCM kristal üzerine kaplanmış kopolimer LB filmlerinin etilalkol gazına olan tepkisi incelenmiştir [20].

Gaz sensörleri ile ilgili ele alınan bölümlerin yanında gaz alarm cihaz-sistemi seçiminde ve kullanımında dikkat edilmesi gereken kriterler önemlidir (*bkz.* EK B, EK C). Ancak gaz alarm cihazlarının sahip olması gerekli teknik özellikleri belirten ve çok kısa bir süre önce çıkan TSE standardının dışında, bu tip sistemlerin kullanım gereksinimini ve hangi şartlarda kullanılacağını belirleyen herhangi bir düzenleme şu an mevcut değildir.

Ayrıca bazı gaz sensör cihazlarının özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi EK D'de bulunabilir.

4. LANGMUIR-BLODGETT (LB) İNCE FİLM TEKNIĞİ

4.1 Giriş

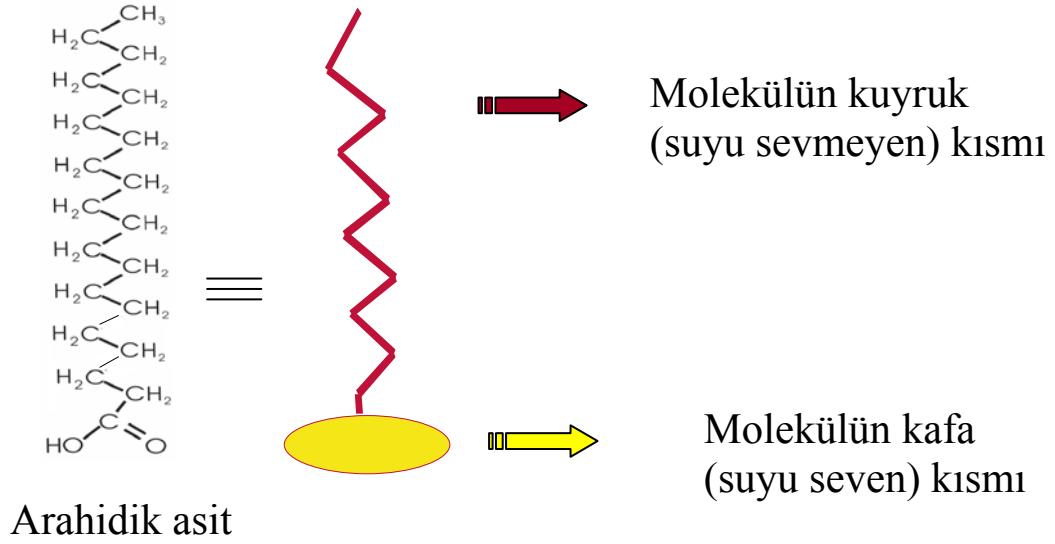
Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretimi su yüzeyi üzerinde yüzen organik moleküllerin katı bir yüzey üzerine transfer edilmesi ilkesine dayanır. Bu şekilde üretilen ince filmlere LB ince filmleri, üretim tekniğine de LB ince film tekniği adı verilir.

Nanoteknolojide geniş uygulama alanlarına sahip olan LB ince film tekniği kalınlığı nanometre mertebesinde olan organik ince filmlerin üretiminde kullanılmaktadır. LB filmlerinin kalınlıklarının monolayer düzeyde olması, tek veya çoklu tabakalara sahip olabilmesi, kolay kontrol edilebilir yapısı sebepleriyle bu alana yönelim hız kazanmıştır. LB ince film tekniği ile üretilen filmler fizik, kimya, biyoloji, malzeme mühendisliği ve sensör uygulamalarında kullanılmaktadır.

4.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Maddeleri

LB ince film tekniği su yüzeyi üzerinde yüzen organik moleküllerin katı bir yüzeye transferi ilkesine dayandığı için, kullanılacak LB ince film maddesinin hem su yüzeyinde yüzebilmesi hem de su içerisinde çözünmemesi gerekmektedir. Çözücü ile çözünen arasındaki farklı etkileşmeden dolayı bazı maddeler su içerisinde çözünürken bazıları çözünmezler. Su içinde çözünebilen maddelere hidrofilik (suyu seven), çözünemeyen maddelere de hidrofobik (suyu sevmeyen) madde adı verilir. LB ince film maddeleri bu iki grubu birden bulundurlar. Hem hidrofilik hemde hidrofobik grupları içeren moleküllerle amfifilik moleküller denir.

Bu tür moleküller için Şekil 4.2.1’de verilen arahidik asit maddesi iyi bir örnektir. Bu molekülün uzun hidrokarbon grubu ($—C_{19}H_{39}$) hidrofobik ve karboksilik asit grubu ($—COOH$) hidrofiliktir [21].



Şekil 4.2.1: Arahidik asit maddesinin molekül yapısı

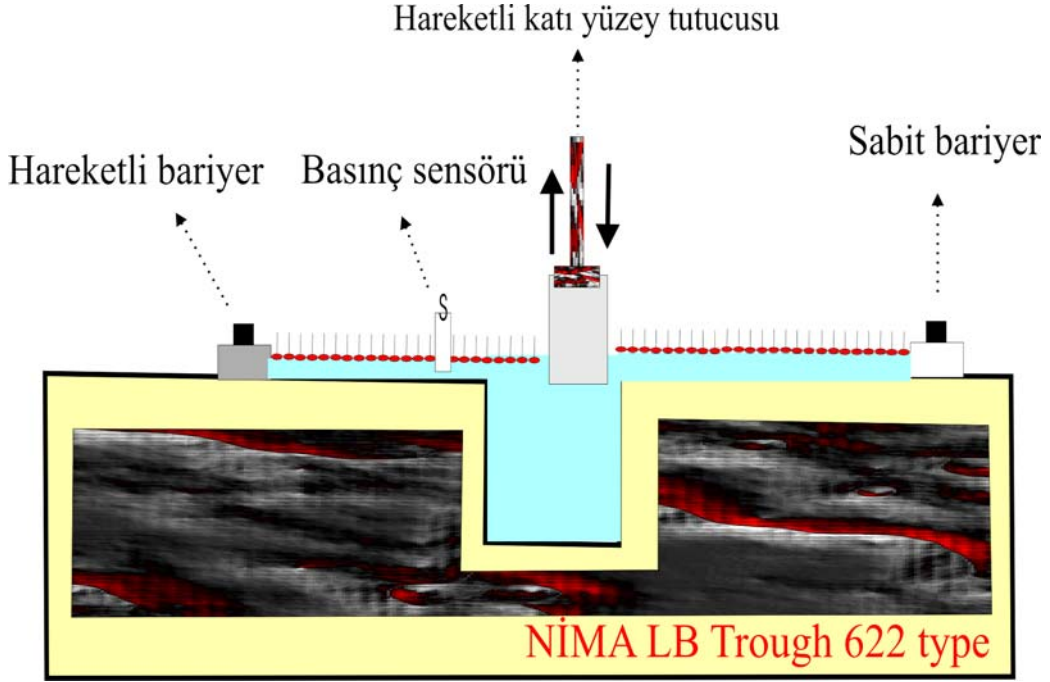
LB film maddesi olarak yağ asitleri [22], aromatik bileşikler [23], polimer ve polimer türevleri de kullanılmaktadır [12, 24, 25].

4.3 Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi

4.3.1 Tek Vagonlu Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi

Tek vagonlu LB film teknesi Şekil 4.3.1.1’de gösterilmektedir. Bilgisayar kontrollü olan LB film teknesinin iç kısmı ve bariyerler hidrofobik malzeme olan teflondan [(PTFE)(polytetrafluoroethylene)] yapılmıştır. Şekil 4.3.1.1’de gösterilen çukur bölgenin sıvı derinliği moleküllerin yüzdüğü sıvı derinliğinden daha büyüktür. Bu durum sayesinde üzerine film kaplanacak yüzeylere molekül transferi gerçekleştirilmiş oluyor. Transfer işlemi ise Şekil 4.3.1.1.’de gösterilen hareketli

katı yüzey tutucusunun aşağı-yukarı hareket ettirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Son olarak sistemin önemli bir parçası olan basınç sensörüdür. Şekil 4.3.1.1'den de görüldüğü gibi bir ucu su ile temas halinde olan basınç sensörü yüzey basıncı ölçülmesinde kullanılır.

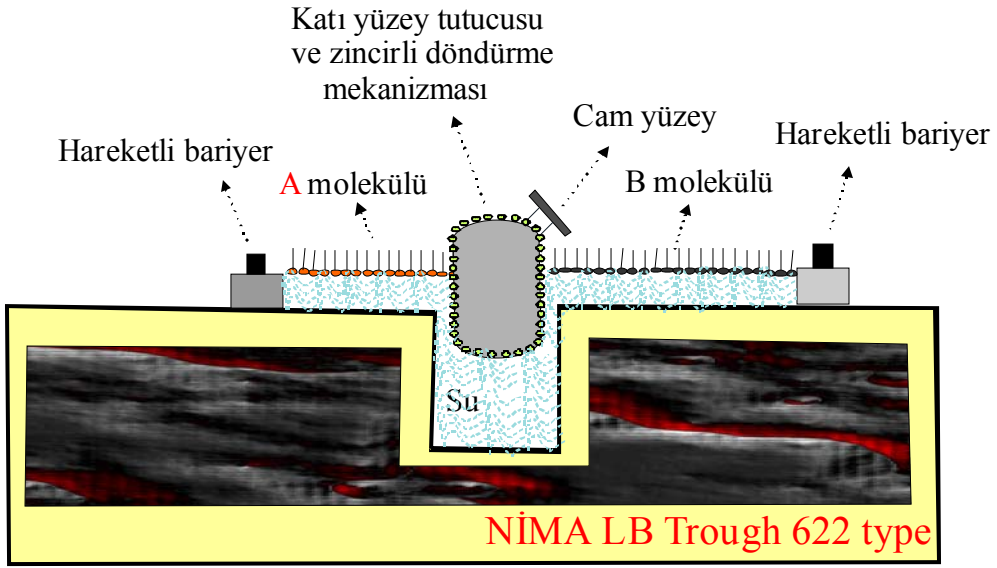


Şekil 4.3.1.1: Tek vagonlu LB ince film teknesi

4.3.2 Çift Vagonlu Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi

Tek vagonlu tekneler ile genellikle cam yüzey üzerine tek tip molekül kaplanmasında kullanılır. İki veya daha fazla tipteki moleküller kaplamak tek vagonlu LB film teknesiyle çok zaman almaktadır. Bunun için su üzerine ilk önce A molekülünün koyulması, cam yüzey üzerine kaplanması sonra bu molekülün su yüzeyinden temizlenmesi ve B molekülünün su yüzeyine koyularak cam yüzey üzerine kaplanması ve bu işlemin defalarca yapılması gerekir. Bu şekilde film kaplama çok zaman aldığından bunun yerine çift vagonlu tekneler geliştirilmiştir. Bu teknenin birinci vagonuna A molekülü, ikinci vagonuna B molekülü koyulur ve cam yüzey üzerine ABABABAB veya bunun türevleri şeklinde kaplama yapılabilir.

Şekil 4.3.2.1’de çift vagonlu LB teknesi gösterilmektedir. Bu tip bir teknede genellikle birbirinden bağımsız olarak hareket edebilen iki bariyer, her vagona bir basınç sensörü vardır. Şekil 4.3.2.1’den görüldüğü gibi sabit bir bariyer ve 360° dönebilen zincirli mekanizma ve bir katı yüzey tutucusu vardır. Cam yüzey tutucusunun 360° dönebilmesi için bir çukur vardır. Bu sayede cam yüzey her iki vagona da girip çıkabilmektedir.



Şekil 4.3.2.1: Çift vagonlu LB ince film teknesi

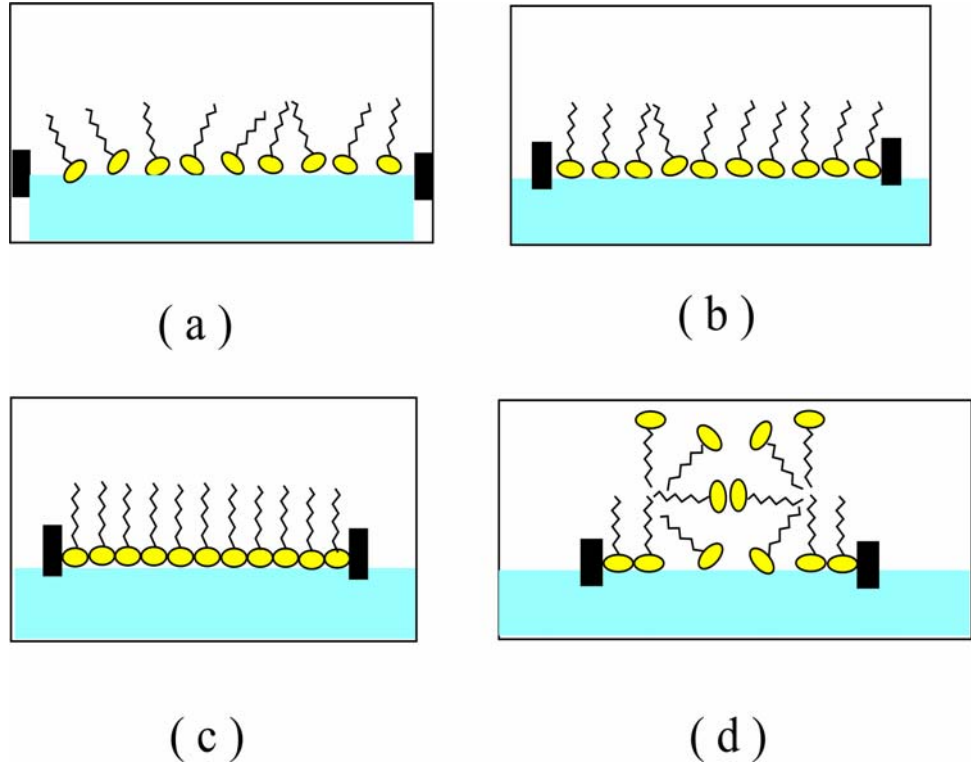
4.4 Organik Maddelerin Su Yüzeyindeki Davranışları (Langmuir Özellikleri)

Moleküllerin su yüzeyi üzerindeki davranışlarının aydınlatılması onlardan düzenli yapıya sahip yüksek kalitede LB ince film üretimi için gerekli ilk koşuldur. Su yüzeyi üzerindeki moleküllere ait yüzey basınç-alan grafiğine izoterm grafiği adı verilir. İzoterm grafiği yardımıyla moleküllerin su yüzeyi üzerindeki davranışlarının incelenmesine de moleküllerin Langmuir özellikleri denir. İzoterm grafiğinden yararlanarak su yüzeyindeki moleküllerin katı bir yüzeye transferi için en uygun yüzey basınç değeri elde edilir.

4.4.1 Yüzey Basınç / Alan (İzoterm) Grafiği

LB film maddesi uygun bir organik çözücü içerisinde çözüldükten sonra mikrolitrelik bir enjektör yardımıyla temiz su yüzeyi üzerine yayılır. Çözücünün buharlaşması için 15 dakika beklenmelidir. Bariyerlerin yavaş yavaş kapatılmasıyla su yüzey alanı azalarak moleküller birbirlerine yaklaşır.

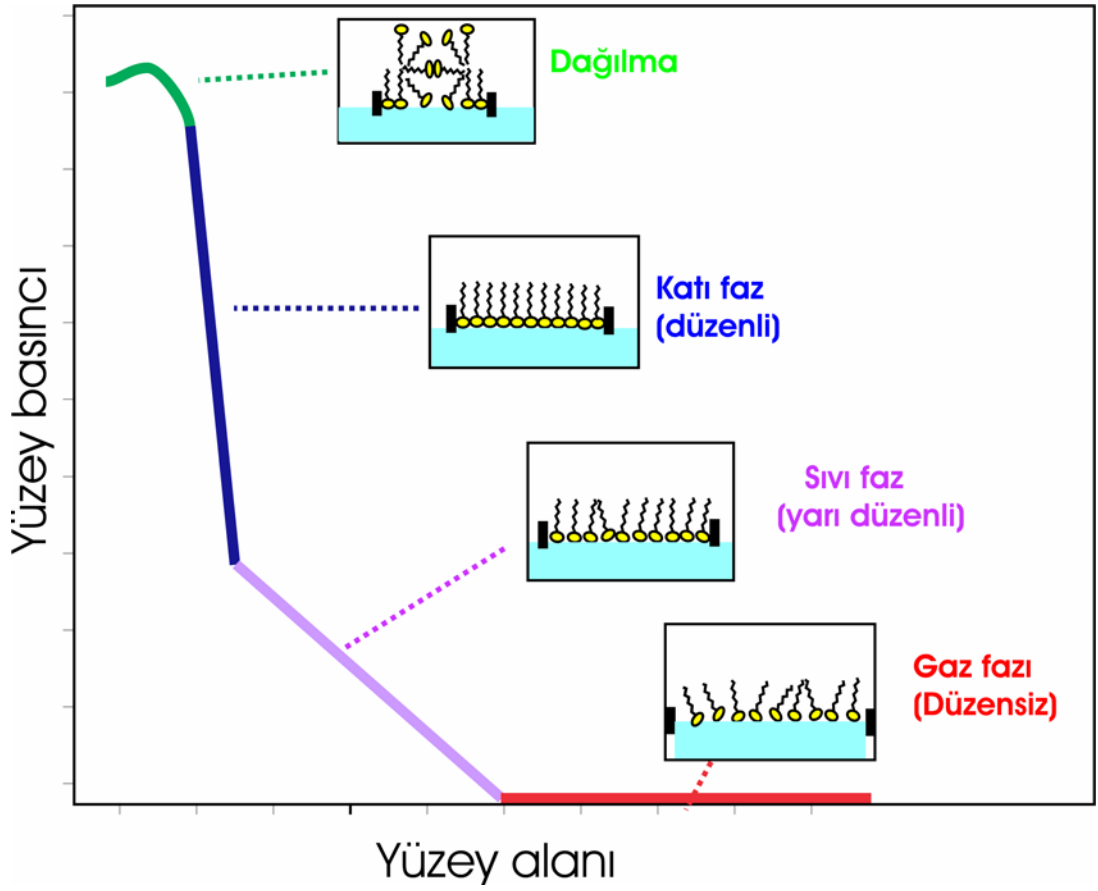
Bariyerler tamamen açık iken moleküller arasındaki etkileşimler çok azdır. Moleküller arası etkileşimin hemen hemen yok denecek kadar az olduğu bu durum gaz (düzensiz) fazı olarak bilinir ve Şekil 4.4.1.1 a'da gösterilmiştir. Bariyerler kapatıldıkça su yüzeyindeki moleküller birbirine yaklaşır ve yüzey basıncının artmasına sebep olur. Şekil 4.4.1.1 b'de gösterildiği gibi moleküllerin birbirine yaklaştığı ve yüzey basıncının arttığı bu durum sıvı (yarı düzenli) faz olarak adlandırılır. Bariyerler daha da kapatılmaya devam edilirse moleküller arası etkileşimler hızlı bir şekilde artar. Yüzey basıncının hızlı bir şekilde artmasına karşın, yüzey alanının sabit kalması su yüzeyi üzerinde düzenli ince tabaka oluştuğunun göstergesidir. Şekil 4.4.1.1 c'de gösterilen bu durum katı (düzenli) faz olarak adlandırılır. LB film üretimi bu faz aralığında gerçekleştirilir. Eğer bariyerin kapatılmaya devam etmesi durumunda katı faz durumundaki oluşan düzenli yapı bozulur ve bu durum dağılma durumu olarak bilinir. Şekil 4.3.1.1 d'de gösterilen bu durumda düzenli LB filmi üretimi mümkün değildir.



Şekil 4.4.1.1: Moleküllerin su yüzeyindeki davranışları (a) gaz (düzensiz) fazı, (b) sıvı (yarı düzenli) faz, (c) katı (düzenli) faz, (d) dağılma

Sonuç olarak yüzey basınç / alan izoterm grafiği, LB ince film maddesinin su yüzeyindeki karakteristik özelliklerinin incelenmesi için kullanılır ve LB film üretimi için gerekli olan basınç değerinin bulunmasında kullanılır.

Şekil 4.4.1.2'de ideal bir izoterm grafiği ve bu grafik üzerinde faz geçişleri görülmektedir.



Şekil 4.4.1.2: İdeal bir izoterm grafiği ve faz geçişleri

İzoterm grafiği ve Denklem 4.4.1.1 yardımıyla molekül başına düşen alan hesaplanabilir.

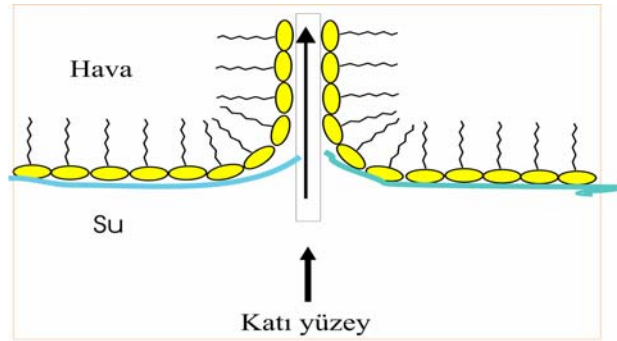
$$a = \frac{AM_w}{cN_A V} \quad (4.4.1.1)$$

Burada, a: molekül başına düşen alan, A: su yüzeyi alanındaki azalma, M_w : maddenin molekül ağırlığı, c: çözelti konsantrasyonu, N: Avagadro sayısı ve V: su yüzeyine serpilmiş çözeltinin hacmidir.

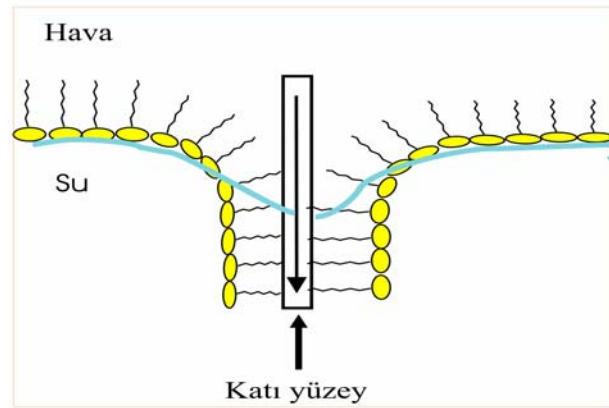
4.5 Langmuir-Blodgett İnce Film Üretimi

LB ince filmleri Bölüm 4.4.1’de bahsedilen izoterm grafiğinden belirlenen katı faz aralığındaki basınç değerinde üretilir. Daha sonra seçilen katı yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik olmasına bağlı olarak; katı yüzeyin Şekil 4.5.1’deki gibi aşağı veya yukarı hareketi sonucu LB ince film üretimi gerçekleştirilir. Seçilen katı yüzey Şekil 4.5.1 a’daki gibi hidrofilik ise LB ince film üretimi katı yüzeyin su-ince tabaka doğrultusunda hareket etmesi gerekir. Eğer seçilen katı yüzey Şekil 4.5.1 b’deki gibi hidrofobik ise bu sefer katı yüzeyin ince tabaka-su doğrultusunda hareket ettirilmesi gerekir.

Şekil 4.5.1’den de görüldüğü gibi katı yüzey hidrofilik ise transfer işleminde organik moleküllerin kafa grubu ile katı yüzey etkileşiyor, katı yüzey hidrofobik ise, organik molekülün kuyruk kısmı etkileşmektedir.



(a)

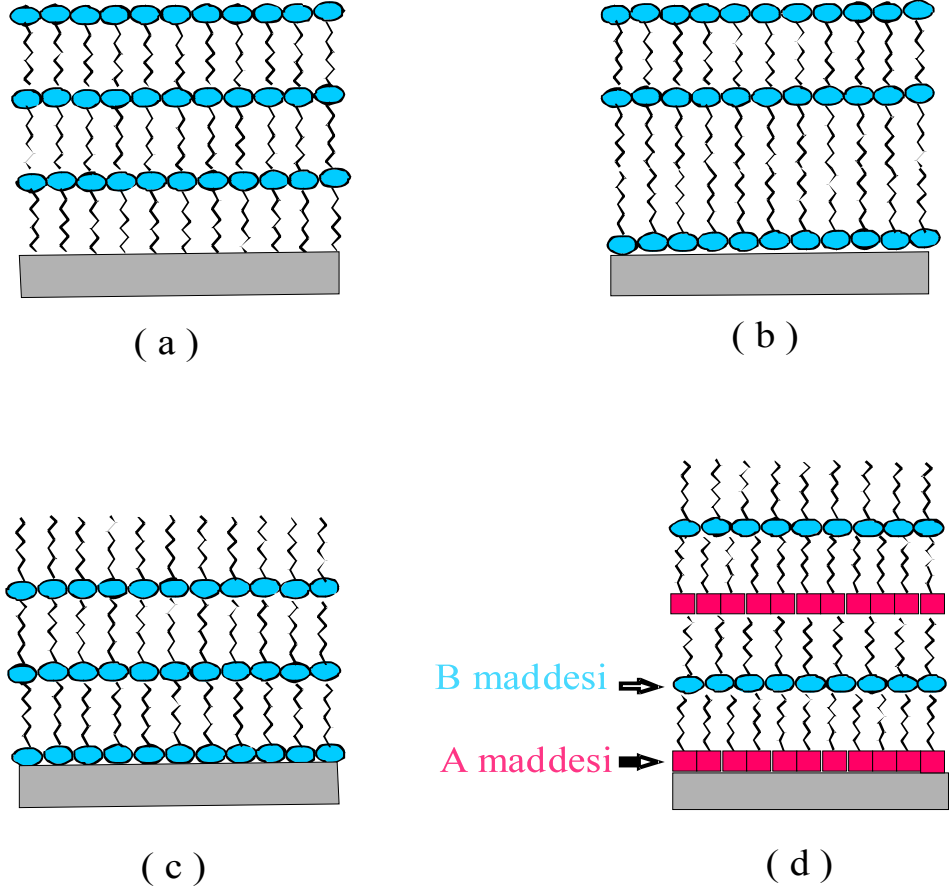


(b)

Şekil 4.5.1: LB ince film üretimi (a) hidrofilik katı yüzey hareketi, (b) hidrofobik katı yüzey hareketi

4.6 Langmuir-Blodgett İnce Film Çeşitleri

Bölüm 4.2’de detayları verildiği gibi LB film maddeleri hidrofilik ve hidrofobik grupları içerir. Bu grupların kendi aralarında ve katı yüzey ile etkileşimleri sonucunda LB filmler üretilir. Şekil 4.6.1’de gösterildiği gibi 4 farklı tipte LB film yapılabilir. Sırası ile X, Y, Z ve AL-tipi kaplamalardır. Bunlardan Y tipi simetrik yapıya sahip olup, diğerleri simetrik olmayan yapılarıdır. X, Y ve Z tiplerinde aynı madde kullanılırken, AL-tipinde iki farklı madde kullanılmaktadır. Şekil 4.6.1’de gösterildiği gibi, Y-tipi kaplamada moleküller kafa kafaya ve kuyruk kuyruğa bir dizilim gösterir.



Şekil 4.6.1: Çok katlı LB film tipleri (a) X-tipi (b) Y-tipi
(c) Z-tipi (d) AL-tipi

Y-tipi LB film en kolay üretilen çok katlı tabakalar olmasına rağmen, katı yüzeyi sadece sıvıya daldırarak veya sadece sıvıdan çekilerek yapılan transfer ile elde edilir. Diğer LB filmlerde de benzer işlem yapılır. X ve Z-tiplerinde madde suya girerken veya çıkarken ince tabaka kaplanır. Bu transfer esnasında ince tabakanın yüzeye transfer olup olmadığı ve ne kadarının transfer olduğu, transfer oranı olarak bilinen bir değer ile takip edilir. Transfer oranı, Denklem 4.6.1’de tanımlanmıştır.

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \quad (4.6.1)$$

Bu eşitlikte, transfer oranı (τ), film üretimi esnasında hareketli bariyerin sınırladığı alandaki azalmanın (A_L), transfer edilen katı yüzeyin alanına (A_S) oranı ile tanımlanır. τ değerinin 1 olması transfer edilen ince tabakanın mükemmel olduğunun, 0 olması ise transferin gerçekleşmediğinin göstergesidir. 0.90 ile 1.0 arasındaki transfer oranları dışındaki oranlar filmlerin homojenliğinin iyi olmadığını ifade eder.

4.7 Deney Ortamında Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

LB film üretimi esnasında LB film teknesi çevresinde alınabilecek özel önlemler üretilen LB filmin kalitesini arttırıcı yöndedir. LB film teknesinde su üzerinde yüzen düzgün bir şekilde sıralanmış tek tabaka moleküllerinin yönelimini ve yapısını etkileyecek etkenlerin başında sıcaklık, titreşim ve ortamdaki tozlardır.

Tekneler genellikle sabit durmaları için yeterince ağır ve sağlam destekler üzerine yerleştirilirler. Eğer tekne sağlam destekler üzerine yerleştirilmediği takdirde tekneye herhangi bir temas sonucunda oluşabilecek titreşim, su üzerindeki ince tabakayı olumsuz yönde etkiler. Titreşimler transfer işlemi sırasında oluşursa su yüzeyinde düzenli bir molekül yapısının oluşması olumsuz yönde etkilenir. LB ince film üretimini olumsuz yönde etkileyebilecek etkenlerden bir tanesi de kirliliktir. Temizliğin ince film üretiminde önemli rol oynadığı daha önce

belirtildi. Tozlardan tamamen önlemek imkansız ama tekneyi kapalı bir bölüm içerisine koymak ya da temiz oda içerisinde çalışmak daha verimlidir. Ayrıca tekneyi kullanan kişinin önlük, eldiven, ve maske kullanması, kullanıcıdan kaynaklanan kirlilikleri en aza indirmiş olur.

4.8 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniğinin Avantajları

Bir çok organik malzemeyi büyük kütleler halinde incelemek zordur ve basit kristal yapılar da son derece kırılabilir. Bu nedenle bu tip malzemelere yüksek kalitede ince tabakalı şekiller verilebilmesi aşırı zorluklar içerir. Ancak organik malzemeler nano yapıların üretimi için bir çok avantaj sağlar. Organik malzemeler için, LB ince film tekniği moleküler düzeydeki kontrolün bir çok yönden en etkili ve verimli olduğu bir tekniktir.

Her ince film kaplama tekniğinin birbirine göre olumlu ve olumsuz yönleri vardır. Organik bileşiklerin bazıları belli işlemler için gereklidir; örneğin LB ince film tekniği suda çözünmeyen özel sentezlenmiş amfifilik moleküllere ihtiyaç duyar. Aynı zamanda dikkat edilmesi gereken önemli parametreler arasında kaplanan filmin düzenli yapısı ve kirlenme seviyeleri yer almaktadır. Kaplamanın düzenli olup olmadığının bilinmesi, tüm ince film tekniklerinde önemlidir. Katı yüzey üzerindeki moleküller ince filmde dizilişlerine göre aynı veya farklı olabilir. LB ince film kaplama tekniğinin olumlu yanlarını şu şekilde özetleyebiliriz [26].

- a. LB ince filmler diğer filmlere göre çok daha ince tabakalar şeklinde üretilir ve üretilen LB ince filmlerin tabaka sayısı kesin olarak kontrol edilebilir.
- b. LB filmlerde çok katlı ince tabaka oluşturulabilmek mümkündür.
- c. Simetrik ve simetrik olmayan yapıda üretimleri mümkündür.
- d. LB filmler, kaplandığı yüzeye homojen olarak yayılırlar.
- e. LB filmlerinin üretim maliyeti çok düşüktür.
- f. LB filmler için gerekli olan organik moleküllerin sentezlenmesi kolay ve basittir.

- g. LB filmlerde farklı iki molekül kullanılarak üst üste farklı katmanlar oluşturulabilir.

4.9 LB İnce Filmlerin Kullanım Alanları

LB ince film tekniğinin bir önceki bölümde bahsedilen avantajlarından dolayı, son yıllarda hem bilimsel araştırmalarda hem de teknolojiye LB filmleri yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. LB ince filmlerinin uygulama alanlarına ait bazı örnekler aşağıdaki gibi verilmiştir.

1. Pyroelektrik özellik gösteren LB filmler, simetrik olmayan yapıya sahip film tabakalarından oluşturulmuştur. Özellikle askeri, sanayi ve uzay araştırmalarında sıcaklık değişimine duyarlı sensörler olarak, yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları, termal kameralar, gece görüntüleme cihazları, hırsız ve yangın alarmları gibi güvenlik sistemleri şeklinde sıralanabilir. Bu tür sensörler LB film tekniği yardımı ile daha hassas ve daha düşük maliyet ile üretilebilir [26-28].
2. Çevre kirliliği ülkemizde ve dünyada önemli bir problem haline gelmiştir. Bunun önlenmesi ve kontrol altına alınması oldukça önemlidir. Çevre kirliliğinin ölçülmesi ve önlenmesinde kullanılacak gaz sensörleri LB ince film tekniği yardımı ile üretilebilir [12, 25, 29, 30, 31, 32, 33].
3. Telekomünikasyon endüstrisinde, yüksek bant aralıklı optik anahtar ve optik bilgi depolama sistemleri olarak kullanılabilir. Ayrıca çeşitli ışık filtrelerinin üretimi gerçekleştirilebilir [30].
4. Ayrıca LB ince film tekniği ile üretilen filmler piezoelektrik, ferroelektrik ve süperiletkenlik çalışmalarında da kullanılabilir [34, 35].

5. KULLANILAN TEKNİKLER

5.1 Ultraviyole (Mor Ötesi) Görünür Spektroskopisi

5.1.1 Giriş

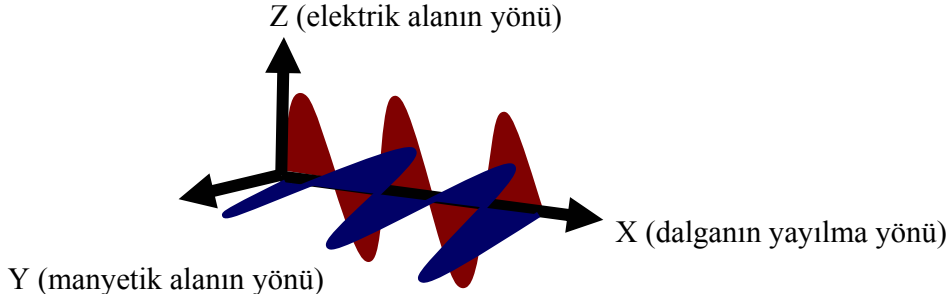
Spektroskopik yöntem, atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve analiz edilmesidir. Atom, molekül veya iyonun elektronik ışımaya ile kendine özgü bir ilişkisi vardır ve bunların dönme, titreşim ve elektronik enerji düzeylerindeki değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturmaktadır [36]. Elektronların bir enerji düzeyinden daha üst bir düzeye geçmesi ile oluşan spektrumlara soğurma (absorbsiyon) spektrumları, bir üst enerji düzeyinden daha düşük enerji düzeyine geçişte ise yayımlanma (emisyon) spektrumları denir.

Elektromanyetik spektrumda X-ışınları ile görünür bölge arasında bulunan mor ötesi ışınması, dalga boyu 10-400 nm olan ışımadır. Görünür bölge ise 400-700 nm bölgesi olarak bilinir [37]. Uzak mor ötesi bölgesinde havadaki su, oksijen, azot ve karbon dioksit de soğurma yaptığından uzak mor ötesi ışınmasının kullanıldığı spektroskopik analizleri vakumda yapmak gerekir; ve uzak mor ötesine vakum bölgesi de denir. UV-görünür spektrofotometreleri 200-1000 nm arasında çalışır. Diğer taraftan 300 nm'nin altında cam da soğurucu olduğundan spektroskopik analiz için kuvarz hücre veya cam kullanılır.

5.1.2 Elektromanyetik Spektrum

1864'te İngiliz fizikçi James Clerk Maxwell, ivmeli elektrik yüklerinin uzayda sonsuza kadar yayılan birbirine bağlantılı elektrik ve manyetik

değişikler oluşturduğunu ileri sürdü. Eğer yükler periyodik olarak salınıyorsa, Şekil 5.1.2.1’de gösterildiği gibi, elektrik ve manyetik bileşenleri birbirlerine ve hareket doğrultusuna dik olan dalgalardır [38].



Şekil 5.1.2.1: Elektromanyetik dalga

Atom veya moleküllerin kuantumlanmış enerji düzeylerini belirlerken; deneysel olarak frekans ölçümü baz alınır. Çünkü olası geçişlere karşı gelen iki düzey arasındaki enerji farkı, incelenmekte olan atom ya da molekül tarafından soğurulan ya da salınan ışımının frekansı ile orantılıdır.

5.1.3 Beer-Lambert Yasası

Maddenin ışığı soğurma derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi saptamak için, soğurma ile derişim arasındaki ilişki bilinmelidir. Tek dalgaboylu ışımaya ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından soğrulduğunda şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Moleküllerin seçilen dalgaboyundaki ışımayı soğurması sonucu ortaya çıkan azalma Beer-Lambert eşitlikleri ile verilir [39].

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon b c \quad (5.1.3.1)$$

veya

$$\log \frac{I}{I_0} = A \quad (5.1.3.2)$$

- I_0 : Örnek kabına giren ışık şiddeti,
 I : Örnek kabını terkiden ışık şiddeti
 ϵ : Molar soğurma katsayısı (L / mol.cm)
 b : Örnek kabının kalınlığı (cm)
 c : Derişim (mol / L),
 A : Soğurma miktarı

5.1.3.1 Beer-Lambert Yasasının Toplanabilirliği

Bir çözeltinin verilen dalga boyundaki toplam soğurması, çözeltilde var olan bileşenlerin tek tek bileşenleri toplamına eşittir.

$$A_{\text{toplaml}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n \quad (5.1.3.1.1)$$

$$= \epsilon_1 b c_1 + \epsilon_2 b c_2 + \dots \quad (5.1.3.1.2)$$

A_{toplaml} : Çözeltinin verilen dalga boyundaki toplam soğurması

A_1 : Soğurma yapan birinci bileşenin soğurması

A_2 : Soğurma yapan ikinci bileşenin soğurması

A_n : Soğurma yapan üçüncü bileşenin soğurması

ϵ_1 : Soğurma yapan birinci bileşenin molar soğurma katsayısı

ϵ_2 : Soğurma yapan ikinci bileşenin molar soğurma katsayısı

c_1 : Soğurma yapan birinci bileşenin derişimi

c_2 : Soğurma yapan ikinci bileşenin derişimi

Beer-Lambert yasaının toplanabilirlik özelliğinden yararlanarak ışığı soğuran çözeltili bileşenlerinin birbirinin yanında analizi yapılabilir [38].

5.1.3.2 Soğurma ve geçirgenlik

Örnek kabını terkeden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik (T) denir. [39]

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5.1.3.2.1)$$

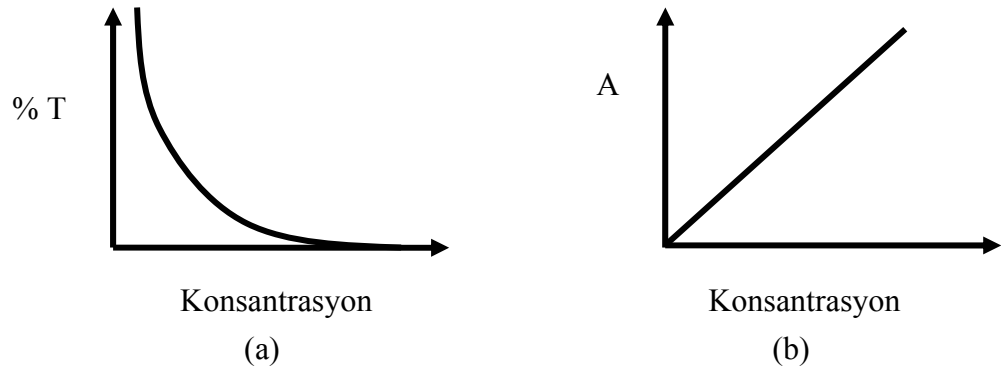
$$T = 10^{-\epsilon b c} \quad (5.1.3.2.2)$$

Soğurma ile geçirgenlik arasında,

$$A = -\log T \quad (5.1.3.2.3)$$

ilişkisi vardır. % T ile verilen ifade, yüzde geçirgenlik adını alır [39].

Herhangi bir çözeltideki konsantrasyonun % T ve A'ya bağlı olarak değişimi Şekil 5.1.3.2.1'de verilmiştir.



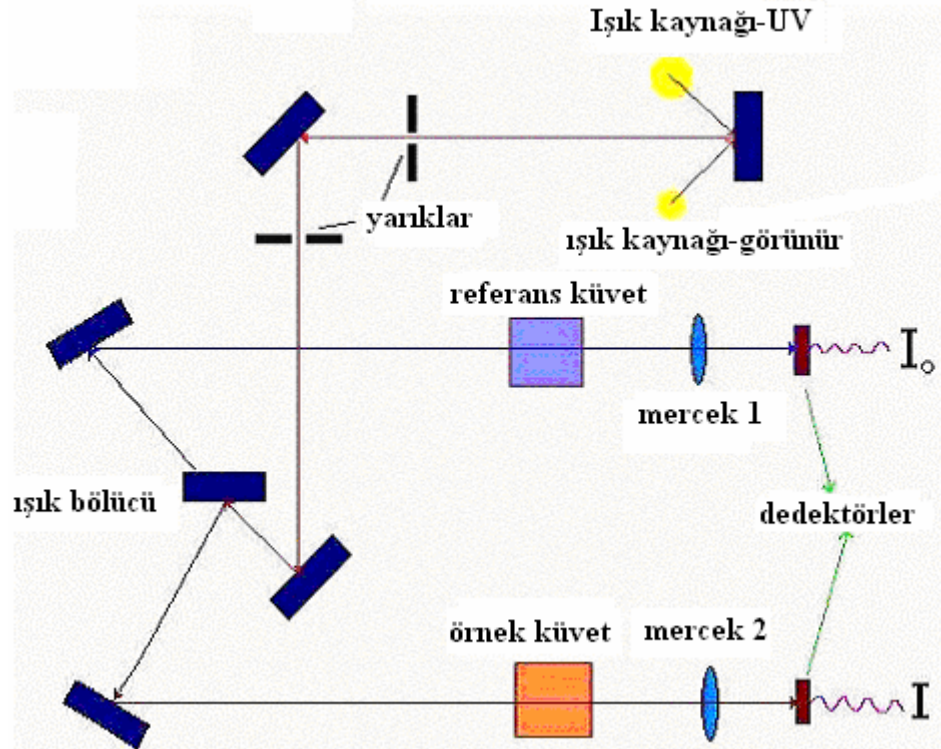
Şekil 5.1.3.2.1: UV-görünürde konsantrasyon değişimi (a) % geçirgenlik (b) soğurma

Beer-Lambert eşitliğinin geçerli olabilmesi için uygulanan ışığın tek dalga boylu değerinde olması, soğurmanın incelenecek olan örneğin her yerinde eşit olması, ayrıca birden fazla bileşenin ışığı soğurması halinde, her bir bileşenin, diğerlerinin soğurmasını etkilememesi gerekir. Bu koşullar sağlanırsa

Şekil 5.1.3.2.1 a'daki gibi soğurma (A) ile konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişki gözlenir.

5.1.4 UV-Görünür Spektrofotometresi

Genellikle UV-spektrofotometreler görünür bölge ile birleşik haldedir ve UV-görünür olarak adlandırılırlar. Bu tür spektrofotometreler dalga boyları 100 nm ile 800 nm arasında değişen ışınlarla tarama yapar. UV ve görünür bölge ışık kaynakları aynı sistem içinde kullanılır. Uygun bir yazılımla 100–400 nm arasında UV, 400–800 nm arasında görünür bölge ışık kaynağı kullanılır. Ayrıca UV-görünür spektrofotometrelerde 10^{-2} ile 10^{-5} molar derişimleri arasında ölçüm yapılmaktadır. Şekil 5.1.4.1'de UV-spektrofotometresinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 5.1.4.1: UV-görünür spektrofotometresinin çalışma prensibi

Bu sistemde ışık kaynağından çıkan ışık demeti önce yarıktan geçerek ışık bölücüyü kadar gelir. Burada ışık demeti uygun optik sistem yardımıyla

referans ve örnek küvetine ayrı sinyaller gönderilir. Küvetlerden çıkan ışık dedektörlere gelir ve burada bu ışık şiddetleri ölçülür ve kaydedilir. Daha sonra elde edilen veriler, soğurganlığa karşı dalga boyu grafiğine aktarılır [40].

5.1.5 Uygulama Alanları

5.1.5.1 Yapı Analizi

UV-görünür spektroskopisi, özellikle yapı analizinde yararlanılan önemli yöntemlerden bir tanesidir [41-43]. Bir maddenin varlığını ve yokluğunu anlamak için diğer yöntemlere yardımcı olmaktadır [44]. Alınan bir spektrumda, beklenen yerde soğurma bandı yoksa bu durum maddenin bulunmadığını gösterir.

5.1.5.2 Kantitatif Analiz

UV-görünür spektroskopisinden yararlanılan bir başka alanda kantitatif analizlerdir [45, 46] ve bu yöntem bu türdeki analizler için basit ve ucuz bir yöntemdir. Elde edilen soğurma değerleri ve Beer-Lambert yasası kullanılarak ilaç ve gıda endüstrisinde kalite ve saflık kontrolü yapılmaktadır [39, 45].

5.1.5.3 LB Film Karakterizasyonu ve Sensör Ölçümleri

UV-görünür spektroskopisi son yıllarda LB film araştırmalarında sıkça kullanılan yöntemler arasındadır. Genellikle LB filmlerin karakterizasyonu ve sensör ölçümleri için kullanılan bu yöntem, LB filmleri ile üretilen gaz sensörlerinin optik özelliklerinin incelenmesinde önemli tekniklerden birisi haline gelmiştir [47, 48]. UV-görünür spektroskopisi yardımıyla LB filmlerinin üretilebilirliği ve homojenliği hakkında da bilgi sağlanabilir [49, 50].

5.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu

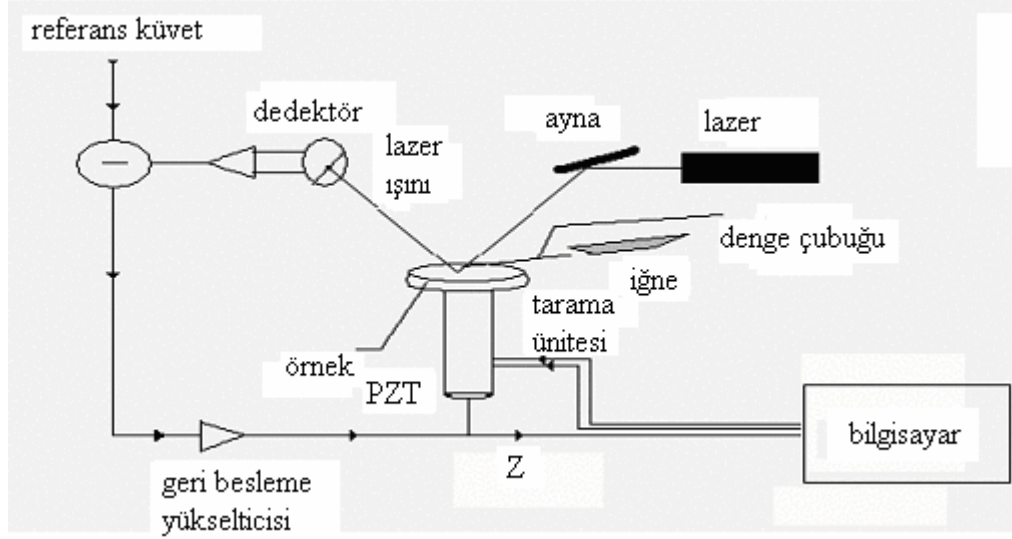
5.2.1 Giriş

Günümüzde nanobilim ve nanoteknoloji, dünya ülkelerinin sivil-askeri bilim ve teknoloji stratejelerini belirler hale gelmiştir. Nano-ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten tamamen farklı olup nano-ölçeğe yaklaştıkça birçok özel ve yararlı olay ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Örneğin, enerji artık sürekli olarak değil ancak kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer olarak; optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil kuantum olarak tanımlanmaktadır. Şimdi maddeyi nanometre seviyesinde işleyerek ve ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, yeni teknolojik nano-ölçekte aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmuştur. Bütün bu gelişmeler, 19. yüzyılda dünyayı yeniden şekillendiren sanayi devrimine eşdeğer bir bilimsel ve teknolojik devrim başlatmıştır. Örneğin, Tarama Tünelleme Mikroskobu (STM) ile Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanarak yüzey üzerinde atomları iterek birbirlerinden ayırmak, istenilen şekilde dizmek ve onların yüzey özelliklerini incelemek mümkündür [51].

AFM üzerindeki ilk çalışmalar, 1986 yılında Binnig, Gerber ve Quate tarafından başlatılmıştır [52]. Bu bilim adamları, STM başarısından sonra atomlar arası kuvvetlere duyarlı olabilecek bir sistemin gerçekleştirilebileceğini gördüler. Mikroskoplarda nesnelere görüntülemek için kullanılan ışıktan (optik mikroskopta ışık, elektron mikroskopta elektronlar) farklı olarak, örnek yüzeyi tarayan ve uzaysal bilgi toplayan esnek bir kolla monte edilmiş çok ince bir iğne kullanılır. İğne ve yüzey atomları arasında atomik boyutta bir uzaklık bulunmaktadır ve iğne yüzey üzerinde hareket ettikçe atomlar arası potansiyeller yüzünden denge çubuğu aşağı ve yukarı doğru hareket eder. Böylelikle atomlararası potansiyel kuvvetlerin denge çubuğu tarafından ölçülmesi ile yüzey topografisi angstrom seviyesinden yüz mikrona kadar ölçülebilmektedir. Bazı durumlarda AFM tek bir molekülün hatta tek bir atomun iki veya üç boyutlu görüntüsünü alabilir [52].

5.2.2 Atomik Kuvvet Mikroskobunun Çalışma Prensibi

Atomik kuvvet mikroskobunun şematik diyagramı ve Cantilever (Denge çubuğu) iğnesi Şekil 5.2.2.1’de gösterilmiştir.



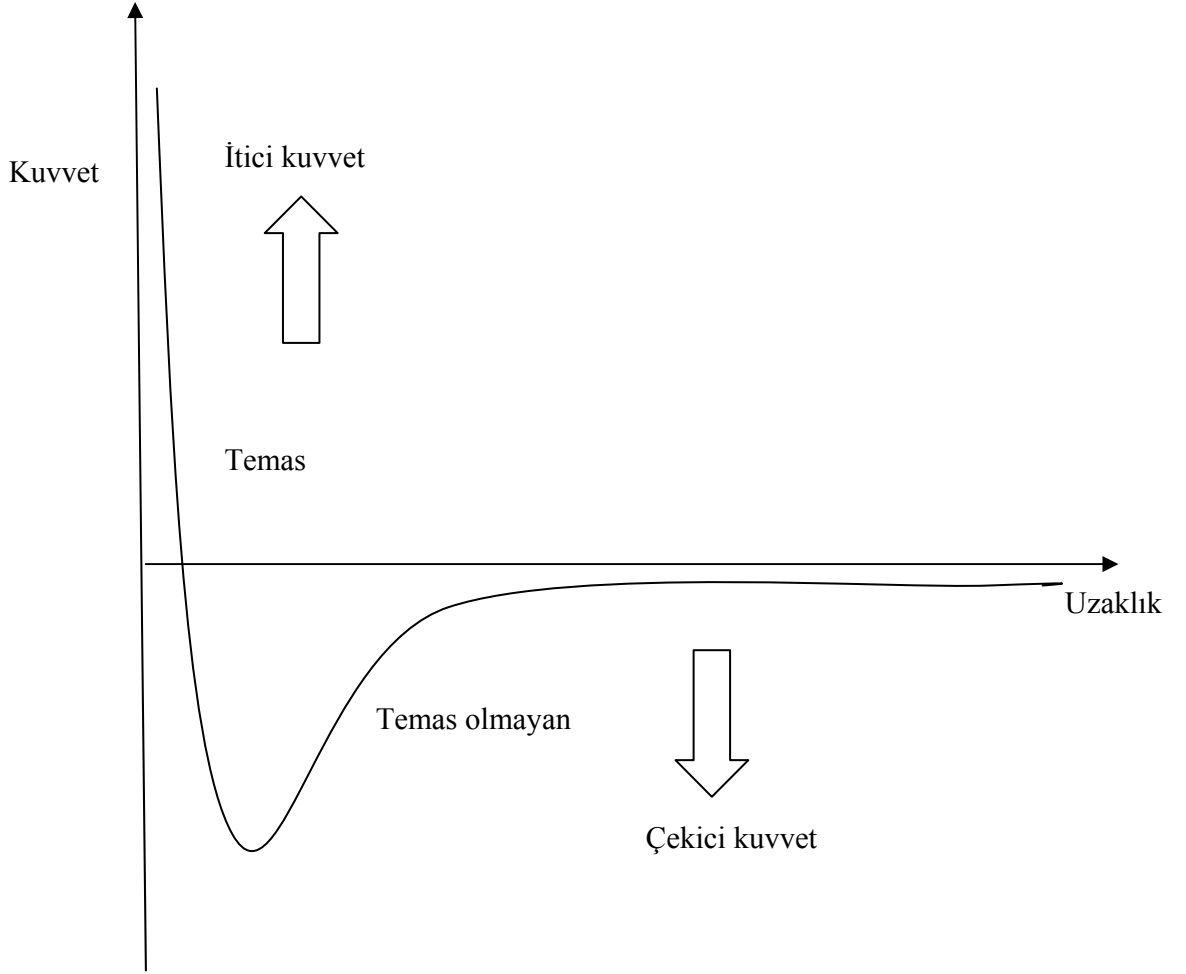
Şekil 5.2.2.1: Atomik Kuvvet Mikroskobu şematik diyagramı

Örnek ve iğne arasındaki moleküler kuvvetler denge çubuğunun hareketi için kullanılacak bir dedektör ve lazer yardımıyla ölçülür. Geri besleme devresi örneği bir piezoelektrik tüp ile yukarı ve aşağıya hareket ettirir. Denge çubuğu küçük değişimler için Hooke Yasası'na uyduğu için, iğne ile örnek arasındaki kuvvet hesaplanabilir. Üç boyutlu görüntü denge çubuğunun hareketi x, y, ve z doğrultusunda kaydedilerek elde edilir. İğnenin veya örneğin hareketi piezoelektrik özellik gösteren seramikten yapılan tarama ünitesi tarafından incelenir.

AFM kullanarak görüntü elde etmenin birkaç metodu vardır. Bu metotlar iğne ile örnek arasındaki etkileşimin özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Etkileşimler üç ana sınıfta toplanmış ve temas, temas olmayan ve titreşim modları olarak isimlendirilmiştir.

5.2.3 Kuvvet Eğrisi

Temas, temas olmayan ve titreşim metodlarını anlayabilmek için önce kuvvet eğrisini incelemek gerekir.



Şekil 5.2.3.1: Denge çubuğu iğnesinin konumuna bağlı olarak değişen kuvvet-uzaklık grafiği

1- İğne ve örneğe ait olan atomlar arasında büyük bir mesafe varken, eğer denge çubuğuna etki eden uzun erişimli çekici veya itici bir kuvvet varsa yüzeye etkileşmeden önce aşağıya veya yukarıya doğru hareket edecektir.

2- İğne yüzeye yaklaştıkça örnekten yeterince büyük bir çekici kuvvet etki ederse yüzeye temas edebilir. Bu etkileşme atomların çok fazla yaklaştığı, öyle

ki elektron bulutlarının birbirini itmeye başladıkları ana kadar artarak devam eder. Kuvvet atomlararası uzaklık birkaç angstroma düştüğünde sıfır olur.

3- İğne yüzeye değdiğinde denge çubuğunun sapması artacaktır. Denge çubuğu belli bir kuvvet değerine kadar geldikten sonra bu olay tersinir olacaktır. Elektrostatik etkileşme atomlararası uzaklık azaldıkça çekici kuvveti azaltır.

4- Toplam Van der Waals kuvveti pozitif olduğunda atomlar temas halindedirler. Denge çubuğu iğneyi örneğe doğru ittiğinde denge çubuğu iğne atomlarını örnek atomlarına doğru hareket ettirmek yerine sapma yapar.

5- AFM kuvvet eğrisinin elde edilmesi denge çubuğunun hangi kuvvet değerlerinde iğne ve örnek arasındaki etkileşmenin nasıl olduğunu belirlemesi açısından önemlidir.

5.2.4 Atomik Kuvvet Mikroskopunda Ölçülebilecek Özellikler

a. **Yüzey topografisi:** En çok ölçülen özellik yüzey topografisidir. Bu özellik en genel olarak yüzeyin görünümü hakkında bilgi verir. Ayrıca üç boyutlu görüntü yardımıyla yüzeydeki moleküler yapılar arasındaki ilişkiler, sertlik ve yansıma gibi özellikler hakkında bilgi de sağlanabilir [53].

LB ince film tekniği üretilen LB filmlerin cam yüzey üzerine transfer olup olmadıkları AFM ile incelenmekte olup, ince film üretimi gerçekleşmiş ise filmin homojenliği hakkında da bilgi vermektedir [15, 54].

b. **Yüzey morfolojisi:** AFM ile ölçülebilen diğer bir özellik ise yüzey morfolojisidir. Bu ölçüm ile de maddeyi oluşturan parçaların büyüklükleri, şekli ve bu parçaların birbirleriyle olan etkileşimleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bunların yanında yüzey etkileşimleri, elektriksel yük, manyetiklik, hidrofilik özellikler, aşınma ve korozyon gibi bilgiler de

edinilebilir. AFM incelenen örneği oluşturan molekül ve elementlerin bileşimi, bunların relatif miktarları, maddenin erime noktası ve sertliği gibi özellikleri hakkında bilgi edinmek için de kullanılır [55].

5.3 Kuartz Kristal Mikrobalans

5.3.1 Giriş

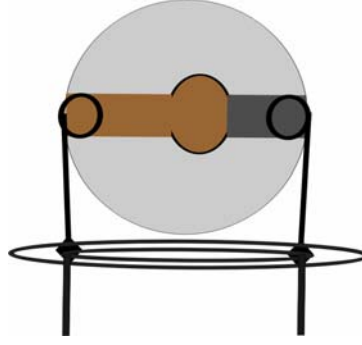
Bazı maddelere mekaniksel basınç uygulandığında yüzeylerinin elektriksel olarak kutuplanmasından dolayı yüzeyler arasında bir potansiyel farkı oluşması piezoelektrik olay olarak bilinir.

Piezoelektriklik ilk olarak 1880 yılında Pierre ve Jaques kardeşler tarafından keşfedilmiş ve bu malzemeler teknolojik sahada önemli bir uygulama alanı bulmuştur [56].

Piezoelektrik malzemeler, kuartz gibi doğal piezoelektrik etki gösteren kristaller ve kutuplanma sonrası piezoelektrik etki gösteren ferroelektrik malzemeler (lityum tantalat ve lityum nitrat) gibi, başlıca iki malzeme grubundan oluşur. Günümüzde kuartz en çok kullanılan doğal piezoelektrik kristaldir. Kuartzın çok fazla dayanıklı olması, endüstride tercih edilmesini sağlamıştır [57].

5.3.2 Kuartz Kristalin Yapısı

Kuartz kristal mikrobalans (QCM) elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye dönüştürmektedir [58]. Şekil 5.3.2.1'de tipik bir kuartz kristalin yapısı gösterilmiştir. QCM sisteminde metal elektrotlara alternatif (ac) bir gerilim uygulandığı zaman kuartzın piezoelektrik özelliği ve kristal yöneliminden dolayı metal elektrotlar arasındaki bölgede kuartzın kalınlığı boyunca makaslama dalgaları oluşur.

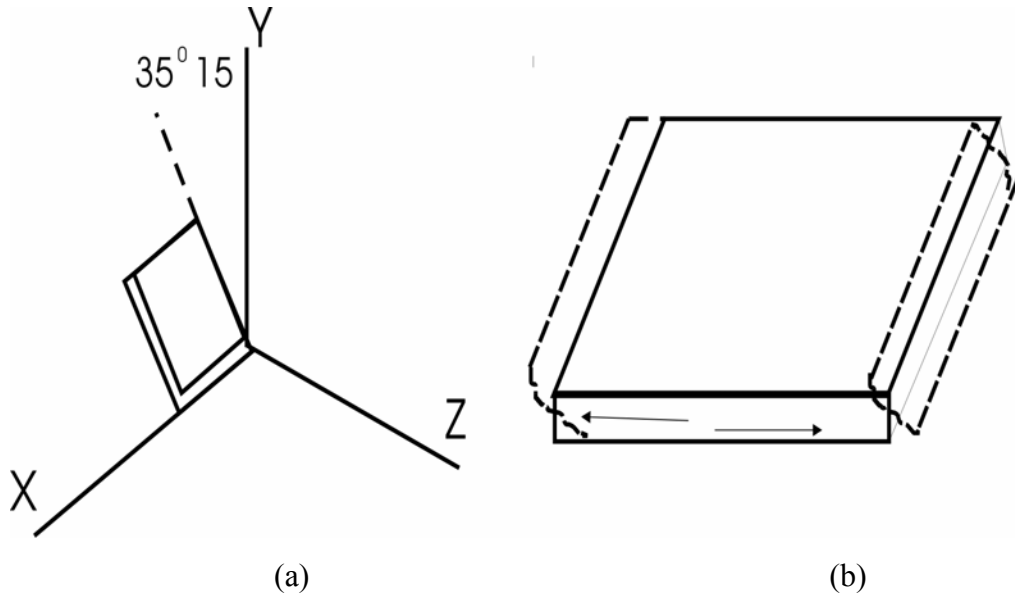


Şekil 5.3.2.1: Tipik bir kuartz kristalin yapısı

Kuartz kristal uygun bir elektronik devreye bağlandığında, kuartz kristal uygulanan gerilim kaynağının frekansında titreşimler yapacaktır. Titreşim hareketi yapan tüm mekanik sistemler gibi bir kuartz kristalde bir çok titreşim moduna veya duran dalga moduna sahip olabilir. Bir kuartz malzeme x, y, z eksenlerinin her birinde boyuna, yanıl ve burulma olmak üzere üç farklı tipte titreşim yapabilir.

Kuartz kristalin tek bir modda titreşmesi isteniyorsa, kuartz kristalin özel bir kristalografik doğrultuda kesilmesi gerekir. Eğer kuartz kristalin kütle değişimlerine hassas olması isteniyorsa, kütle değişimleri için en duyarlı olan kalınlık-makaslama modunda titreştirilmesi ve kristal eksenine göre özel bir doğrultuda kesilmiş olması gerekir. Bu kesimler döndürülmüş y-kesimler ailesi, AT ve BT kesimlerdir. Şekil 5.3.2.2 a'da AT-kesilmiş bir kuartz, Şekil 5.3.2.2 b' de ise kalınlık makaslama moda titreşen bir kuartz gösterilmektedir [58].

Ayrıca sensör uygulamaları için seçilecek titreşim modunun kuartzın kütleindeki değişimlere duyarlı olması gerektiğinden, sensör uygulamalarında kullanılacak kuartzın AT veya BT tipi kesilmiş kuartz olması gerekir.

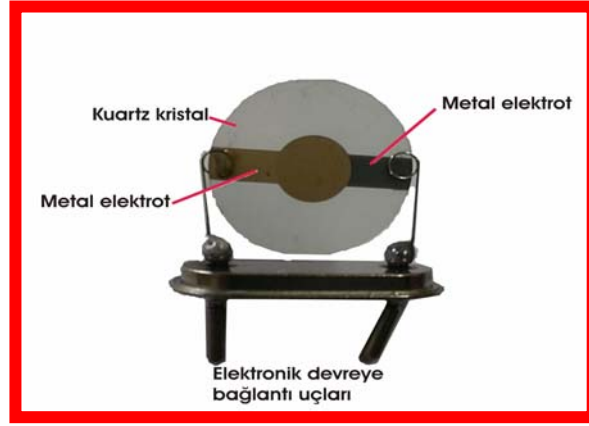


Şekil 5.3.2.2 a) AT-Kesilmiş kuartz kristal b) kalınlık makaslama modda titreşen kuartz kristal

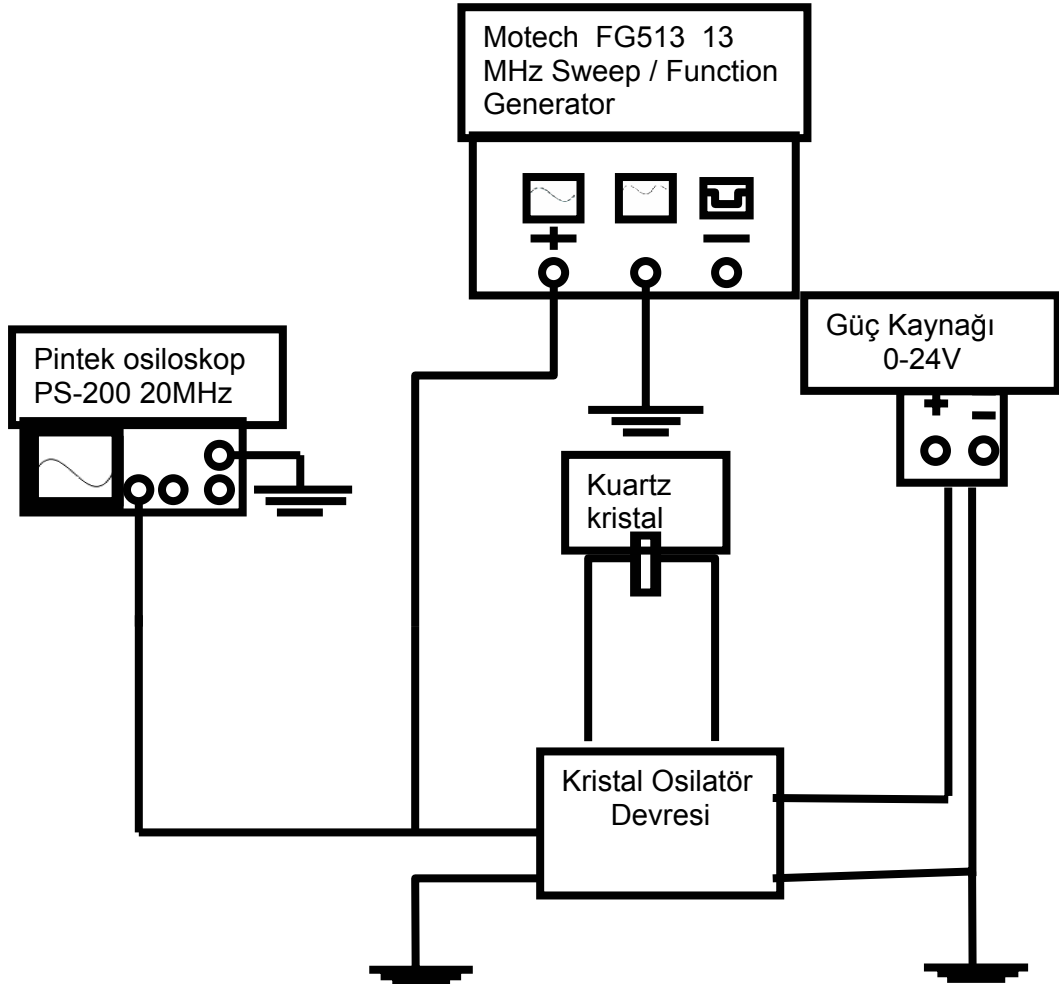
5.3.3 Kuartz Kristal Ölçüm Sistemi

QCM sistemi Şekil 5.3.3.1’de gösterildiği gibi, ince kesilmiş olan bir kuartz kristalin her iki yüzeyine de dairesel iki metal elektrot konulmasıyla oluşur.

Şekil 5.3.3.2’deki QCM sisteminde metal elektrotlar, uygun bir elektronik devreye bağlandığında kuartzın piezoelektrik özelliğinden dolayı belli bir frekans ile rezonans yapar [57]. Rezonans frekansı çok küçük kütle değişimlerine hassas olduğundan kuartz kristal üzerine tabaka kaplandıkça rezonans frekansında değişimler gözlenecektir. Kuartz kristal osilatörlerin geniş bir frekans aralığında kullanılması ve mükemmel frekans kararlılığı önemli avantajlarından iki tanesidir.



Şekil 5.3.3.1: Kvartz kristalin yapısı



Şekil 5.3.3.2: Kristal osilatör ölçüm sistemi deney düzeneği

5.3.4 Deneye Etki Eden Dış Faktörler

Kuartz kristal ile hassas ölçümler alabilmek için dış etkilerin göz ardı edilmemesi gerekir. Bu etkilerin başında su, nem ve sıcaklık gelmektedir. Bu etkiler alınan ölçümlerin duyarlılığını kaybetmesine dolayısıyla deneysel hatalara sebep olabilir.

Üzerine film kaplanmış olan kuartz kristale ait ölçümler alınmadan önce tamamen kuru olmalıdır. Ölçüme başlamadan önce kuartz kristal saf su ve organik sıvı ile temizlendiği için, kristalin kuruması için beklenmesi gerekmektedir. Çünkü kuartz su ve nem soğurabileceğinden deneysel hatalara, frekans değerinde beklenmeyen değişikliklere neden olabilir. Genellikle ölçüm almadan önce kuartz kristalin kuruması için 5-10 dakika beklenir. Böylece oluşabilecek deneysel hatalar önlenmiş olur.

Kuartz kristale ait ölçümler alınırken dikkat edilmesi gereken bir başka dış etkide sıcaklıktır. Kuartz kristalin rezonans frekansının sıcaklığa bağımlılığı çok küçüktür. Çünkü kristalin oda sıcaklığında sıcaklığa bağımlılığı ihmal edilebilecek derecede küçüktür.

5.3.5 Kuartz Kristal Mikrobalans Sistemi İle LB İnce Filmlerin İncelenmesi

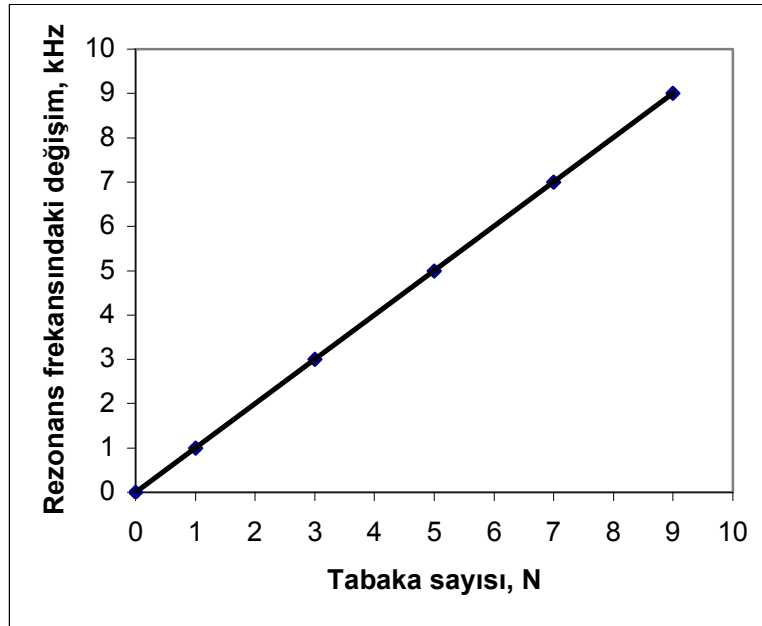
LB ince film tekniği ile üretilen filmlerin karakterizasyonu için AFM ve UV-görünür spektroskopisinin kullanıldığı daha önce belirtilmişti. QCM sistemi de LB ince film tekniği ile üretilen filmlerin karakterizasyonu için kullanılan tekniklerden biridir. Bu tekniğin tercih edilmesinin en önemli nedenlerinden biri, bu tekniğin çok küçük kütle değişimlerine hassas olmasıdır. Tekniğin bu özelliği, çok katlı LB filminin üretilebilirliği ve yapıların tabaka kontrolü için de kullanılmasına olanak sağlar.

Kuartz kristal uygun bir elektronik devreye bağlandığında belli bir frekansta rezonans yapar ve bu rezonans frekansı çok küçük kütle değişimlerine duyarlıdır. Bu sistemde kuartz kristal üzerine kaplanan filmin kalitesinin belirlenmesi için frekans değişimi ile kütle değişimi arasındaki ilişki incelenir. Bu ilişkiyi gösteren grafik Şekil 5.3.5.1’de verilmiştir. Birçok çalışmada tabaka sayısına bağlı frekans değişimi ölçülerek elde edilen grafikten ince film hakkında bilgi edinilmektedir [59-61].

Şekil 5.3.5.1’den de görüldüğü gibi tabaka sayısına bağlı frekans değişimini gösteren grafiğin lineer olarak elde edilmesi, her tabakada eşit kütle transfer edilerek düzenli bir yapı oluşturulduğunu göstermektedir.

Kaplanan kütle, Δm , ile frekans değişimi, Δf , arasındaki ilişkiyi veren bağıntı Denklem 5.3.5.1’deki gibi gösterilmiştir. Wong tarafından kalibre edilen eşitlik yardımıyla kaplanan kütle miktarı hesaplanabilir [57].

$$\Delta m = - [(1.15 \pm 0.01) \times \Delta f] \text{ ng} \quad (5.3.5.1)$$



Şekil 5.3.5.1: Rezonans frekansının tabaka sayısına bağlı değişimi

QCM sisteminin yüksek kütle duyarlılığı LB filmlerinden yapılabilecek gaz sensörleri hakkında bilgi edinilmesine yardımcı olur [16, 20, 60, 61]. Bu yöntem, kuartz kristal üzerine kaplanmış LB filminin zararlı gaz molekülleri ile etkileşmesi sonucu kuartzın frekansında meydana gelebilecek değişimlerin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Bu ölçümler sayesinde ince filmin hangi gaza karşı duyarlı olduğunu, tepki hızının ve geri dönüşümlülüğünün kontrolü için kullanılabilir [18, 19, 62]. Ayrıca üretilen LB ince filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesinde de QCM sistemi kullanılabilir [18, 63].

6. DENEYSEL BÖLÜM

6.1 Giriş

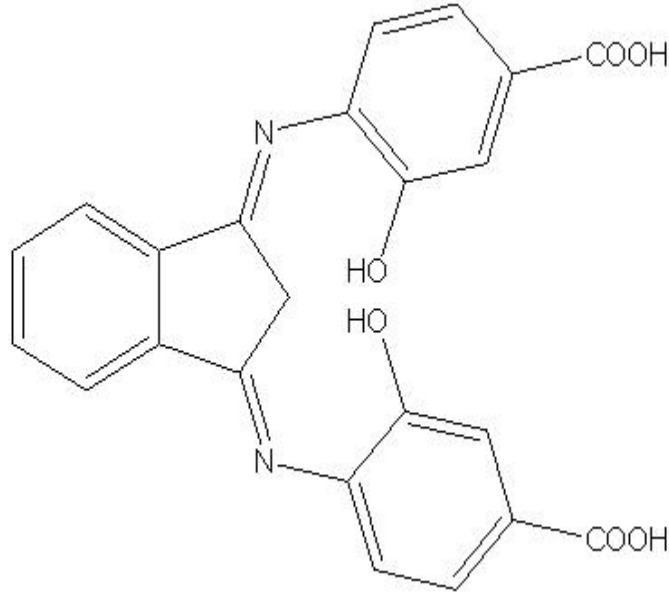
Deneysel kısım, kullanılan organik ince film maddesine ait incelenen özellikleri kapsamaktadır. İlk bölüm, kullanılan maddenin su yüzeyi üzerindeki davranışlarının (Langmuir özellikleri) belirlendiği izoterm grafiklerinin elde edilmesi ve bu grafiklerin yorumlanmasıdır. İkinci bölümü bu maddenin cam ve kuartz kristal yüzeyler üzerine transfer işlemlerinin incelenmesi oluşturmaktadır. AFM, UV-görünür spektroskopisi ve QCM sistemi kullanılarak üretilen LB ince filmlerin düzenli yapı oluşturup oluşturmadıkları üçüncü bölümde incelenmiştir. Son bölüm ise, kuartz kristal yüzey üzerine üretilen LB ince filmlerin organik buharlara olan tepkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda üretilen LB ince filmlerin çeşitli organik buharlara duyarlılığı, hassasiyeti ve tepkisi incelenmiştir.

6.2 Kullanılan Langmuir-Blodgett İnce Film Maddesi

Bu çalışmada kullanılan organik madde, Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü'nde sentezlenen 1,3-bis-(4-imino-3-hidroksibenzoikasit) indan (HN30) maddesidir. Çözelti hazırlama aşamasında dikkat edilmesi gereken önemli husus, temizliktir. 10 ml'lik balon jöje saf su ile birkaç defa yıkanmış ve durulanmıştır. Balon jöjeleri kurutma işleminden sonra, tekrar kloroform ile temizlenmiş ve kurutulmuştur. Kloroform ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözeltileri kullanılarak HN30 maddesinden belirli konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmıştır ve hazırlanan çözelti 10 dakika süre ile karıştırılmıştır. Bu işlem sonucunda, homojen bir çözelti elde edilmiştir.

6.2.1 1,3-bis-(4-imino-3-hidroksibenzoikasit) indan (HN30)

LB ince film maddesi olarak kullanılan HN 30 maddesine ait kimyasal formül Şekil 6.2.1.1’de verilmiş olup, bu maddeye ait bilgilerde Tablo 6.2.1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 6.2.1.1 : HN30 maddesinin kimyasal formülü

Tablo 6.2.1.1 : HN30 maddesi özellikleri

Maddenin adı	Verilen kod	Molekül ağırlığı (g mol ⁻¹)	Kimyasal formülü
1,3-bis-(4-imino-3 hidroksibenzoik asit) indan	HN30	418	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O ₆

HN30 maddesi kullanılarak hazırlanan çözeltiye ait bilgiler Tablo 6.2.1.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2.1.2 : HN30 maddesine ait çözelti bilgileri

Kullanılan maddenin kodu	Kullanılan çözücüler ve oranları	Madde miktarı (mg)	Çözelti miktarı (ml)	Konsantrasyon oranı (mg ml⁻¹)	Su yüzeyine yayılan miktar (µl)
HN30	Kloroform %80 + Metanol % 20	~ 2.3	~ 10	~ 0.23	~ 500

6.3 İzoterm Grafiğinin Elde Edilmesi

İzoterm grafiğinin elde edilmesi ve film kaplama işlemleri Balıkesir Üniversitesi Fizik Bölümü’nde bulunan, TÜBİTAK tarafından desteklenen proje kapsamında alınan NIMA 622 çift vagonlu LB teknesinde yapılmıştır.

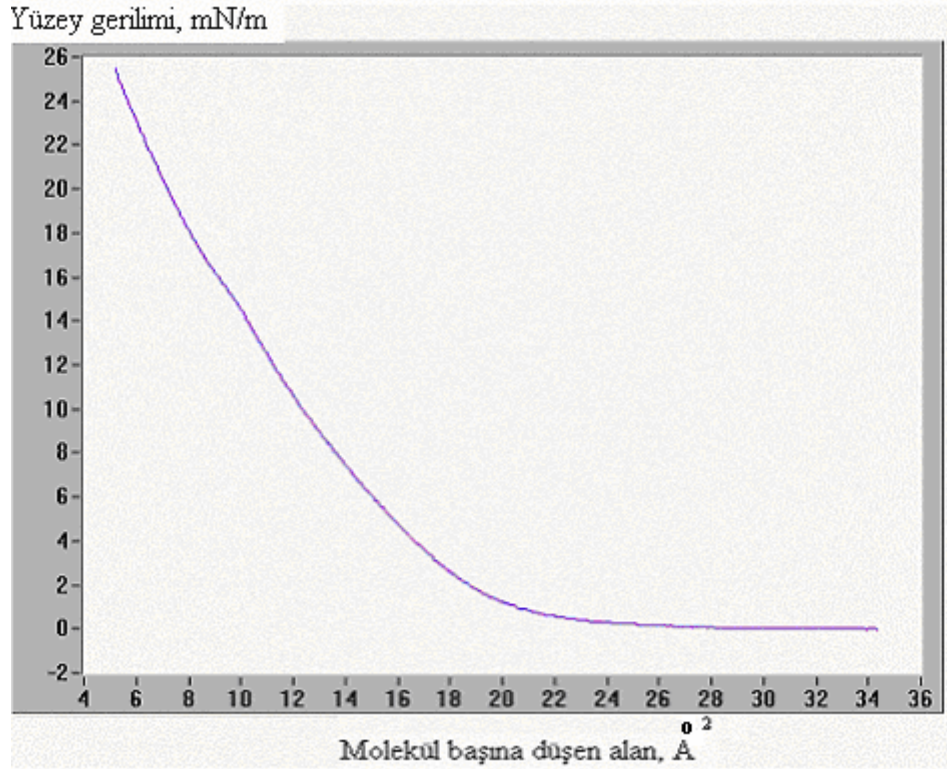
LB film üretiminde ve izoterm ölçümlerinde en çok dikkat edilecek noktanın temizlik olduğu daha önce belirtilmişti. Bu nedenle kullanılacak her tür araç ve gereç defalarca temizlenmiştir. Temizlik işlemi sırasında kirlilik oranını azaltma ve kullanılan zararlı organik sıvılardan korunmak amacıyla önlük, eldiven ve maske kullanılmıştır. Teknenin ve parçaların temizliği yapıldıktan sonra tekne saf su ile doldurulur ve basınç ölçer sensörler yardımıyla suyun yüzeyinin temiz olup olmadığı kontrol edilir. Bu işlem yüzey basınç değeri sıfır oluncaya kadar devam eder. Daha sonra hareketli bariyerler açılarak yüzey basınç değeri sıfırlanıp, daha önce hazırlanmış olan çözeltinin serpilmesi için sistem hazır hale getirilir.

Çözelti kloroform ile temizlenen mikro şırınga içerisine çekildikten sonra çözelti su yüzeyinin hemen hemen bütün bölgelere damlatılarak, çözücülerin uçması için on beş dakika beklenir. Bu işlemlerden sonra bilgisayar yardımıyla izoterm grafiği elde edilir.

6.3.1 HN30 Maddesine Ait Yüzey Gerilimi - Alan İzoterm Grafiği

HN30 maddesi kullanılarak hazırlanan çözeltiye ait bilgiler Tablo 6.2.1.2’de verilmişti. İzoterm ölçümleri ise Bölüm 6.3’teki prosedür takip edilerek yapıldı.

İzoterm grafiği yardımıyla LB film üretimi için en uygun basınç değerinin belirlendiği daha önce ifade edilmişti. Aynı zamanda izoterm grafiği kullanılarak Bölüm 4.4.1’de ifade edilen Denklem 4.4.1.1 ile molekül başına düşen alan hesaplanabilir. Şekil 6.3.1.1’de HN30 maddesine ait izoterm grafiği verilmiştir.



Şekil 6.3.1.1: HN30 maddesine ait yüzey gerilimi-alan izoterm grafiği

Şekil 6.3.1.1 HN30 maddesine ait gaz (düzensiz), sıvı (yarı düzenli) ve katı faz (düzenli) geçişleri gözlenmiştir. Ancak dağılma gözlenmemiştir. Bu çalışmada LB ince film üretimi katı faz aralığında gerçekleştirildiği için, dağılma kısmının gözlenmemesi önemli değildir. Tablo 6.3.1.1 bu maddenin su yüzeyindeki davranışlarını özetlemektedir. Bu sonuçlar HN30 maddesinin bir LB film maddesi olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

HN30 maddesi için LB film üretimi $\sim 15 - 25 \text{ mN m}^{-1}$ yüzey basınç değerleri arasındaki katı faz aralığında gerçekleştirilmesi gerekir. Ayrıca bu çalışmada HN30 maddesi kullanılarak üretilen LB filmleri, 22.5 mN m^{-1} yüzey basınç değerinde üretilmiştir.

Tablo 6.3.1.1’de HN30 maddesine ait Langmuir özelliklerinin yanında, sırası ile gaz (düzensiz), sıvı (yarı düzenli) ve katı (düzenli) faz aralığında molekül başına düşen alan aralığı verilmiştir. Tablo 6.3.1.1’den dikkat edilirse molekül başına düşen alan aralığının katı (düzenli) fazda en az olduğu görülmektedir. Bu durumda moleküller artık birbirine değecek kadar yakın ve moleküllerin LB ince film üretiminin gerçekleşebilmesi için gerekli olan düzenli bir tabaka oluşturdıkları (su yüzeyinde) anlamına gelir.

Tablo 6.3.1.1: HN30 maddesine ait Langmuir özellikleri ve molekül başına düşen alan

HN30	Gaz fazı (düzensiz)	Sıvı faz (yarı düzenli)	Katı faz (düzenli)
Yüzey gerilimi (mN m^{-1})	$\sim 0 - 1$	$\sim 1 - 15$	$\sim 15 - 25$
Molekül başına düşen alan $\frac{\text{Å}^2}{\text{A}}$	$\sim 34 - 22$	$\sim 22 - 9$	$\sim 9 - 5$

6.4 Langmuir-Blodgett İnce Film Üretimi

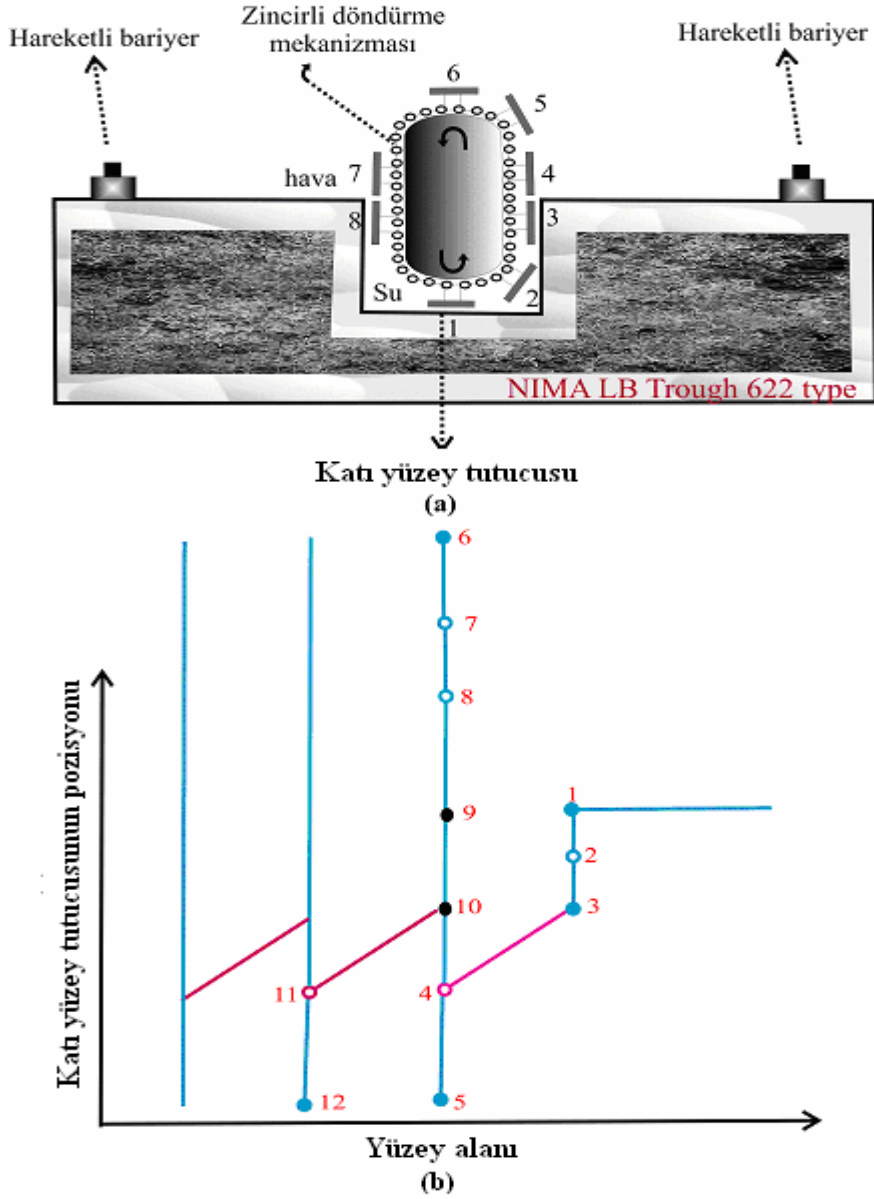
LB ince film üretimine başlamadan önce üzerine transfer işlemi gerçekleştirilecek katı yüzeyler iyice kloroform ile yıkanıp saf su ile durulanmıştır. Katı yüzeyler tam olarak kurutulduktan sonra transfer işlemi için hazır hale getirilmiştir. Bu bölümde HN30 maddesi kullanılarak çok katlı LB ince filmler cam ve kuartz kristal yüzeyleri üzerinde üretilmiştir.

6.4.1 Cam Yüzey Üzerine Transfer İşlemi

Cam yüzey üzerinde üretilen farklı tabakalardaki ince filmlerin karakterizasyonu için farklı iki teknik kullanılmıştır. UV-görünür spektroskopisi ve AFM kullanılarak cam yüzey üzerinde üretilen filmlerin oluşup oluşmadığı ve üretilen LB ince filmin homojenliği hakkında bilgi edinilmiştir. HN30 maddesi kullanılarak cam yüzey üzerine üretilen LB ince filmleri Bölüm 4.6'da bahsedilen Z-tipi LB ince filmleridir.

Çift vagonlu LB film teknesinde 360° döndürme mekanizmasında bulunan katı yüzey tutucusu Şekil 6.4.1.1 a'da gösterilmektedir. Cam yüzey bu sisteme yerleştirildikten sonra, cam yüzey su-ince tabaka-hava ara yüzeyinde hareket ettirilerek transfer işlemi gerçekleştirilir. Şekil 6.4.1.1 b'de transfer grafiği olarak adlandırılan katı yüzeyin hareketine bağlı olarak yüzey alanındaki değişim gösterilmektedir. Cam yüzey LB film teknesindeki yerine yerleştirildikten sonra, cam yüzeyden gelebilecek olası bir kirlilikten dolayı su yüzeyi tekrar iyice temizlenmiş ve bilgisayardan kontrol edilmiştir. Su yüzeyi çözeltinin serpilmesi için hazır duruma geldikten sonra bariyerler maksimum yüzey alanını sağlayacak şekilde açılır ve hazırlanan çözelti mikrolitrelik şırınga yardımıyla su yüzeyine yayılır. Çözücünün buharlaşması için ~ 15 dakika beklenmiştir. Buraya kadar gerçekleştirilen işlem daha önce Bölüm 6.3'te bahsedilen izoterm grafiğinin elde edilmesinde gerçekleştirilen kısım ile birebir aynıdır. LB ince film üretimine bu aşamadan sonra geçilmiştir, fakat henüz başlatılmamıştır. Çözücü buharlaştıktan sonra moleküller su yüzeyi üzerinde geliş güzel dağılmıştır. Bu durumda LB ince

film üretiminin mümkün olmadığı daha önce belirtilmiştir. Bu yüzden su yüzeyinde tek tabaka oluşturmak amacıyla bariyerler molekülün Langmuir özelliklerinden belirlenen sabit yüzey basınç değerine kadar yavaş yavaş kapatılır. Şekil 6.4.1.1 b'deki transfer grafiği sağ taraftan başlayarak takip edilmiştir. Grafik 1 noktasına geldiğinde istenilen yüzey basınç değerine ulaşılmıştır. 1 noktasında moleküller su yüzeyinde istenilen konumda oldukları için (düzenli bir tabaka oluşturmuş durumda) bu noktadan sonra transfer işlemi başlatılabilir.



Şekil: 6.4.1.1: Çift vagonlu teknede a) katı yüzeyin pozisyonuna bağlı yüzey alanındaki değişim b) transfer grafiği

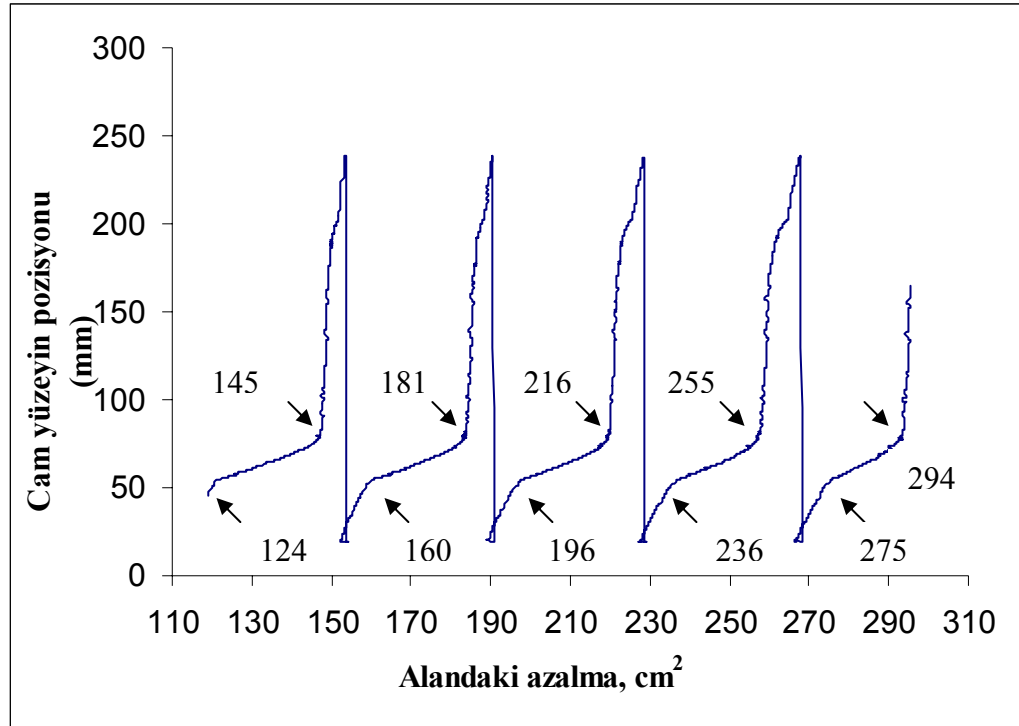
Cam yüzey Şekil 6.4.1.1 a'da gösterildiği gibi saat yönünün tersine dönmektedir. Cam yüzey 1 noktasından 3 noktasına kadar sabit bir hızla getirilir ve cam yüzey su yüzeyindeki ince tabaka ile karşılaşınca hızı azaltılır. Şekil 6.4.1.1 b'den dikkat edilirse cam yüzey 1 ve 3 pozisyonları arasında iken yüzey alanı sabittir. Yüzey alanının sabit olması bu noktalarda herhangi bir molekül transferinin olmadığını ifade etmektedir. 3 noktasında birinci tabakanın transferi başlamıştır. Şekil 6.4.1.1 b'deki transfer grafiğinden cam yüzeyin 3 noktasından 4 noktasına geçişi takip edilir. Bu noktadan sonra eğer moleküller düzenli bir şekilde su yüzeyinden katı yüzey üzerine transfer oluyorsa yüzey düzenli olarak azalacaktır. Transfer işlemi sırasında su yüzeyinde molekül kaybı olduğundan yüzey basıncı azalacaktır. Bu nedenle sistem yüzey basıncını önceden belirlenen sabit değerde tutmak için çok yavaş bir şekilde bariyeri kapatmaya başlar. Bariyerler kapanmaya devam ettiği sürece cam yüzey üzerine molekül transferi devam ettiği anlaşılır. Cam yüzey 4 pozisyonuna geldiğinde sudan tamamen çıkmış, ince tabaka transferi bitmiştir. Şekil 6.4.1.1 b'de 3 ve 4 pozisyonları arasında yüzey alanındaki azalma bize iki durumu ifade etmektedir. Birincisi düzenli bir azalmanın gözlenmesi, bir ince tabakanın katı yüzeye transfer olduğunu ve tek tabaka LB filmi üretiminin gerçekleştirildiğini gösterir. İkincisi alandaki bu azalmanın lineer olması, ince tabakanın homojen olduğunun göstergesidir. 4 noktasında transfer işlemi durduğu için, yüzey alanındaki azalma da duracaktır. 5 noktasına kadar sabit hızla gelen cam yüzey 6 noktasında artık en üst konumdadır. Çift vagonlu LB ince film teknesinde her vagon için ayrı basınç değeri ve yüzey alanı olabileceğinden transfer grafikleri bilgisayar tarafından iki vagon için ayrı ayrı çizdirilir.

Eğer Y-tipi veya AL-tipi LB filmi üretilecekse iki vagon da molekül bulunmalıdır. X ve Z-tipi LB filmleri için tek vagonlu LB ince film teknesi kullanılabileceği gibi çift vagonlu teknenin sadece bir vagonuna molekül konulmasıyla da bu tip filmler üretilebilir. Bu çalışmada çift vagonlu teknenin sadece B vagonuna molekül konulmasıyla elde edilen cam yüzeyin B vagonundaki hareketleri ve buna bağlı olarak yüzey alanındaki değişim, Şekil 6.4.1.1 b'deki transfer grafiği gibidir. Cam yüzeyin A vagonundaki hareketi Şekil 6.4.1.1 b'de, 6 noktasından sonraki 7 ve 8 noktalarına karşılık gelir. Cam yüzey 7 noktasından 8 noktasına gelirken yüzey alanının sabit olduğu grafikten görülmektedir. Bunun

sebebi A vagonunda molekül olmamasıdır. Eğer bu vagona da molekül olsaydı cam yüzey 7 noktasından 8 noktasına gelirken, 3 noktasından 4 noktasına geldiğinde gözlenen yüzey alanındaki azalma bu noktalar arasında da gözlenecekti. Şekil 6.4.1.1 b'deki B vagonu transfer grafiğinde, sadece B vagonunun transfer işlemi görüntülenmektedir. Cam yüzey 10 noktasında ikinci tabaka transferi için su yüzeyindeki moleküller ile tekrar karşı karşıya gelmiştir. Bu işlemler tekrar edilerek çok katlı LB filmleri üretmek mümkündür. Ayrıca transfer grafiği yardımıyla kaplanan tabakaları karşılaştırmak da mümkündür.

6.4.2 HN30 Maddesinin Cam Yüze Transferi

Şekil 6.4.2.1'de deneysel sonuçlardan elde edilen HN30 maddesinin cam yüzey üzerine kaplanan beş tabaka LB film transfer grafiği gösterilmektedir.



Şekil 6.4.2.1: HN30 maddesinin cam yüzeye transfer grafiği

Şekil 6.4.2.1'deki transfer grafiği sağ taraftan başlayarak takip edilmiştir. ~ 296 cm² değerine kadar HN30 maddesine ait izoterm grafiğinden belirlenen sabit

yüzey basınç değerini sağlayana kadar sıkıştırılmıştır. Bu sıkıştırma işlemi su-hava ara yüzeyindeki moleküller katı faza geçinceye kadar devam etmiştir. Cam yüzey moleküller katı faza girdikten sonra hareket etmeye başlamıştır. Cam yüzey yaklaşık bu değerde suyun altından yüzeye doğru döndürülmeye başlamıştır. $\sim 294 \text{ cm}^2$ yüzey alanında cam yüzey $\sim 84 \text{ mm}$ pozisyonunda ilk tabakanın kaplanması başlamış ve $\sim 275 \text{ cm}^2$ değerinde cam yüzey $\sim 55 \text{ mm}$ pozisyonunda iken bitmiştir. Bu yüzey alanı azalması, moleküllerin katı yüzeye transferi ile su yüzeyindeki molekül sayısının azalmasına bağlı olarak bariyerin kapanması sonucu oluşur. Düzenli bir ince tabakanın elde edildiği grafiğin lineer azalmasından görülmektedir. $\sim 275 \text{ cm}^2$ değerinde cam yüzey su yüzeyini tamamen terk etmiştir.

Film kaplama sırasında su-hava ara yüzeyindeki moleküller cam yüzey üzerine kaplandığından, molekül sayısı azalır ve yüzey basıncı düşer, yüzey basıncını sabit tutmak amacı ile hareketli bariyerler alanı azaltır. Fakat $\sim 273 - 255 \text{ cm}^2$ yüzey alan değerleri arasında cam yüzey üzerine transfer işlemi olmamasına karşın yüzey alanında azalma görülmektedir. Bu azalmanın sebepleri, düşünüldüğünde; birincisi deneysel ortamdan kaynaklanan etki, ikincisi bariyerlerin sabit basınç değerini korumak için kapanmaya devam etmesi olabilir. Cam yüzeyin 360° dönmesini sağlayan mekanizmanın hareketi esnasında bu hareketi sağlayan zincirin yüzeydeki moleküllere temas etmektedir ve bu nedenle zincirin dönmesiyle molekül sayısında azalma olabilir. Bu sebeplerden dolayı bariyer kapanarak yüzey alanı azalmaktadır. Diğer etki ise cam yüzeyin ince tabaka ile temasının kesilmesine rağmen bariyerin belirlenen yüzey basınç değerini korumak amacıyla kapanmaya devam etmesi gösterilebilir.

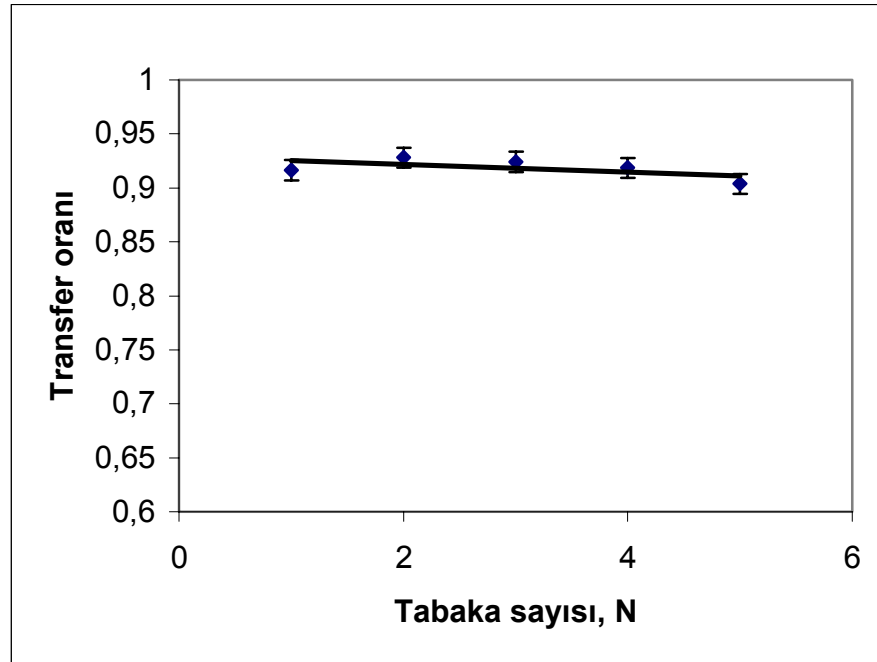
$\sim 255 \text{ cm}^2$ yüzey alanında cam yüzey tekrar ince tabaka ile temas durumuna gelmiştir. Bu yüzey alan değerinde başlayan transfer işlemi $\sim 236 \text{ cm}^2$ değerine kadar devam etmiştir. Grafikte gözlenen bu düzgün azalma, düzenli ikinci tabakanın transferinin gerçekleştiğini göstermektedir. İlk ve ikinci tabakanın transferi esnasındaki yüzey alanındaki azalmalar karşılaştırıldığında iki tabakadaki alan azalmasının yaklaşık sabit olduğu görülmektedir. Şekil 6.4.2.1'deki grafikte gözlenen beş tabakanın transferindeki yüzey alanında meydana gelen azalma

miktarları yaklaşık aynıdır. Bu durum her tabakada yaklaşık eşit miktarda molekülün cam yüzeyine transfer olduğunu göstermektedir.

LB filmlerinde ince tabakanın yüzeye transfer olup olmadığı ve ne kadar transfer olduğunun belirlenmesi için transfer oranı olarak bilinen bir parametre kullanıldığı Bölüm 4.6'da bahsedilmiştir.

Buna göre Denklem 4.6.1'deki bağıntıya göre τ değerinin 1 olması transfer edilen ince tabakanın mükemmel olduğunu, 0 olması ise transferin gerçekleşmediğini ifade eder. 0.90 ile 1 arasındaki transfer oranları dışındaki oranlar filmlerin homojenliğinin iyi olmadığını ifade eder.

Şekil 6.4.2.2'de HN30 maddesine ait 5 tabaka sayısına bağlı transfer oranı grafiğine bakıldığında transfer oranı her bir tabaka için yaklaşık 0.90 ile 1.0 arasında olduğundan kaplanan 5 tabakanın homojenliğinin iyi olduğu sonucuna varılır.



Şekil 6.4.2.2: HN30 maddesi ile cam yüzey üzerine kaplanan beş tabakanın tabaka sayısına bağlı transfer oranı grafiği

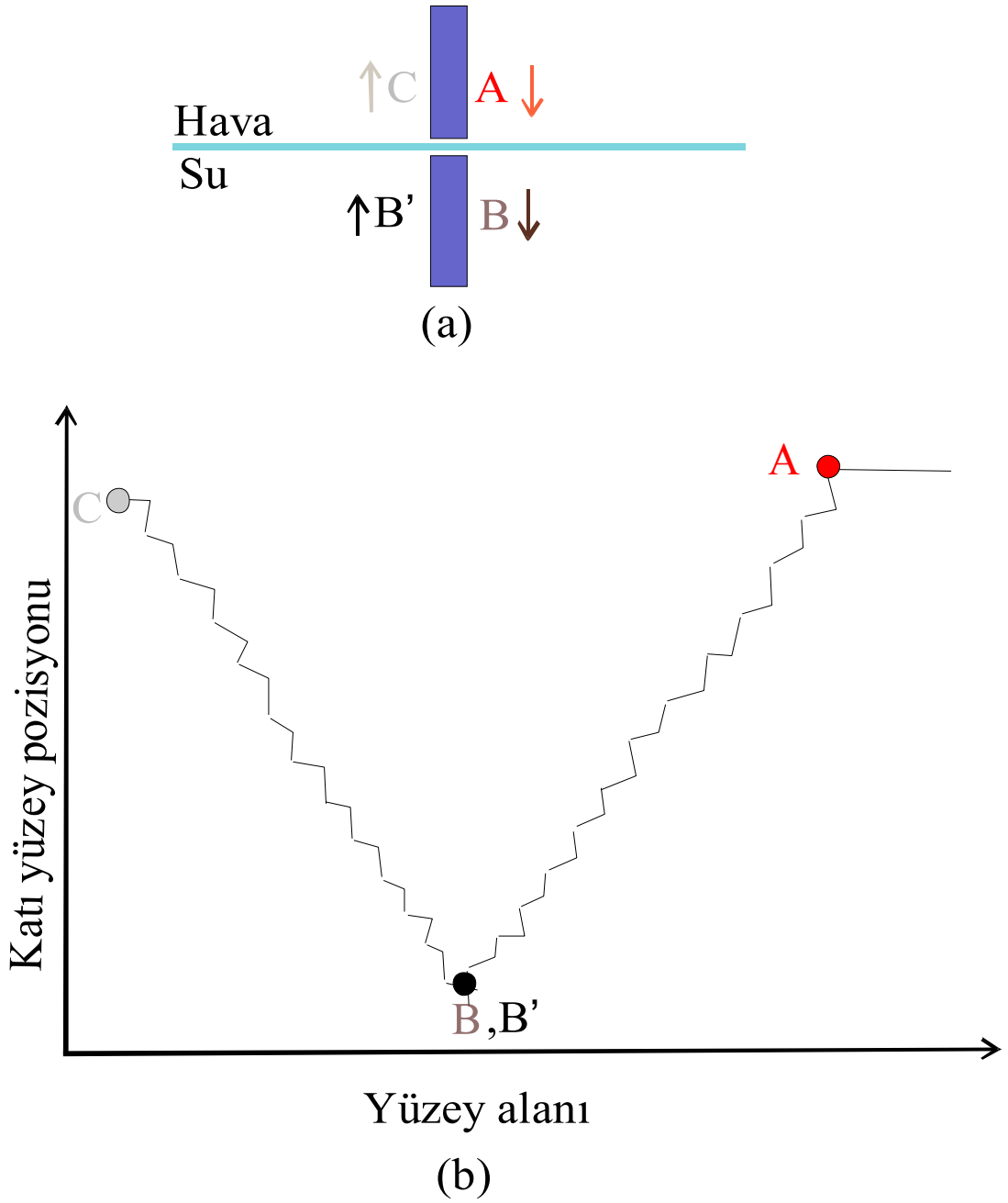
6.4.3 Kuartz Kristal Üzerine Transfer İşlemi

LB film transfer işlemi, Nima 622 LB ince film teknesinin tek vagonlu modu kullanılarak kuartz kristal yüzey üzerine HN30 maddesine ait 21 tabaka LB filmi üretilmiştir. Şekil 6.4.3.1’de gösterilen kuartz kristal yüzey üzerine üretilen filmler Bölüm 4.6’da bahsedilen Y-tipi LB ince filmlerdir.



Şekil 6.4.3.1: Üzerine LB film transferi gerçekleştirilen kuartz kristal

Kuartz kristal üzerine film transfer işleminde, katı yüzeyin aynı doğrultu üzerinde su yüzeyine dik olarak aşağı-yukarı hareket ettirilmesi sonucu gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.4.3.2 a’da gösterilen bu sistemde, kuartz kristalin transfer işlemi verilmiştir. Kuartz kristal A, B, B’ ve C pozisyonunda iken yüzey alanındaki değişmeyi veren transfer grafiği Şekil 6.4.3.2 b’de gösterilmiştir. Kuartz kristalin tekneye ait kısıpçalla tutturulması sağlanmıştır. Şekil 6.4.3.2 a’dan kuartz kristalin pozisyonu takip edildiğinde A noktasında kuartz yüzey ince tabaka ile karşılaşır ve B noktasına kadar kuartzın tamamı suyun içine girerek bir tabaka transferi gerçekleşir. B’ noktasında kuartz kristal ters yönde, su yüzeyine doğru hareket etmeye başlar. Kuartz kristal su yüzeyini terk ettiğinde, yani B’ noktasından başlayıp C noktasına geldiğinde ikinci tabakanın transferi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerin tekrarlanması sonucu farklı tabaka sayılarına sahip LB filmleri üretilebilir. Son olarak transfer grafiğine bakıldığında yüzey alanında meydana gelen azalmaların düzenli ve simetrik olması beklenir. Çünkü bu durum kaplanan tabakaların düzenli ve birbirleriyle özdeş olarak transfer edildiğini ifade etmektedir.



Şekil 6.4.3.2: Tek vagonlu LB film teknesinde a) katı yüzeyin pozisyonu b) transfer grafiği

6.4.4 HN30 Maddesinin Kuartz Kristal Yüze Transferi

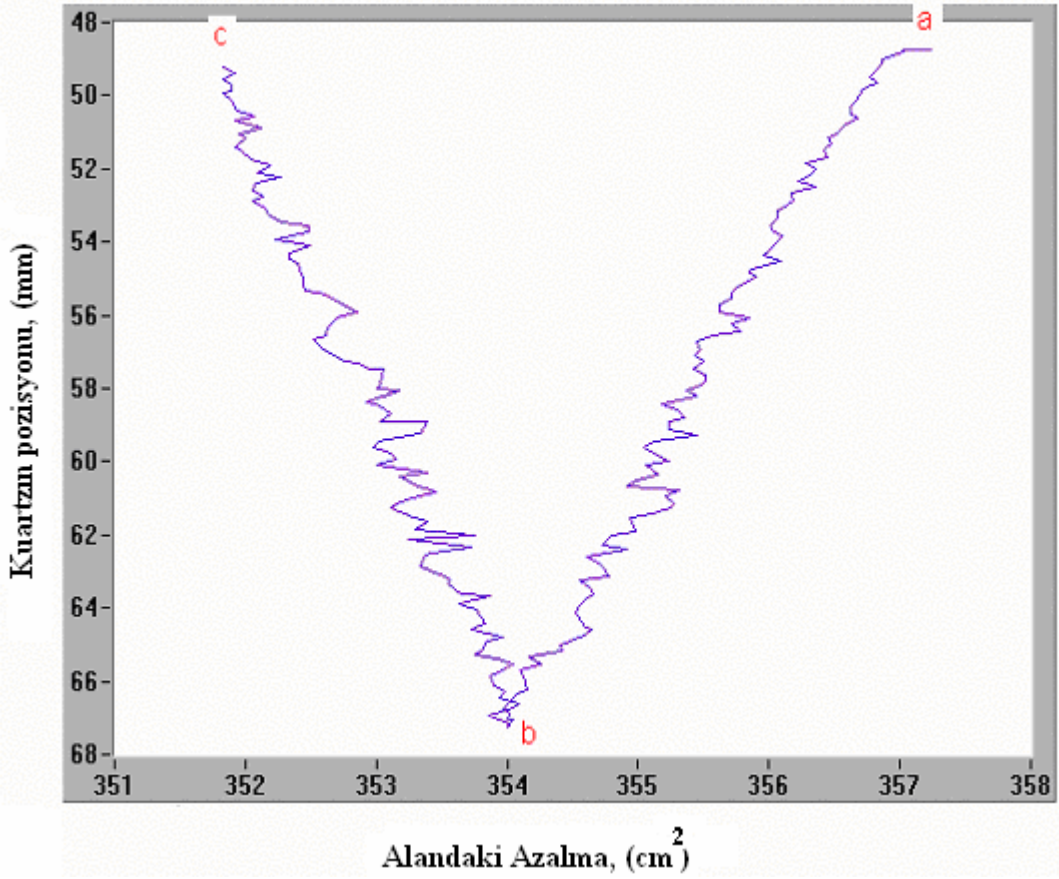
HN30 maddesi ile kuartz kristal yüzey üzerine iki ince tabaka farkı (1, 3, 5,...21) olacak şekilde LB filmi üretilmiş ve QCM sisteminde karakterizasyon amacıyla kullanılmıştır. Kaplanan her bir tabakanın ardından kuartz kristalin

frekansını ölçmek mümkün olmadığından transfer edilen her iki tabakanın ardından kuartz kristalin frekansı ölçülmüş ve film oluşumu incelenmiştir. Bunun sebebi kuartz kristal suya giriş yapıp ilk tabaka transferi gerçekleştikten sonra frekansını ölçmek için sudan çıkarılması gerekir. Sudan çıkarmak için kuartz kristal ters yönde hareket edip su yüzeyini terk ettiğinde ikinci tabaka transferi de gerçekleşmiş oluyor. Bu durumda kaplanan 1 tabakanın frekans değerinin nasıl ölçüldüğü düşünülmektedir. Su yüzeyine moleküller serpilmeden önce bariyerler tamamen açılmıştır. Bu durumda kuartz kristal tamamen su içine girecek şekilde batırılır. Su yüzeyinde henüz molekül olmadığı için kuartz kristal üzerine tabaka transferi gerçekleşmeyecektir. Su yüzeyine molekül serpildikten sonra tamamen su içinde bulunan kuartz kristal su yüzeyine doğru hareket ettirilir. Böylece kuartz kristal su yüzeyini tamamen terk ettiğinde sadece 1 tabaka transferi gerçekleşmiş olur. Bu durumda kuartz kristal üzerine kaplanan 1 tabakanın frekansı ölçülmüştür.

HN30 maddesinin kuartz kristal yüzeye transfer grafiği Şekil 6.4.4.1'de gösterilmektedir. Bu grafik kristalin suya bir kez giriş ve çıkışı sonucu transfer edilen iki tabakaya aittir. Yaklaşık 356 cm^2 yüzey alan değerine kadar sıkıştırılan moleküller, burada istenilen katı faz durumuna gelmiş ve transfer işlemi başlatılmıştır. Kuartz kristal bu noktada $\sim 49 \text{ mm}$ pozisyonundan, $\sim 67 \text{ mm}$ pozisyonuna, hava-ince tabaka-su doğrultusunda hareket ederek ilk tabakanın transferini gerçekleştirmiştir. İlk tabakanın transferi esnasındaki alan değişimi, ~ 356 ile ~ 354 şeklindedir. Su yüzeyindeki moleküllerin kuartz yüzeye transferi sonucu, düşen yüzey basıncını bariyer kapanarak sabit katı faz değerinde tutmaktadır. Transfer işlemi eşzamanlı olarak azalan yüzey alanı ile takip edilebilmektedir. $\sim 67 \text{ mm}$ pozisyonunda duran kuartz kristal buradan, su-ince tabaka-hava doğrultusunda yukarıya doğru çıkarak ikinci tabakanın transferini gerçekleştirmiştir. Şekil 6.4.4.1'deki grafiğe bakılarak transfer edilen iki tabaka karşılaştırıldığında, bu iki tabakanın simetrik olduğu ve aynı zamanda transfer edilen iki tabakanın yaklaşık özdeş olduğu söylenebilir.

LB filmlerinin üretimlerinin gerçekleşip gerçekleşmediğinin belirlenmesi için kullanılan önemli parametrelerden birisi transfer oranı olduğu daha önce belirtilmişti. Bölüm 4.6'da verilen Denklem 4.6.1 eşitlik kullanılarak kuartz kristal

yüzeyi üzerine kaplanan LB filmlerinin transfer oranı ~ 0.96 olarak hesaplanmıştır. Kuartz kristal üzerine transfer işleminin gerçekleştirildiğini ve transfer edilen filmlerin homojen olduğu kabul edilebilir.

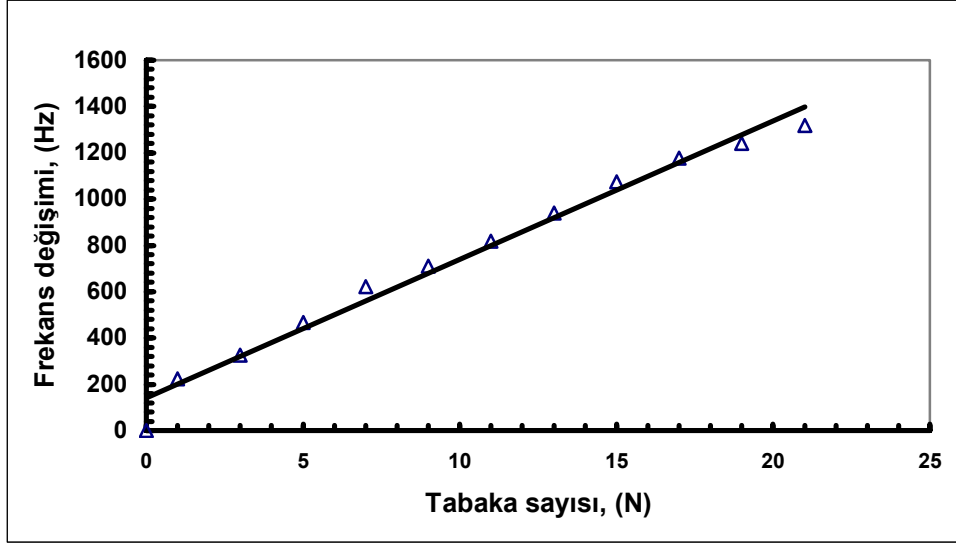


Şekil 6.4.4.1: HN30 maddesinin kuartz kristal yüzeye transfer grafiği

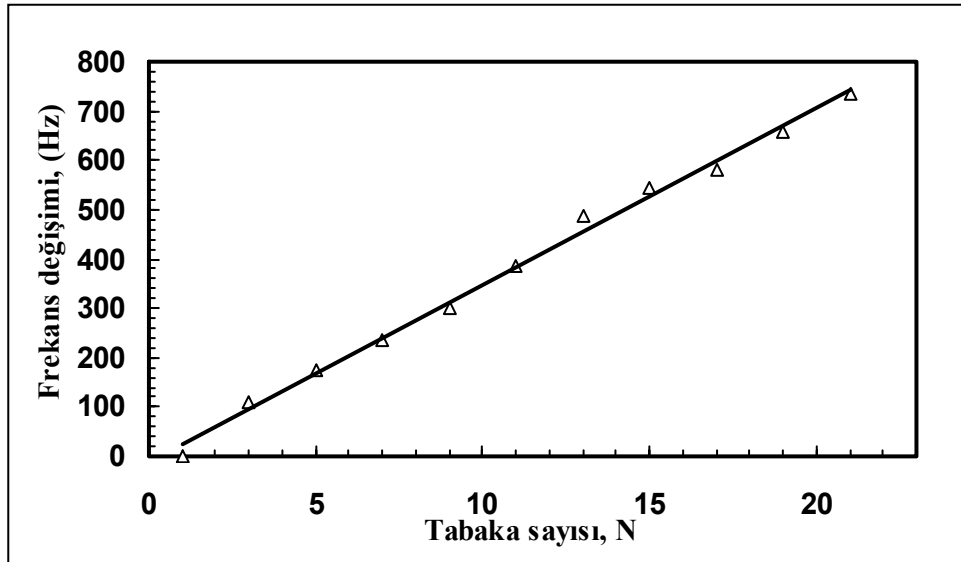
6.4.5 HN30 Maddesinin Kuartz Kristal Mikrobalans Sonuçları

Kuartz kristal üzerine HN30 maddesi farklı yüzey basınçları altında kaplanmıştır. HN30 maddesi ile 9 MHz kuartz kristal üzerine 7 mN m^{-1} sabit yüzey basıncında ve 4.5 MHz kuartz kristal üzerine 22.5 mN m^{-1} sabit yüzey basınç değerinde kaplanan 21 tabakalı LB filminin kütleye bağlı frekans değişimleri incelenmiştir. Şekil 6.4.5.1 HN30 maddesi ile 9 MHz kuartz üzerine üretilen 21 tabaka LB filmine ait kuartzın rezonans frekansının, tabaka sayısına bağlı meydana

getirdiği değişimi, Şekil 6.4.5.2 ise HN30 maddesi ile 4.5 MHz kuartz üzerine üretilen 21 tabaka LB filmine ait kuartzın rezonans frekansının, tabaka sayısına bağlı meydana getirdiği değişimi göstermektedir.



Şekil 6.4.5.1: HN30 maddesi ile 9 MHz kuartz kristal üzerine üretilen 21 tabaka LB filme ait tabaka sayısına bağlı rezonans frekans değişimi

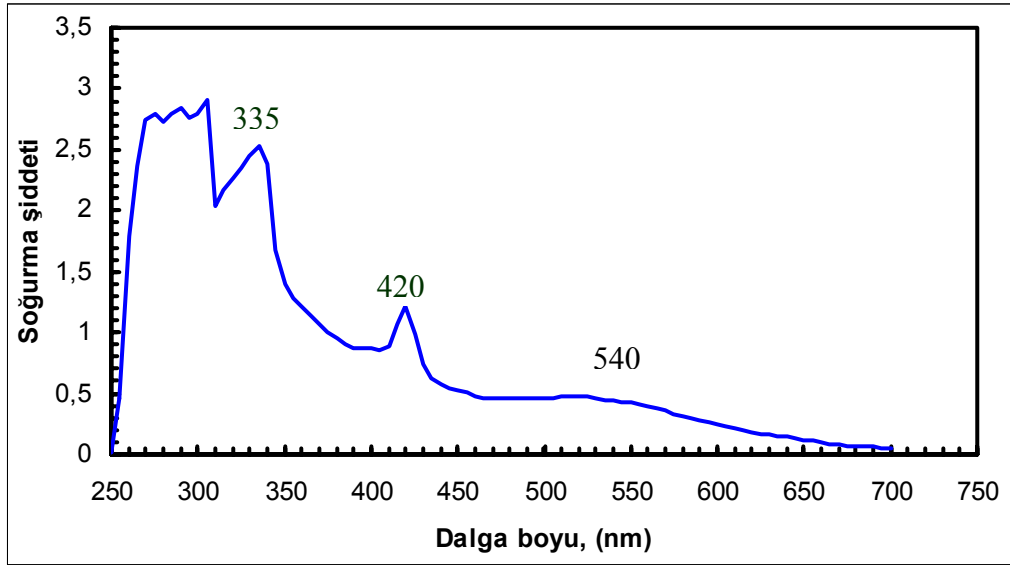


Şekil 6.4.5.2: HN30 maddesi ile 4.5 MHz kuartz kristal üzerine üretilen 21 tabaka LB filme ait tabaka sayısına bağlı rezonans frekans değişimi

Şekil 6.4.5.1 ve Şekil 6.4.5.2'den görüldüğü gibi tabaka sayısı başına frekansta meydana gelen değişimler yaklaşık eşit ve lineer bir grafik elde edilmiştir. Grafiklerdeki lineer ilişki her tabakanın transfer işlemi esnasında, kuartz kristal üzerine eşit miktarda kütle transfer edildiğini göstermektedir. Ayrıca Denklem 5.3.5.1 kullanılarak 9 MHz ve 4.5 MHz kuartz kristal üzerindeki kütle değişimi sırası ile 69 ng ve 41 ng olarak hesaplanmıştır.

6.5. HN30 Maddesinin UV-Görünür Spektroskopisi Sonuçları

Cam yüzey üzerine HN30 maddesi ile kaplanan LB ince filmlerin karakterizasyonu hakkında bilgi edinmek için kullanılan tekniklerden biride UV-görünür spektroskopisidir. % 80 Kloroform ve % 20 dimetilsülfoksit (DMSO) karışımı ile hazırlanan HN30 çözeltisinin UV-görünür spektrumu elde edilmiş ve Şekil 6.5.1'de verilmiştir. Spektrumdan görüldüğü gibi HN30 çözeltisinin UV-görünür spektrumu 335, 420 ve 540 nm değerlerinde soğurma bantları gözlenmiştir.

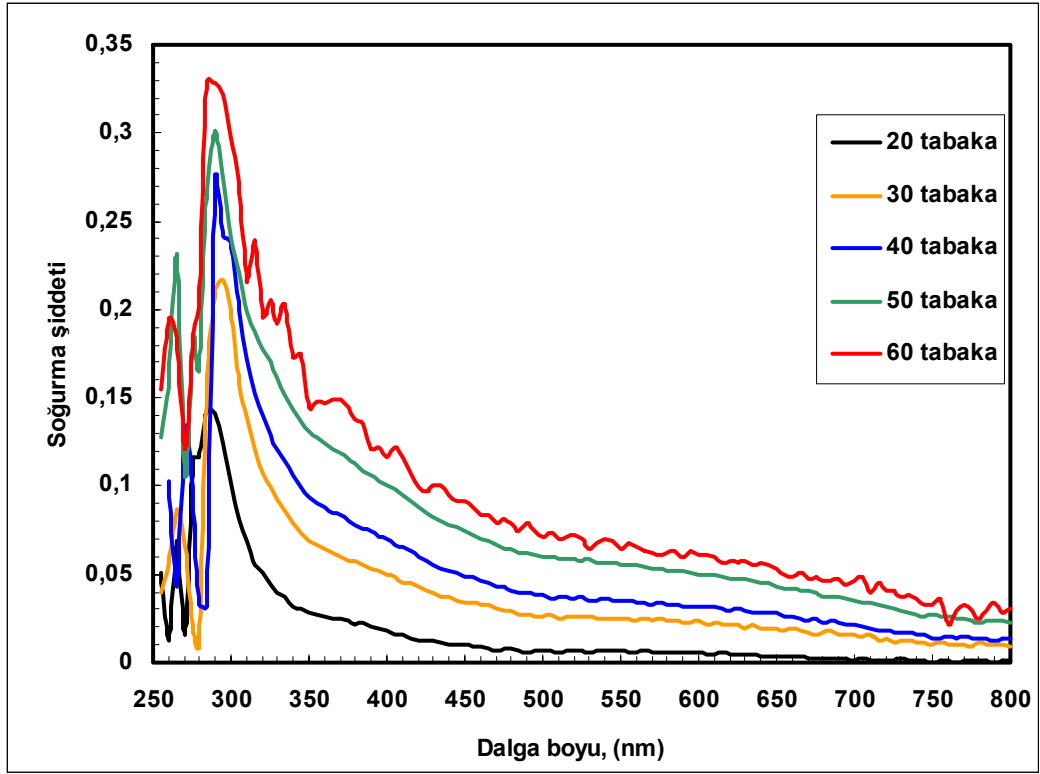


Şekil 6.5.1: HN30 çözeltisine ait UV-görünür spektrumu

Çözeltiye ait UV-görünür spektrumu alındıktan sonra HN30 maddesi ile cam üzerine hazırlanan 20, 30, 40, 50 ve 60 tabaka LB ince filmlerine ait UV-görünür spektrumları alınmış ve Şekil 6.5.2'de bu filmlere ait UV-görünür spektrumları

verilmiştir. Daha sonra çözeltiye ve ince filmlere ait UV-görünür spektrum sonuçları karşılaştırılmıştır. Eğer LB ince filmi üretilmiş ise, hem çözeltide hem de ince filmlerin UV-görünür spektrumlarında aynı dalga boylarında piklerin gözlenmesi beklenir.

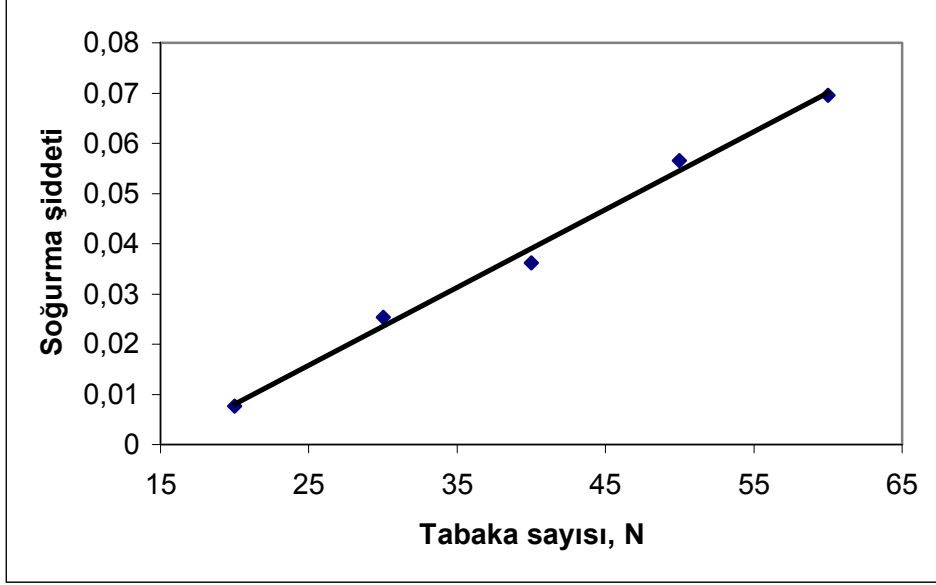
Ancak çözelti ile karşılaştırıldığında filmdeki madde miktarlarının az olmasından dolayı aynı dalga boylarında piklerin şiddeti çok düşük olmuştur. Ayrıca, çözelti hazırlanırken kullanılan çözücünün kullanılan madde ile etkileşmesinden kaynaklanmaktadır.



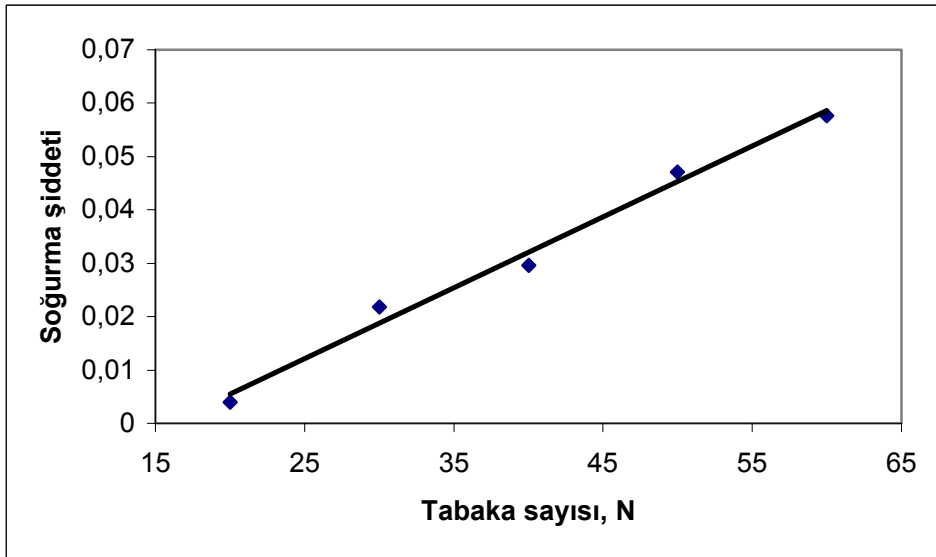
Şekil 6.5.2: HN30 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları

Üretilen LB filmlerinin düzeni ve üst üste transfer edilen tabakaların yapısı hakkında bilgi edinebilmek için tabaka sayısına bağlı soğurma şiddetinin incelenmesi gerekir. Buna göre tabaka sayısı ile soğurma şiddetinin doğru orantılı olarak artması beklenir. 20, 30, 40, 50 ve 60 tabaka ince filmler için 540 ve 620 nm'de bu ilişkiye bakıldığında Şekil 6.5.3 ve Şekil 6.5.4'de gösterilen grafik elde

edilir. Grafiklere bakıldığında 20, 30, 40, 50 ve 60 tabaka LB ince filmleri üretimi esnasında her tabakanın düzenli ve birbirleriyle özdeş olarak transfer edildiği sonucuna varılır.



Şekil 6.5.3: 540 nm’de LB ince filmleri için tabaka sayısına bağlı soğurma şiddeti değişimi



Şekil 6.5.4: 620 nm’de LB ince filmleri için tabaka sayısına bağlı soğurma şiddeti değişimi

Şekil 6.5.3 ve Şekil 6.5.4'e bakıldığında tabaka sayısının artışı ile soğurma şiddeti de artmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda HN30 maddesi ile çok katlı LB film tabakaları için oldukça homojen ve düzenli LB ince filmleri üretilebildiğini göstermiştir.

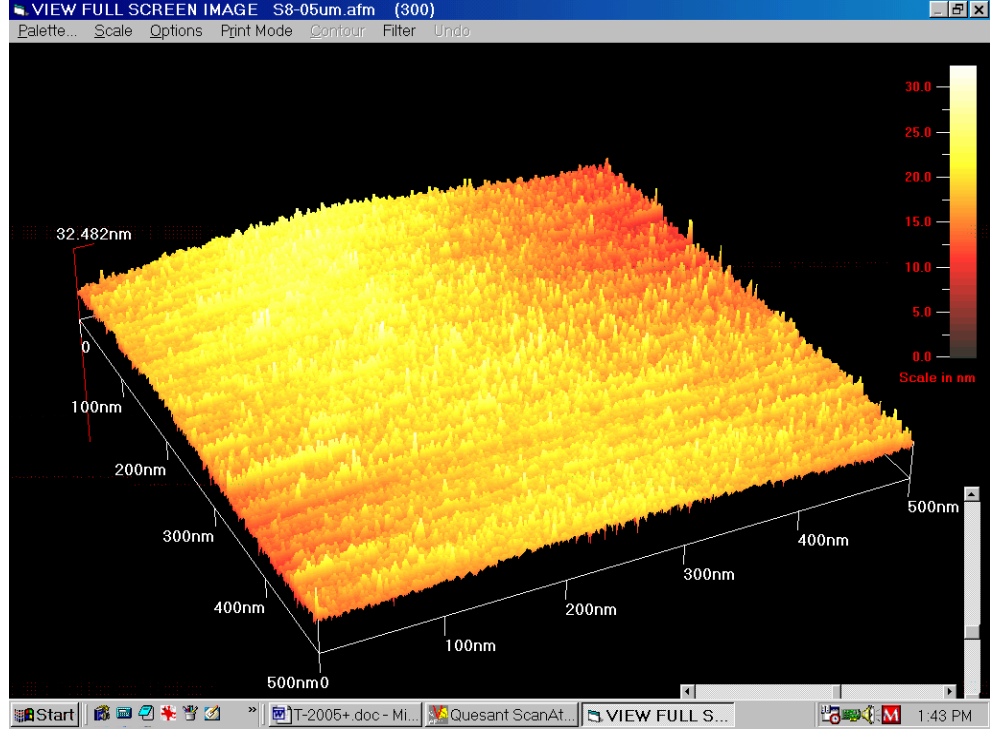
6.6 HN30 Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları

HN30 maddesi ile cam yüzey üzerine kaplanan filmlerin karakterizasyonu için kullanılan bir diğer teknikte AFM'dir. HN30 maddesi kullanılarak cam yüzey üzerine 10 ve 20 tabaka LB ince filmleri üretilmiş ve bu filmlerin AFM kullanılarak görüntüleri elde edilmiştir. Şekil 6.6.1 ve Şekil 6.6.2'den görüldüğü gibi z-ekseni yönündeki yükseklik AFM fotoğraflarında (üç boyutlu görüntülerde) renkleri ifade eder. Fotoğrafta gözlemlenen renk 0 nm civarındaki siyah renge karşılık geliyorsa, LB film transferi gerçekleşmediği veya LB film üzerinde herhangi bir bozukluk olduğu anlamına gelmektedir. Filmin homojen olması durumunda ise, AFM fotoğrafında hemen hemen her yerde renk aynı olacaktır.

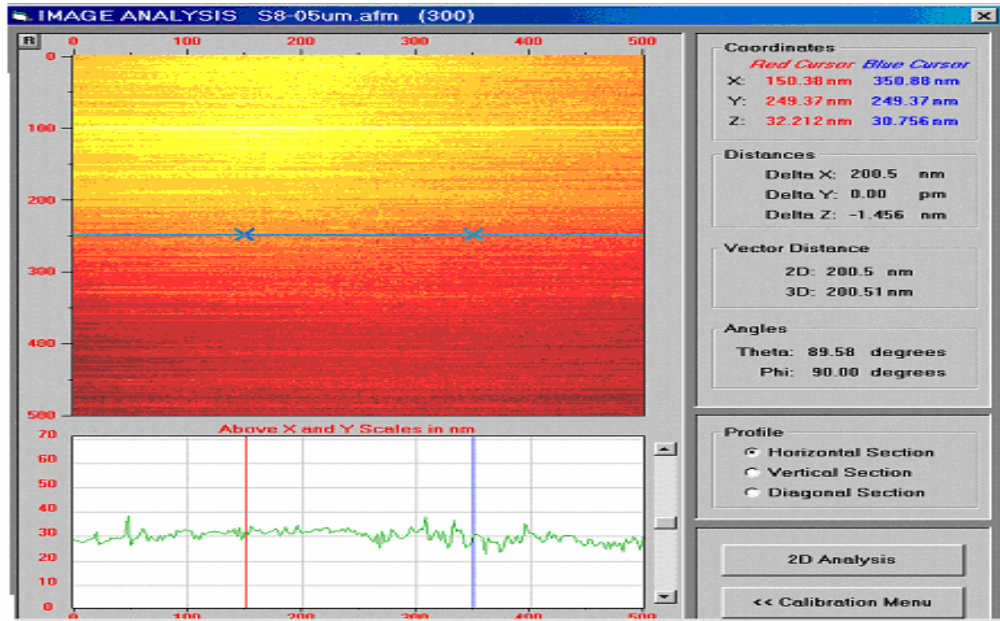
Şekil 6.6.1 HN30 maddesi ile cam yüzey üzerine üretilen 10 tabaka LB filminin AFM fotoğrafıdır. Bu fotoğraf 500 nm x 500 nm boyutlarında kare alana aittir. Şekil 6.6.1 a ile verilmiş olan üç boyutlu görüntüde homojen görüntü gözlenmektedir. Şekil 6.6.1 b kısmındaki iki boyutlu görüntüde seçilen doğrultu boyunca z eksenindeki değişim için ortalama kalınlık ~ 30 - 40 nm arasındadır. Şekilde filmin sağ üst bölgesindeki renk dağılımı farklı gözükmemektedir. Fotoğrafın genelinde sarı renk hakim olmasına karşın fotoğrafın sağ üst köşesinde kırmızı daha hakim durumdadır ve kırmızı bölgeye daha az madde transfer edildiği anlaşılmaktadır. Her bölgenin tamamen aynı renkte olmamasına karşın, 10 tabaka olan bu film yaklaşık olarak homojen yapıya sahiptir denilebilir.

Şekil 6.6.2 HN30 maddesi ile cam yüzey üzerine üretilen 20 tabaka LB filminin AFM fotoğrafıdır. Bu fotoğraf 500 nm x 500 nm boyutlarında kare alana aittir. Şekil 6.6.2 a ile verilmiş olan üç boyutlu görüntüde homojen görüntü

gözlenmektedir. Şekil 6.6.2 b kısmındaki iki boyutlu görüntüde seçilen doğrultu boyunca z eksenindeki değişim için ortalama kalınlık $\sim 70 - 80$ nm arasındadır.

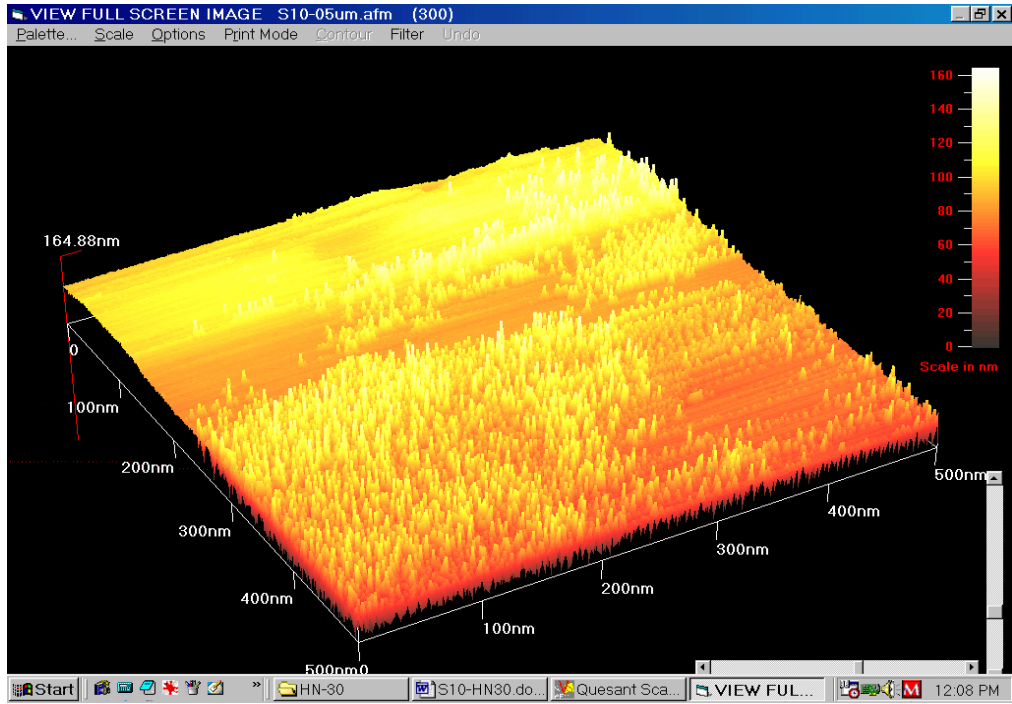


(a)

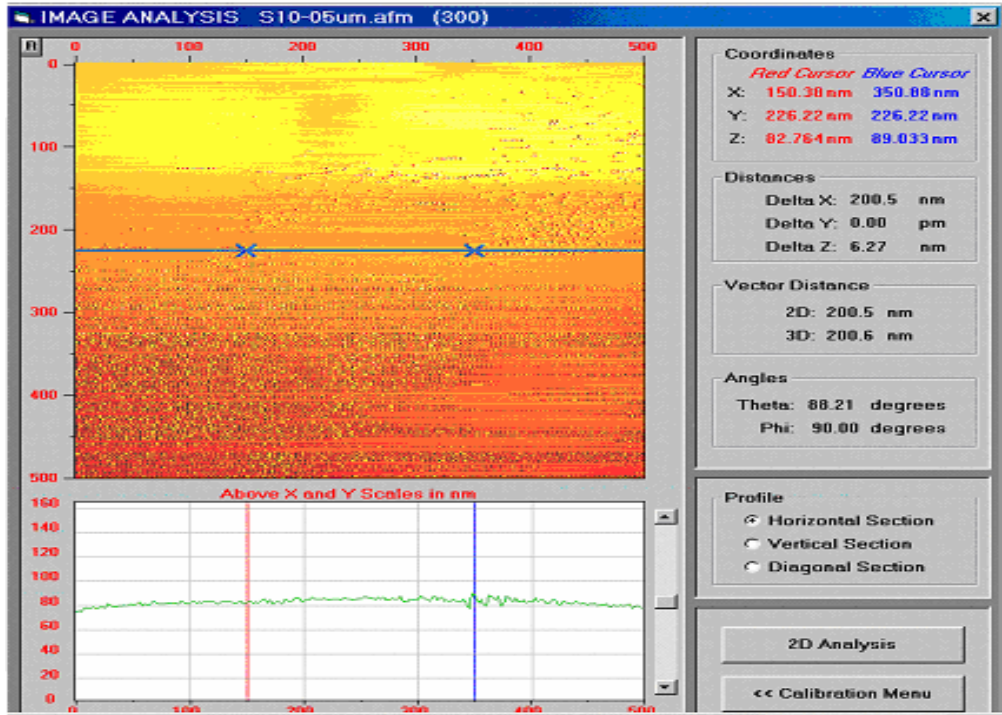


(b)

Şekil 6.6.1: Cam yüzey üzerine üretilen 10 tabaka LB filme ait (a) 500 nm x 500 nm boyutlarında (a) üç boyutlu (b) üç boyutlu grafik görüntüleri



(a)



(b)

Şekil 6.6.2: Cam yüzey üzerine üretilen 20 tabaka LB filme ait 500 nm x 500 nm boyutlarında (a) üç boyutlu (b) üç boyutlu grafik görüntüleri

Atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak farklı tabakalarda cam yüzey üzerine üretilen LB filmlerin yüzey morfolojisi incelendiğinde, fotoğraflarda tek renk hakim olmamasına karşın homojen ve düzenli yapıda ince filmler üretildiği söylenebilmektedir. Bu bize HN30 maddesi ile LB ince filmi üretilebildiğini göstermekte ve QCM ve UV-görünür sonuçlarını desteklemektedir.

6.7 HN30 Maddesinin Organik Buhar Etkileşmeleri

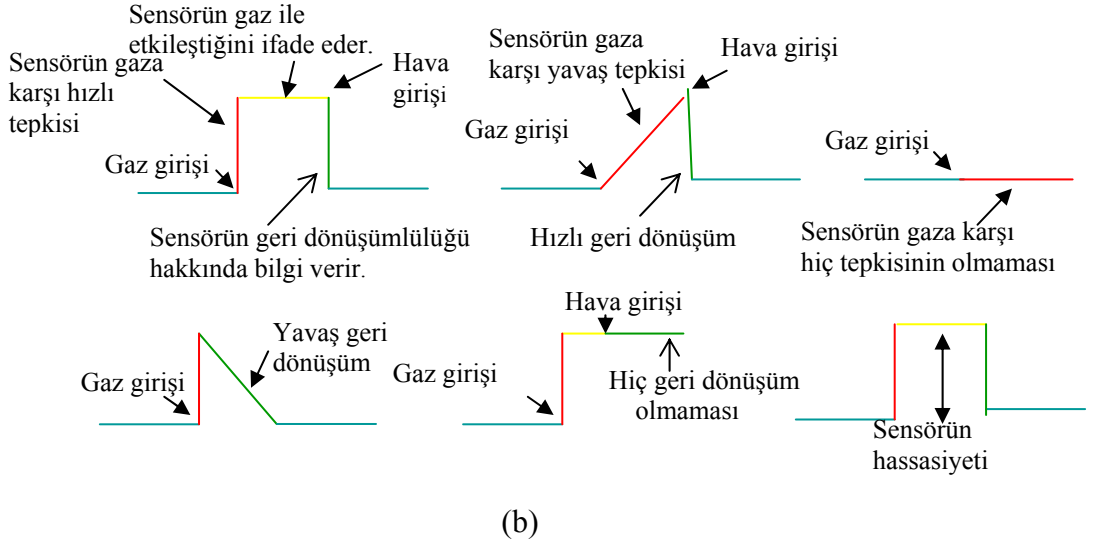
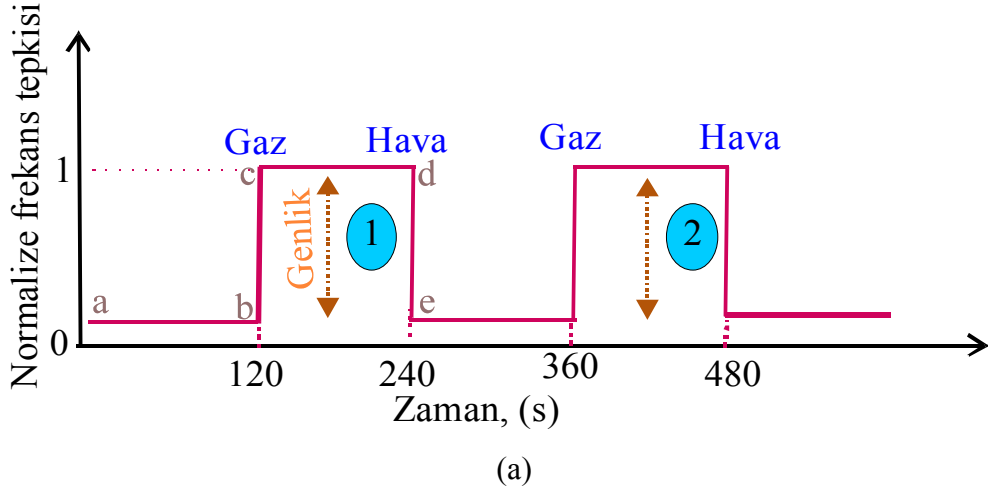
Bu bölümde kuartz kristal üzerine 21 tabaka kaplanmış HN30 maddesinin zararlı organik buhar ile etkileşmeleri incelenmiştir. Üretilen bu film, beş farklı organik buhar (benzen, izopropil alkol, etil alkol, kloroform ve toluen) için LB gaz sensör denemelerinde kullanılmıştır.

Şekil 6.7.1 a'da gaz sensörüne ait kinetik çalışma gösterilmektedir. Kristalin bulunduğu ortama gaz ve hava iki dakikalık aralıklarla verilmiştir ve frekans değişimi incelenmiştir. 0 ile 120 saniye arasında şekilden de görüldüğü gibi a-b aralığında ortamda hava bulunmaktadır. 120. saniyede (b noktasında) ortama organik buhar gönderildiğinde kristalin rezonans frekansındaki değişim bir maksimum değere çıkmaktadır (b-c aralığı). Buna göre frekanstaki bu değişimin organik buhar verilir verilmez gerçekleşmesi, ince filmin organik buhara karşı hızlı tepki verdiğini göstermektedir. Frekans değişimi zamanla azalarak belli bir değerden sonra frekans, sabit bir değer almaktadır (c-d aralığı). Frekansın belli bir değerden sonra sabit kalması, yani çıkabildiği maksimum değerden (d noktasından) sonra ilk frekans değerine (e noktasına) geri dönmemesi ince filmin gaz ile etkileşiminin devam ettiğini ifade eder, geri dönmesi ise gaz moleküllerinin ortamdan uzaklaştığını gösterir. Organik buharı (c-d aralığında) 2 dakika ortamda kalmış, 240. saniyede (d noktasında) ortama hava verilmiş ve kristalin rezonans frekansının da eski değerine (e noktasına) dönmesi beklenir. Böylece sensör yeni bir ölçüm için hazır hale gelmiştir. Bu ise kullanılan ince film sensörünün geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir. Eğer ortama hava verildikten sonra kristalin rezonans frekansı eski değerine dönmezse, sensör kendini yenileyemediği için yeni bir ölçüme hazır değil demektir. Bu ise kullanılan ince film sensörünün geri

dönüşümlü olmadığını göstermektedir. Benzer şekilde ortama iki kez organik buharı gönderilmiş ve frekans değişimi kaydedilmiştir. Her defasında buhara karşı verilen tepkiler yaklaşık aynıdır. Ortama hava verildiğinde ise üç durumda da sistemin eski frekans değerine dönmesi, geri dönüşümlü olduğunun göstergesidir.

Şekil 6.7.1 a'da gösterilen 1. ve 2. şeklin birbiri ile aynı olması beklenir. Şekillerin aynı olması sistemin verimli çalıştığına bir göstergesidir. Ayrıca genliğin büyüklüğü (frekansta meydana gelen değişiminin büyüklüğü) sensörün gaza karşı hassasiyeti hakkında bilgi verir. Frekansta meydana gelen değişimin büyüklüğü ise organik buhar moleküllerinin ince film ile etkileşme miktarını gösterir. Organik buhar moleküllerinin ne kadarı yüzey tarafından tutulur ve ince film tabakaları arasına girerse, kuartz üzerinde o kadar kütle artışı olacak ve frekans o miktarda değişecektir.

Şekil 6.7.1 b'de ise gaza ait kinetik çalışma özetlenmiştir. Ortama gaz ve hava verildiğinde gaz sensörünün gösterdiği tepki frekans değişimine göre yorumlanmıştır. Bu yorumlar doğrultusunda gaz sensörünün göstereceği hızlı tepki, seçicilik, hassasiyetlik ve geri dönüşümlü tepki hakkında bazı bilgiler elde edilebilir.



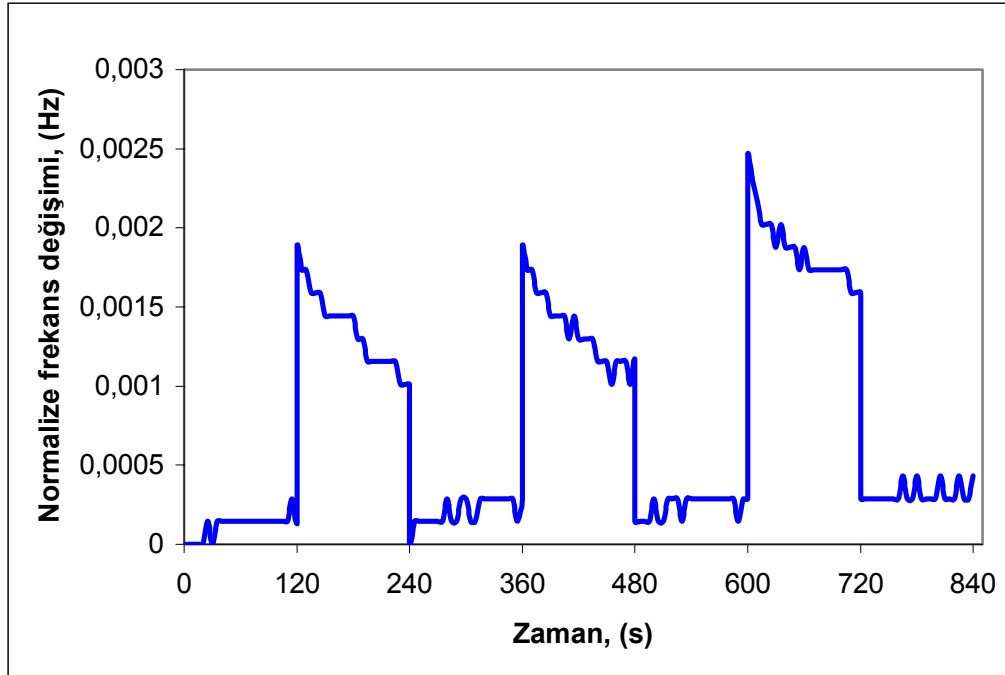
Şekil 6.7.1: Gaz sensörüne ait (a) kinetik çalışma (b) kinetik çalışmanın özeti

6.7.1 HN30 Maddesinin Benzen Buharı ile Etkileşmesi

0 ile 120 saniye arasında ortamda hava bulunmaktadır. 120. saniyede benzen buharı gönderildiğinde kristalin rezonans frekansındaki değişim Şekil 6.7.1.1'deki grafikte görülmektedir. Ortama benzen buhar molekülleri girdiğinde frekans hızla artmakta ve bir maksimum değere çıkmaktadır. Dikkat edilirse organik buhar verilir verilmez frekansın hızlı bir şekilde değişmesi, ince filmin benzen buharına karşı

hızlı tepki verdiğini göstermektedir. Frekans belli bir değişimden sonra yaklaşık olarak sabit bir değer almaktadır. Bu zaman aralığında frekansın sabit değerde kalması ince filmin benzen buharı ile etkileştiğini ifade eder. Benzen buharı 2 dakika ortamda kalmış, 240. saniyede ortama hava verilmiş ve kristalin rezonans frekansının da eski değerine döndüğü gözlenmiştir. Bu ise kullanılan ince film sensörünün geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir. Eğer frekans değeri hava verildikten sonra eski değerine dönmeseydi, HN30 maddesi ile kaplanan ince film sensörünün geri dönüşümlü olmadığı, bu maddeden yapılabilecek gaz sensörünün tek kullanımlık olduğu anlamına gelirdi. Benzer şekilde ortama üç kez benzen buharı gönderilmiş ve frekans değişimi kaydedilmiştir. Her defasında buhara karşı verilen tepkiler yaklaşık aynıdır.

Sonuç olarak HN30 maddesi ile üretilen LB gaz sensörünün benzen buharına karşı duyarlı olduğu söylenebilir. Ortama hava verildiğinde sistemin rezonans frekansının eski değerine dönmesi, etkileşimin geri dönüşümlü olduğunu gösterir. Böylece HN30 molekülü kullanılarak üretilen LB gaz sensörü benzen buharının tespitinde kullanılabilir.

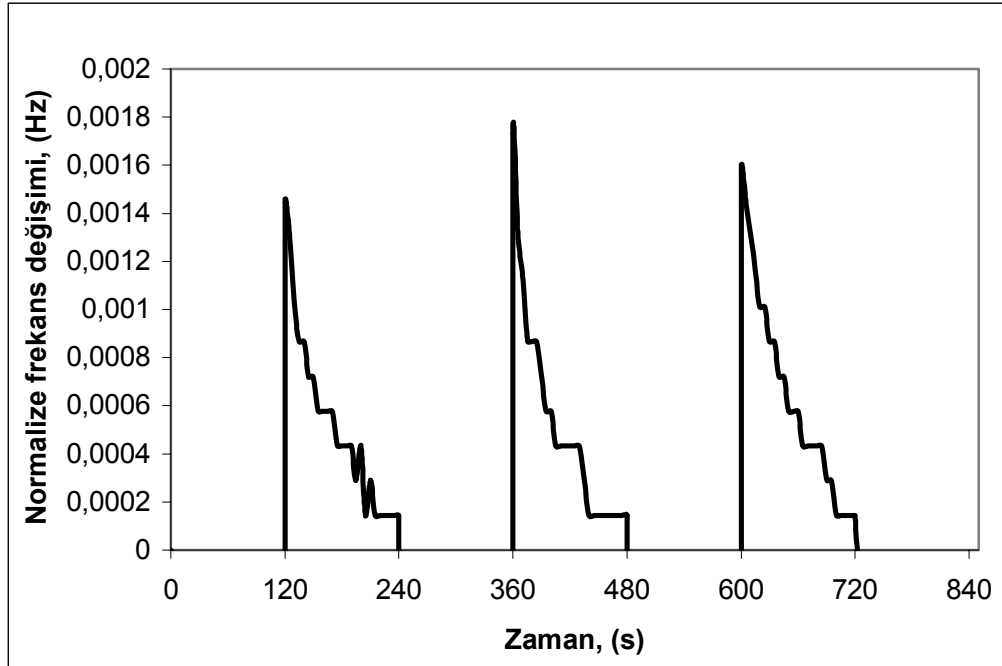


Şekil 6.7.1.1: HN30 LB filmin benzen buharı ile etkileşmesi

6.7.2 HN30 Maddesinin İzopropil Alkol Buharı ile Etkileşmesi

Şekil 6.7.2.1’de HN30 molekülü ile üretilen LB filmin izopropil alkol buharı ile etkileşmesi verilmiştir. 0-120. saniyeler arasında ortamda hava molekülleri bulunmaktadır. 120. saniyede ortama izopropil alkol buharı verilmiş ve frekans değişimi gözlenmiştir. İzopropil alkol buharı da, benzen de olduğu gibi frekans hızla artmakta ve bir maksimum değere çıkmaktadır. Fakat üretilen ince filmin izopropil alkol buharı için benzende olduğu gibi geri dönüşümlü olduğu söylenemez. Ortama 2 dakika sürelerle üç kez verilen buhar, sistemde yaklaşık aynı tepki gözlenmiştir. Buradan LB filmin izopropil alkol molekülleri ile etkileştiği anlaşılmaktadır. Bu etkileşmenin fazla olduğu pek söylenemez. Çünkü frekans maksimum değerine ulaştıktan belli bir sonra yaklaşık olarak sabit olması beklenir. Bu durum izopropil alkol için tam olarak görülmemektedir.

Sonuç olarak HN30 maddesi ile üretilen bu LB gaz sensörü, izopropil alkol buharı için hızlı tepki göstermesine karşın hassas bir gaz sensörü olarak kullanılması uygun olmayabilir.

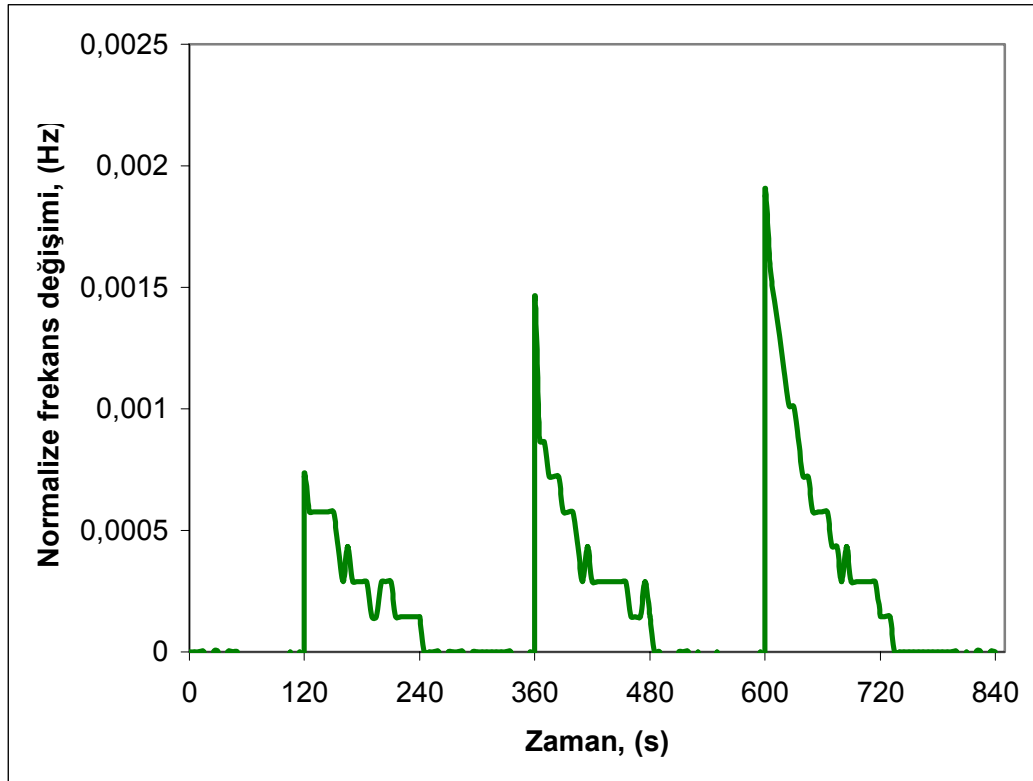


Şekil 6.7.2.1: HN30 maddesinin izopropil alkol ile etkileşmesi

6.7.3 HN30 Maddesinin Etil Alkol Buharı ile Etkileşmesi

HN30 molekülü ile üretilen LB gaz sensörünün etil alkol buharı ile etkileşmesi Şekil 6.7.3.1’de gösterilmektedir. Ortama üç kez verilen etil alkol buharı sistemde farklı tepkilere neden olmuştur. Şekil 6.7.3.1’den dikkat edilirse ortama etil alkol buharı verilir verilmez frekanstaki değişim, sırası ile 120. saniyede, 360. saniyede ve 600. saniyedeki değişim birbirinden farklı durumdadır. Frekanstaki değişim en fazla 600. saniyede sonra 360. saniyede ve en az 120. saniyede gerçekleşmiştir. Bu tepkilerin birbirinden farklı olması ince filmin etil alkol buharıyla etkileştiğini ancak bu buharı karşı elde edilen sonuçların güvenilir olmadığını gösterir.

Sonuç olarak HN30 maddesi ile üretilen bu LB gaz sensörü, etil alkol buharı için hassas bir gaz sensörü olarak kullanılması güvenilir değildir.

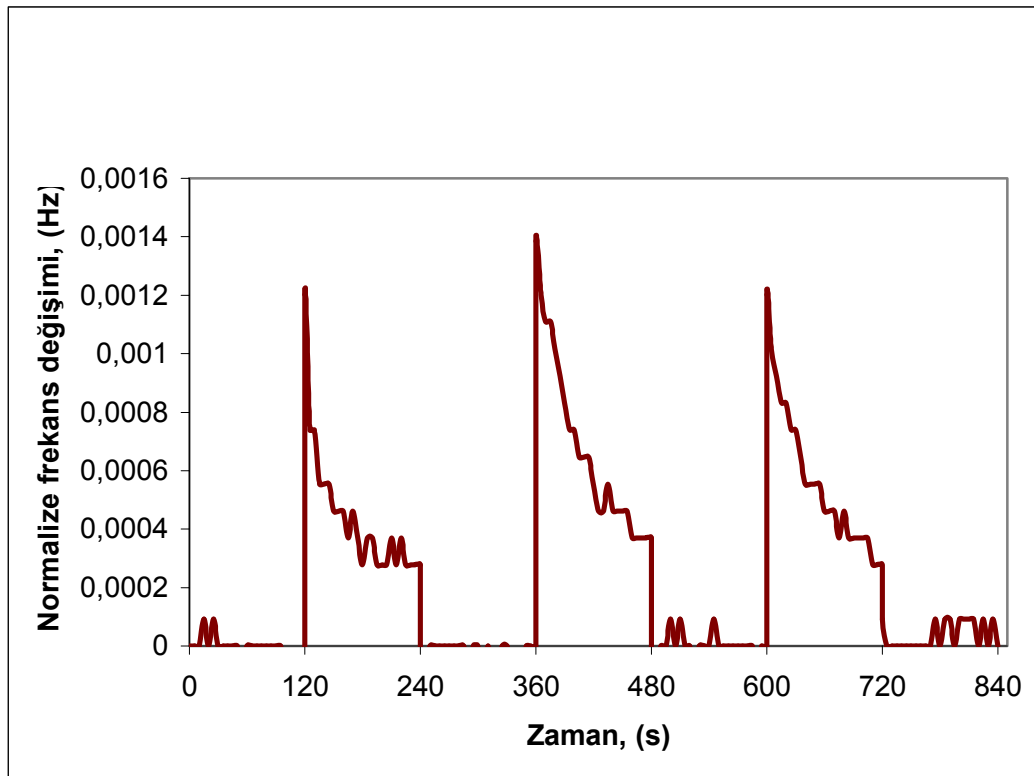


Şekil 6.7.3.1: HN30 LB filmin etil alkol buharı ile etkileşmesi

6.7.4 HN30 Maddesinin Toluen Buharı ile Etkileşmesi

Şekil 6.7.4.1’de HN30 molekülü ile üretilen LB filmin toluen buharı ile etkileşmesi verilmiştir. Toluen buharı da benzen de olduğu gibi bir tepki oluşturmaktadır. Ortama 2 dakika sürelerle üç kez verilen buhar, sistemde yaklaşık aynı tepki gözlenmiştir. Buradan LB filmin toluen molekülleri ile etkileştiğini anlaşılmaktadır. Ayrıca ortamdaki gaz moleküllerinin uzaklaştırılması sonucu rezonans frekansının eski değerine geri dönmesi, toluen buharı için de sistemin geri dönüşümlü olduğunu gösterir.

Sonuç olarak, HN30 molekülü toluen buharı için geri dönüşümlü tepki göstermesine rağmen, frekans değişimi benzen buharındaki frekans değişimine göre daha azdır. Bu yüzden toluen buharı HN30 molekülüne karşı duyarlılığı benzen buharına göre daha az olduğu söylenebilir.

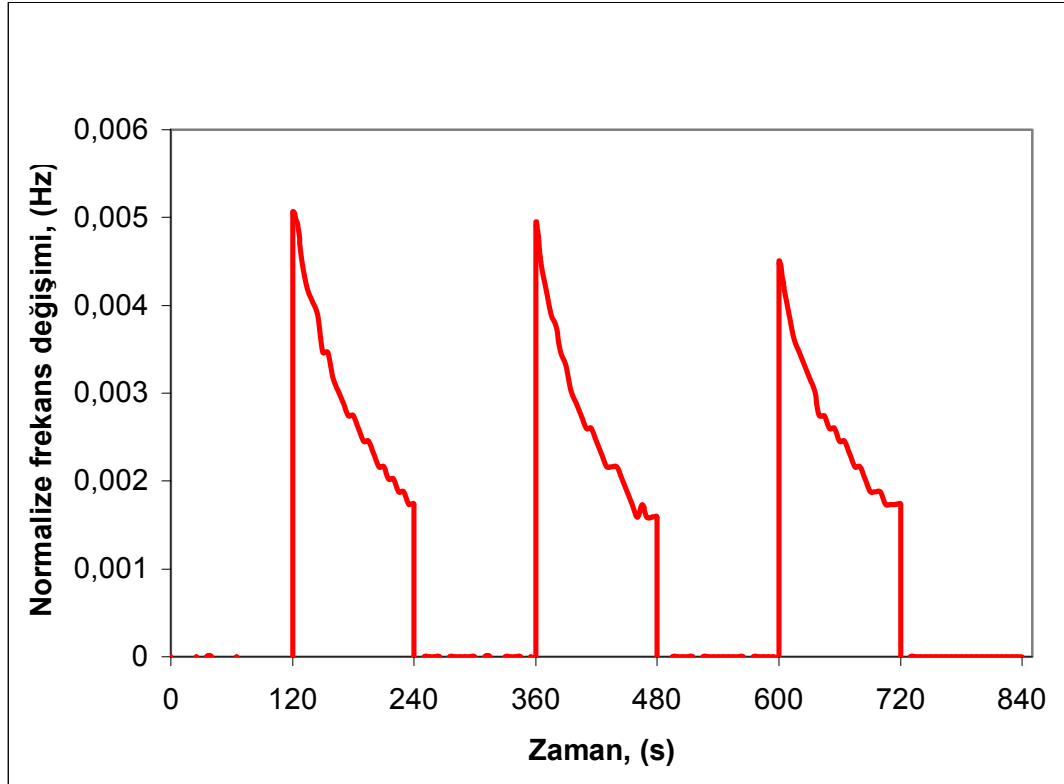


Şekil 6.7.4.1: HN30 LB filmin toluen buharı ile etkileşmesi

6.7.5 HN30 Maddesinin Kloroform Buharı ile Etkileşmesi

Şekil 6.7.5.1’de HN30 molekülü ile üretilen LB filmin kloroform buharı ile etkileşmesi verilmiştir. Diğer buharlarda olduğu gibi kloroform buharı da üç kez 2 dakikalık sürelerle LB filminin bulunduğu ortama gönderilmiştir. Gaz molekülleri ile ince filmin etkileşmesi sonucu kristalin rezonans frekansında değişiklikler gözlenmiştir.

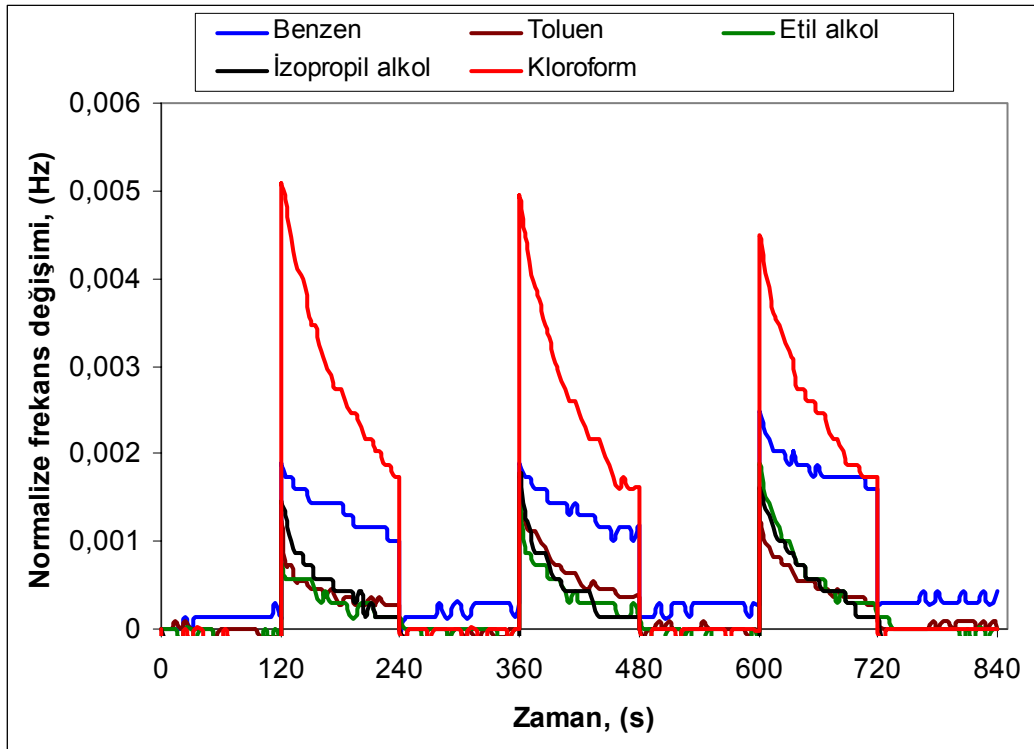
Sonuç olarak HN30 maddesi ile üretilen LB gaz sensörünün kloroform buharına karşı duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Ortama hava verildiğinde sistemin rezonans frekansının eski değerine dönmesi, etkileşimin geri dönüşümlü olduğunu gösterir. Böylece HN30 molekülü kullanılarak üretilen LB gaz sensörü kloroform buharının tespitinde kullanılabilir.



Şekil 6.7.5.1: HN30 LB filmin kloroform buharı ile etkileşmesi

6.7.6 Organik Buhar Etkileşmelerinin Değerlendirilmesi

Şekil 6.7.6.1’de üretilen LB gaz sensörünün beş buhar ile olan etkileşmeleri karşılaştırılmaktadır. Bazı buharlar için, üretilen bu ince filmin geri dönüşümlü olduğu grafikten görülmektedir. Buharlara verilen tepkiler karşılaştırıldığında HN30 maddesi ile üretilen LB filminin en fazla kloroform buharı ile etkileştiği görülür. İdeal bir gaz sensöründen beklenen, sensör maddesinin seçici olmasıdır. Bu nedenle HN30 maddesi kloroform ve benzen buharı için uygun bir gaz sensör maddesidir. Ancak etil alkol, izopropil alkol ve toluen buharları için iyi bir sensör maddesi olmadığı söylenebilir. Çünkü etil alkol, izopropil alkol ve toluen ile gerçekleşen etkileşmeler yaklaşık birbirine yakındır. Bu sebepten gaz sensörü bu üç gaz arasında bir ayırım yapamaz. HN30 maddesi benzen buharı için toluen, izopropil alkol ve etil alkol buharına göre daha fazla etkileştiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda LB ince filmin kloroform buharına karşı diğer buharlardan daha duyarlı olduğu gözlenmiş ve HN30 molekülü ile LB gaz sensörü üretilerek kloroform buharının tespitinde kullanılabilir.



Şekil 6.7.6.1: Üretilen LB filmin tüm organik buharlar için kinetik çalışması

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

HN30 kod isimli 1,3-bis-(4-imino-3-hidroksibenzoikasit) indan organik maddesi bu çalışmada LB ince film maddesi olarak kullanmak için seçilmiştir. İlk aşamada HN30 maddesi kloroform ve dimetilsülfoksit çözücüleri yardımı ile belli konsantrasyon oranlarında çözeltiler hazırlanmıştır.

HN30 maddesinden hazırlanan çözelti izoterm grafiği elde etmek için su yüzeyine serpildi ve moleküllerin su yüzeyindeki davranışlarının incelendiği izoterm grafiğinden HN30 maddesi için katı faz aralığı $\sim 15 - 25 \text{ mN m}^{-1}$ yüzey basınç değerleri arasında olduğu tespit edilmiştir. Moleküllerin ancak bu katı faz aralığında su yüzeyinde düzgün tek tabaka oluşturdukları için HN30 maddesine ait film üretimi 22.5 mN m^{-1} yüzey basınç değerinde gerçekleştirilmiştir.

İzoterm grafiği yardımıyla HN30 maddesine ait ince film üretimi için en uygun basınç değeri belirlendikten sonra aynı grafik yardımıyla molekül başına düşen alanda hesaplanmıştır. Tablo 6.3.1.1'de gösterildiği gibi molekül başına düşen alanın katı fazda $\sim 9 - 5 \text{ \AA}^2$ değerleri arasında olduğu hesaplanmıştır. Diğer fazlardaki molekül başına düşen alanın katı fazdan daha büyük olduğu tespit edilmiş ve HN 30 maddesine ait moleküller artık birbirine değecek kadar yakın ve bu moleküllerin su yüzeyinde HN30 maddesi ile LB ince film üretiminin gerçekleşebilmesi için gerekli olan düzenli bir tabaka oluşturdukları anlamına gelir.

Bu çalışmada HN30 maddesi kullanılarak çok katlı LB ince filmler cam ve kuartz kristal yüzeyleri üzerinde üretilmiştir. Cam yüzey üzerinde üretilen ince filmlerin karakterizasyonu için UV-görünür spektroskopisi ve AFM, kuartz yüzey üzerine üretilen ince filmlerin karakterizasyonu için QCM sistemi kullanılmıştır.

Kuartz kristal yüzey üzerine HN30 maddesine ait 21 tabaka LB film üretimi Şekil 4.3.1.1'de gösterildiği gibi Nima 622 LB ince film teknesinin tek vagonlu modu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kuartz kristal yüzey üzerine üretilen filmler Şekil 4.6.1'de gösterildiği gibi Y-tipi LB ince filmleridir.

QCM sistemi kullanılarak HN30 maddesi ile 9 MHz kuartz kristal üzerine 7 mN m^{-1} sabit yüzey basıncında ve 4.5 MHz kuartz kristal üzerine 22.5 mN m^{-1} sabit yüzey basınç değerinde kaplanan 21'er tabaka LB filminin kütleyle bağlı frekans değişimleri incelenmiştir. Bu kütleyle bağlı frekans değişimini veren Şekil 6.4.5.1 ve Şekil 6.4.5.2'deki grafiklere bakıldığında tabaka başına frekansta meydana gelen değişimlerin yaklaşık eşit ve grafiğin lineer olduğu görülmektedir. Lineer ilişki her tabakanın transfer işlemi sırasında, kuartz kristal üzerine eşit miktarda kütle transfer edildiğini göstermektedir. Bu çalışmada farklı yüzey basınçlarında farklı kuartz kristaller üzerine ince film üretimi gerçekleştirildi.

Cam yüzey üzerine HN30 maddesine ait 20, 30, 40, 50 ve 60 tabaka LB film üretimi Şekil 4.3.2.1'de gösterildiği gibi Nima 622 LB ince film teknesinin çift vagonlu modu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu tekne modunda üretilen LB ince filmleri Şekil 4.6.1'de gösterildiği gibi Z-tipi LB ince filmleridir.

HN30 maddesi ile cam yüzey üzerine kaplanan LB ince filmlerin karakterizasyonu için kullanılan tekniklerden bir tanesi de UV-görünür spektroskopisi'dir. Üretilen LB filmlerinin düzeni ve üst üste transfer edilen tabakaların yapısı hakkında bilgi edinebilmek için tabaka sayısına bağlı soğurma şiddetinin incelenmesi yapılmıştır. Üretilen çok katlı LB filmler düzenli ise tabaka sayısı attıkça soğurma şiddetinin artması beklenir. HN30 maddesi için 540 nm ve 620 nm'de bu ilişki incelendiğinde Şekil 6.5.3 ve Şekil 6.5.4'den tabaka sayısı arttıkça soğurma şiddetinin de arttığı rahatlıkla görülebilmektedir. Dikkat edilirse 60 tabakalara çıkılmasına rağmen lineerliğin bozulmadığı görülmektedir. Bu durum bize HN30 maddesi ile üretilen LB ince filmleri üretimi esnasında her tabakanın düzenli ve birbirleriyle özdeş olarak transfer edildiği ve HN30 maddesi ile çok katlı LB filmlerin üretilebileceğini göstermektedir.

HN30 maddesi ile cam yüzey üzerine kaplanan LB ince filmlerin karakterizasyonu için kullanılan tekniklerden diğeri de AFM'dir. Cam yüzey üzerine kaplanan HN30 maddesine ait 10 ve 20 tabaka LB ince filmlerine ait üç boyutlu AFM görüntüleri Şekil 6.6.1 ve Şekil 6.6.2'de gösterilmiştir. AFM fotoğrafının genelinde tek renk hakim olması beklenir. HN30 maddesine ait 10 ve

20 tabaka AFM fotoğraflarında bölgelerin büyük çoğunluğunda tek renk hakimdir. Farklı rengin gözleendiği bölgelerde ise daha az maddenin transfer olduğu anlaşılmaktadır. Her bölgenin tamamen aynı renkte olmamasına karşın, cam yüzey üzerine kaplanan HN30 maddesine ait 10 ve 20 tabaka LB ince filmlerin yaklaşık olarak homojen yapıya sahiptir denilebilir.

UV-görünür spektroskopisi, AFM ve QCM sistemi ile elde edilen sonuçlar cam ve kuartz yüzey üzerine HN30 maddesi ile kaplanan LB ince filmlerin homojen olduğu ve bu madde ile çok katlı düzenli LB filmlerin üretilebileceğini göstermiştir.

Kuartz kristal üzerine 21 tabaka kaplanmış HN30 maddesinin çeşitli zararlı organik buhar ile etkileşmeleri QCM sistemi ile incelenmiştir. Üretilen bu filmin beş farklı organik buhar (benzen, izopropil alkol, etil alkol, kloroform ve toluen) ile LB gaz sensör denemelerinde kullanılmıştır. Organik buhar işlemi kuartz kristalin bulunduğu ortama gaz ve havanın iki dakikalık aralıklarla verilmesi ve zamana bağlı frekans değişiminin incelenmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.7.1.1'de LB filmin benzen buharı ile etkileşimi incelendiğinde, ince filmin benzen buharına, gözlenen frekans değişiminden dolayı hızlı tepki verdiği ve ortama hava verildiğinde sistemin rezonans frekansı eski değerine döndüğü için geri dönüşümlü olduğunu göstermiştir. Şekil 6.7.2.1'de LB filmin izopropil alkol buharı ile etkileşmesi verilmiştir. Bu grafikten ince filmin izopropil alkol buharına karşı hızlı tepki göstermesine rağmen frekansın belli bir değerden sonra sabit kalmamasından dolayı izopropil alkol ile ince filmin fazla etkileşmediği anlaşılmıştır. Aynı zamanda pek geri dönüşümlü olduğu söylenemez. Bu durumda ince filmin izopropil alkol buharına hassas bir gaz sensörü olarak kullanılması uygun olmayabilir. Şekil 6.7.3.1'deki grafik incelendiğinde ince filmin etil alkol buharına karşı pek hassas olduğu söylenemez. Şekil 6.7.4.1'de ince filmin toluen buharına karşı benzen buharına benzer tepki göstermiştir. Şekil 6.7.5.1'de ince filmin kloroform buharına olan tepkisi incelendiğinde ince filmin kloroform buharına karşı hassas olduğu ve ortama hava verildiğinde sistemin rezonans frekansının ilk değerine (kuartz kristalin organik buhara maruz bırakılmadan önceki frekans değeri) dönmesi, etkileşimin geri dönüşümlü olduğunu göstermiştir.

Şekil 6.7.6.1’de HN30 maddesinden üretilen LB ince filmin tüm organik buharlara verdiği tepki karşılaştırıldığında üretilen LB ince filmin en fazla kloroform buharına tepki verdiği, kloroforma diğer organik buharlardan daha duyarlı olduğu ve HN30 molekülü ile LB gaz sensörü üretilerek kloroform buharının tespitinde kullanılabileceği söylenebilir.

Bu tez kapsamında yapılan araştırmaların yanında daha sonra yapılabilecek çalışmaları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

1. HN30 maddesine ait LB ince film üretimi için uygun yüzey basınç değerini 22.5 mN m^{-1} olarak belirlenmişti. LB ince film üretimini farklı yüzey basınç değerlerinde gerçekleştirip, üretilen filmin kalitesi karşılaştırılabilir. Yüzey basınç değerlerini HN30 maddesine ait izoterm grafiğindeki katı (düzenli) faz aralığında belirlememiz gerektiği unutulmamalıdır.
2. HN30 maddesinin ve diğer indandion maddelerinin farklı organik buharlara karşı duyarlılığı incelenebilir.
3. İndandion maddeleri ile üretilebilecek LB ince filmleri organik sıvılara maruz bırakılırsa, ince film ile organik sıvı arasındaki etkileşim incelenebilir.

8. KAYNAKÇA

- [1] <http://www.cevreorman.gov.tr/index.htm>, (16.11.2005).
- [2] <http://www.rshm.saglik.gov.tr/bolmler/bolumdetaylar/cevresagligi/havakirliligi> (11.11.2005).
- [3] Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., Dış Ortam Hava Kirlenmesi, T.C. Sağlık Bakanlığı, (2001).
- [4] [yayin@die.gov.tr.](mailto:yayin@die.gov.tr), Haber Bülteni, Hava Kirliliği, Devlet İstatistik Enstitüsü, 99, (27.06.2005).
- [5] Hava Kirliliğine Genel Bakış, Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığı Çevre Sağlığı Araştırma Müdürlüğü, (2001).
- [6] Yeşilyurt, C., Akcan, N., Hava Kalitesi İzleme Metodolojileri ve Örneklem Kriterleri, T.C. Sağlık Bakanlığı, Ankara, (2001).
- [7] <http://www.kimyaokulu.com/molekulmoddeli/hidrokarbon.htm>, (03.12.2005).
- [8] <http://www.koeri.boun.edu.tr/meteoroloji/hkirli1.htm>, (11.11.2005).
- [9] <http://www.pergeysc.com/perge.htm>, (04.01.2006).
- [10] Karlık B., Tehlikeli ve Zararlı Kokuları Gerçek-Zamanlı Tanıma ve Koku Bilgisinin İletimi, Havacılık İleri Teknolojiler ve Uygulamaları Sempozyumu, Hava Harp Okulu, İstanbul, (2004).
- [11] Çirkinoğlu A., Çevre kirliliği ve çevre kirliliğinde kullanılan gaz dedektörleri, Bitirme Çalışması, Fizik Eğitimi Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, (2001).
- [12] Saxena, V., Choudhury, S., Gadkari, S.C., Gupta, S.k., and Yakhmi, J.V., "Room temperature operated ammonia gas sensor using polycarbazole Langmuir-Blodgett film", *Sensors and Actuators*, B 107, (2005), 277-282.
- [13] Huo, L.H., Cheng, X.L., Zhao, H., Gao, S., Xu, Y., Zhao, J.G., "Preparation, characterization and gas sensitivity of copper phthalocyanine derivatives LB films", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 257–258, (2005), 137–141.
- [14] Xiea, D., Jiang, Y., "The properties of praseodymium bis[octakis(octyloxy)-phthalocyaninato] complex Langmuir–Blodgett films for NO₂ sensor", *Sensors and Actuators*, B 93, (2003), 379-383.

- [15] Çapan, R., Evyapan, M. Namlı, H., Turhan, O. and. Stanciu, G. A., "Characterization of a Novel-1,3-Bis(p-iminobenzoic acid)indane-Langmuir-Blodgett Film for Organic Vapor Sensing", *J.Nanosci. Nanotech.*, 5, 7, (2005), 1108-1112.
- [16] Cui, D., Cai, X., Han, J., He, Z., Zhu, H., and Feng, G., "Lipid LB Films for room temperature ethanol gas assay", Cui, D., Cai, X., HAN, J., He, Z., Zhu, H., and Feng, G., *Sensors and Actuators*, B 45, (1997), 229-232.
- [17] Çapan, R., Açıkbaş, Y., Evyapan, M. "A study Langmuir-Blodgett thin film for organik vapor", *Materials Letters detection*, accepted 9 April (2006).
- [18] "The Fabrication of Gas Sensor Using the Resonant Frequency and Admittance of Quartz Crystal Analyzer", Kim, J.M., Kang, H.W., Kwon, Y-S, *Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ.*, Pusan 604-714, Korea May 25-30, Proceedings of the 5th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, (1997), Seoul, Korea.
- [19] Saitoh, A., Munoz, S., Moriizumi, T., "Characterization of QCM Odor Sensors Coated with LB Films", *Tokyo Institute of Technology*, Tokyo 152, 1997 International Conference on Solid-state Sensors and Actuators Chicago, June, (1997), 16-19.
- [20] Shin, H-K., Choi, Y-S, Lee, B-J., Kwon, Y-S., "Characteristics of organic gas sensitivity in copolymer LB Films", *Synthetic Metals* 86, (1997), 2253-2254.
- [21] Çapan İ., "Organik ince filmlerin Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği ile üretilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, (2003).
- [22] Qian, D.J., Nakamura, C., Miyaki, J., "Mixed monolayers of phospholipids with a viologen and the electrochemical properties in Langmuir-Blodgett films", 175, (2000), 93-98.
- [23] Yamamoto, T., Umemura, Y., Sato, O., Einaga, Y., "Photomagnetic Langmuir-Blodgett films consisting of azobenzene and Prussian Blue: Correlation between the film structure and the photomagnetic efficiency", *Science and technology of Advanced Materials*, 7, (2006), 134-138.
- [24] Oh, S.Y., Park, J.K., Ko, C.B., Choi, J.W., "Patterning of photosensitive polyimide LB film and its application in the fabrication of biomolecular microphotodiode array", *Biosensors and Bioelektronics*, 19, (2003), 103-108.
- [25] Babudri, F., Farinola, G.M., Giancane, S., Naso, F., Rella, R., Scarpa, A., Valli, L., "Deposition and application in gas sensors of thin films of a bridged chain dialkoxo PPV derivative", *Materials Science and Engineering*, 22, (2002), 445-448.

- [26] Capan, R., "Langmuir-Blodgett Thin Film Technology in The Nanotechnology", *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8, 2, (2004), 17-22.
- [27] Rivera, E., Carreon-Castro, M.D.P., Buendia, I., Cedillo, G., "Optical properties and aggregation of novel azo-dyes bearing an end-capped oligo(ethylene glycol) side chain in solution, solid state and LangmuireBlodgett films", *Dyes and Pigments* 68, (2006), 217-226.
- [28] Çapan, R., Richardson, T.H., "Pyroelectric effect in a mixed polysiloxane/eicosylamine Langmuir-Blodgett Thin Film", *Materials Letters*, 25, (2004), 3131-3135.
- [29] Kato, K., Dooling, C.M., Shinbo, K., Richardson, T.H, Kaneko, F., Tregonnig, R., Vysotsky, M.D., Hunter, C.A., *Colloids and Surfaces A: Physichem. Eng. Aspects*, 198-200, (2002), 811–816.
- [30] Rell, R., Siciliano, P., Quaranta, F., Primo, T., Vali, L., Schenetti, L., Mucci, A., Iarossi. D, *Sensors and Actuators*, B 68, (2000), 203-209.
- [31] Xie, D., Jrang, Y., Pan, W., Li, D., Wu, Z. and Li, Y., *Sensors and Actuators*, B 81, (2002), 158-164.
- [32] Matsuo, H., Kuniyoshi, S., Kudo, K. and Tanaka, K., *Synthetic Metals*, 115, (2006), 37-39.
- [33] Walton, D.J., Miller, Lisi, Peterson, I.R., Bradford, A., Worsfold, O., Scheerder, J., Parry, D.A, Forkan, M.G., Malins, C., MacCraith, B.D., *Synthetic Metals*, 109, (2000), 91-96.
- [34] Miura, Y.F., Horikiri, M., Tajima, S., Wakaita, T., Saito, S., Sugi,M., *Synthetic Metals*, 133-134, (2003), 663-664.
- [35] Miura, Y.F., Horikiri, M., Saito, S-H., Sugi,M., *Solid State Communications*, 113, (2000), 603-605.
- [36] Apaydın, F., Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ankara, Ders Kitapları No: 3, (1996).
- [37] Petty M.C., Monolayer Materials, Langmuir-Blodgett films, Cambridge University Press, Cambridge, (1996).
- [38] Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., Enstrümantal Analiz Yöntemleri, *Hacettepe Üni. Yayınları*, A-64, (1997).
- [39] Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Ankara, Gazi kitapevi, (1998).

- [40] <http://www.cem.msu.edu/reusch/spectrpy/uv.spec.htm.u2>, (11.02.2006).
- [41] Feng, Y., Li, D., Wang, Y., Evans, D-G, Duan, X., " Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxide", *Polymer Degradation and Stability* 91, (2006), 789-794.
- [42] Hahn, M-S., Taite, L-J., Moon, J.J., Rowland, M.C., Ruffino, K.A., West, J.L., "Photolithographic patterning of polyethylene glycol hydrogels", *Biomaterials* 27, (2006), 2519–2524.
- [43] Chouldhury, S., Chitra, R., Yakhmi, J.V., "Studies on the formation of Langmuir monolayer and Langmuir–Blodgett films of octadecyl amine-bromocresol purple dye complex", *Thin Solid Films*, 440, (2003), 240–246.
- [44] Takahashi, M., Okuhara, T., Yokohari, T., Kobayashi, K., *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, (2006), 212–219.
- [45] Schmidt, H., Naumann, M., Müller, T.S., *Thin Solid Films* 502, (2006), 132–137.
- [46] Haser S.M., Pauldrach A.W.A., Lennon D.J., Kudritzki R.P., Lennon M., Puls J. and Voels S.A., *Astronomy and Astrophysics*, 330, (1998), 285-305.
- [47] Ito, T., Yamase, T., " Molecular luminescence spectroscopy of decatungstoeuropate Langmuir-Blodgett monolayers", *Journal of Alloys and Compounds*, 408–412, (2006), 813–815.
- [48] Fernande, A.N., Richardson, T.H., "*Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*", accepted 20 December 2005.
- [49] Heriot, S.Y., Zhang H-L., Evans, S.D., "Multilayers of 4-methylbenzenethiol functionalized gold nanoparticles fabricated by Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer deposition", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, accepted 4 December 2005.
- [50] Matsuzawa, Y., Noguchi, S., Sakai, H., Abe, M., Matsumoto, M., "Hybrid Langmuir and Langmuir-Blodgett films composed of amphiphilic cyclodextrins and hydrophobic azobenzene derivative", *Thin Solid Films*, accepted 12 December 2005.
- [51] <http://yunus.hacettepe.edu.tr/dogan/ders.html>, (27.10.2005).
- [52] <http://stm2.nrl.navy.mil.html>, (21.10.2005).
- [53] Ahn, S.J., Jang Y.K., Kim, S.A., Lee, H., Lee, H., "AFM nanolithography on a mixedLB film of hexadecylamine and palmitic acid", *Ultramicroscopy*, 91, (2002), 171–176.

- [54] Rubinger, C.P.L., Moreira, R.L., Neves, B.R.A., Cury, L.A., Ferreira, C.A., Meneguzzi, A., "AFM studies of poly (5-amino-1-naphthol) ultrathin films obtained by associating Langmuir-Schaefer and Langmuir-Blodgett methods", *Synthetic Metals*, 145, (2004), 147–151.
- [55] Zdravkova A.N., van der Eerden, J.P.J.M., Snel, M.M.E., "Phase behaviour in supported mixed monolayers of alkanols, investigated by AFM", *Journal of Crystal Growth*, 275, (2005), 1029–1033.
- [56] Taşaltın, C., "Quartz kristal mikrobalsans (QCM) ve İnterdigital transduser(IDT)'lerde arayüzey film preparasyon parametrelerinin gaz algılama özelliklerine etkisinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Marmara Üniversitesi, (2000).
- [57] Evyapan, M., "Organik gaz sensör maddelerinin Langmuir-Blodgett ince film tekniği ile incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, (2005).
- [58] Altındal A., "Organik Yarıiletken Filmlerin Karakterizasyonu ve Gaz Sensörü olarak Kullanılması", Doktora Tezi, Fizik Bölümü, Marmara Üniversitesi, (1999).
- [59] Shin, H-K., Choi, Y-S., Lee, B-J, Kwon, Y-S., *Synthetic Metals*, 86, (1997), 2253-2254.
- [60] Xu, Li., Hu, X., Lim, Y.T. and Subramanian, *Thin Solids Films*, 417, (2002), 90-94.
- [61] Zhang, S., Chan Z.K., Bao, G.W., Li, Sam, F.Y., *Talanta*, 45, (1998), 727-733.
- [62] Kim, J.M., Yoo, S-Y., Shin, H-K., Kwon, Y-S., "Organic vapour detection by using QCM coated with polymer sensing materials", *Synthetic Metals*, 85, (1997), 1423-1424.
- [63] Kwon, Y-S., Kim, D-K., Lee, E-S., Jin, C-N, *Proceedings of 1998 International Symposium on Elektrical Insulating Materials*, Toyohashi, Japan, Sept.27-30, (1998).
- [64] <http://www.ankaracelik.com.tr/turkce/html/urunler.htm>, (03.12.2005).

EKLER

EK A. Hava Kirliliği İle İlgili Yasalar

Endüstriyel Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği **Yayımlandığı Resmi Gazete Tarih: 7 Ekim 2004 Sayı : 25606**

Amaç

Madde 1- Bu Yönetmeliğin amacı, sanayi ve enerji üretim tesislerinin faaliyeti sonucu atmosfere yayılan is, duman, toz, gaz, buhar ve aerosol halindeki emisyonları kontrol altına almak; insanı ve çevresini hava alıcı ortamındaki kirlenmelerden doğacak tehlikelerden korumak; hava kirlenmeleri sebebiyle çevrede ortaya çıkan umuma ve komşuluk münasebetlerine önemli zararlar veren olumsuz etkileri gidermek ve bu etkilerin ortaya çıkmamasını sağlamaktır.

Kapsam

Madde 2- Bu Yönetmeliğin hükümleri, 1'inci maddede belirtilen amaca ulaşmak için; tesislerin kurulması ve işletilmesi için gerekli olan ön izin, izin, şartlı ve kısmi izin başvuruları, tesisten çıkan emisyonun ve tesisin etki alanı içerisinde hava kirliliğinin önlenmesi tetkik ve tespiti ile, tesislerin, yakıtların, ham maddelerin ve ürünlerin üretilmesi, kullanılması, depolanması ve taşınmasına ilişkin esasları kapsar.

Kanuni Dayanak

Madde 3- 2872 sayılı Çevre Kanununun 1 ve 3 üncü maddelerinde öngörülen amaç ve ilkeler doğrultusunda, 8, 9, 10, 11, 12 ve 13 üncü maddelerine ve 4856 sayılı Çevre ve Orman Bakanlığının Teşkilat ve Görevleri Hakkında Kanunun 1, 2, 3, 9, 10, 13, 29 ve 30 uncu maddelerine dayanılarak hazırlanmıştır.

İstisnalar

Madde 4- Bu Yönetmelik;

a) 2690 sayılı Kanun ile Türkiye Atom Enerjisi Kurumuna verilen yetki alanına giren, insan sağlığı ve çevrenin nükleer yakıt ve diğer radyoaktif maddelerin radyasyonundan korunmasında; ilgili tesis, alet ve düzeneklerde,

b) İşçi sağlığı ve güvenliği mevzuatı kapsamına giren işyeri atmosferlerinde (açık ortam hariç),

c) Hava alıcı ortamına baca, kapı, pencere ya da benzeri açıklıklardan herhangi bir emisyonun söz konusu olmadığı tesis, alet ve düzeneklerde, uygulanmaz.

Tanımlar

Madde 5- Bu Yönetmelikte geçen;

Dış Hava: Çalışma mekânları hariç, troposferde bulunan dış ortamlardaki havayı,

Kirleticisi: Doğrudan veya dolaylı olarak insanlar tarafından dış havaya bırakılan ve insan sağlığı üzerinde ve/veya bütün olarak çevre üzerinde muhtemel zararlı etkileri olan her türlü maddeyi,

Hava Kalitesi: İnsan ve çevresi üzerine etki eden çevre havasında, hava kirliliğinin göstergesi olan kirleticilerinin artan miktarıyla azalan kaliteleri,

Emisyonlar: Yakıt ve benzerlerinin yakılmasıyla; sentez, ayrışma, buharlaşma ve benzeri işlemlerle; maddelerin yığılması, ayrılması, taşınması ve diğer mekanik işlemler sonucu bir tesisten atmosfere yayılan hava kirleticileri,

Tesis: Atmosfere emisyon veren her bir üniteyi,

Makineler, aletler ve diğer sabit düzenekleri,

Üzerinde madde depolanan, boşaltılan ve iş yapılan mülkleri, (Tesislerin bütünü, işletme olarak adlandırılır).

Yakma Tesisi: Sıcak su, buhar ve benzeri üreterek enerji sağlayan tesisleri,

Üretim Prosesi: Yakıtın ham madde ile birlikte muamele gördüğü veya yakıttan elde edilen enerjinin ham maddeyi veya ürünü kurutma, kavurma ve benzeri işlemlerde kullanıldığı ve bacasından proses kaynaklı baca gazı emisyonlarının ve yanma gazlarının birlikte çıktığı tesisler veya sadece proses kaynaklı baca gazı emisyonlarının çıktığı tesisleri,

Biyokütle: İhtiva ettiği enerjiyi kazanmak için yakıt olarak kullanılabilen tarım veya ormancılıktan sağlanan bitkisel bir maddenin kendisi, tamamı ya da bir kısmından elde edilen ürünlerdir. Bu ürünler tarım ve ormancılık kaynaklı bitkisel atıklar, gıda işleme sanayinden kaynaklanan bitkisel atıklar, ham kağıt hamuru ve hamur kağıt üretiminden kaynaklanan bitkisel atıklar, şişe mantarı, ahşap atıklarını, (Ahşap koruyucuları tatbik edilmiş veya kaplama işlemine bağlı olarak halojenli organik birleşikler ihtiva eden ve bu tür atıkları içeren özellikle inşaat ve yıkımdan kaynaklanan ahşap atıklar hariç).

Yetkili Mercii: Çevre ve Orman Bakanlığı ve Valiliği,

İzin: Emisyon Ön İzni ve Emisyon İznini,

Teknolojik Seviye: Sürekli işletilmesinde başarısı tecrübeyle sabit, kıyaslanabilir metotlar, düzenekler ve işletme şekilleriyle kontrolleri yapılabilen; emisyon sınırlama tedbirlerini pratikleştiren ve kullanışlı hale getiren, ileri ve ülke şartlarında uygulanabilir teknolojik metotlar, düzenekler, işletme biçimleri ve temizleme metotlarının geldiği seviyeyi, (Az Atıklı Teknolojiler: Teknolojik seviye tanımında kirletmeyen, temiz üretim teknikleri temel alınır, bu tür temiz ve az atıklı teknolojiler, tercih sıralamasında arıtmaya dayanan teknolojik seviye tanımından daha önce gelir).

Üretmek: Ürün elde etmek, işlemek, üretim amacıyla tüketmek ve diğer kullanımlarını, (İthalat ve diğer amaçlara yönelen nakliyatlar aynı anlamda mütalaa edilir).

Emisyon Envanteri: Sınırları belirlenmiş herhangi bir bölgede, hava kirletici kaynaklardan belli bir zaman aralığında atmosfere verilen kirleticilerin listesi, miktarı ve bunların toplam kirlilik içindeki paylarını gösteren bilgileri,

Kritik Bölge: Bir yıl boyunca yapılan hava kalitesi ölçüm sonuçlarına göre kısa vadeli sınır değerlerin en az 15 gün aşıldığı yerleri,

Kısa Vadeli Sınır Değer: Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliğinde belirtilen sınır değeri,

Uzun Vadeli Sınır Değer: Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliğinde belirtilen sınır değeri,

Bakanlık: Çevre ve Orman Bakanlığını,

Belge: Emisyon İzin Belgesini,

Yönerge: Emisyon Ön İzni ve Emisyon İzni almaya esas teşkil edecek dokümanları içeren Yönergeyi,

Emisyon İzin Dosyası: Bu Yönetmeliğe göre hazırlanan Yönergede belirtilen tüm belge, bilgi ve dokümanları içeren emisyon iznine esas dosyayı,

Yönetmelik: Endüstriyel Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliğini,

Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği (HKKY): 2/11/1986 tarihli ve 19269 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan yönetmeliği,

İçten Yanmalı Motorlar: Gaz Motorları ve Dizel Motorlarını,

Gaz Motorları: Otto çevrimi, kıvılcım ateşlemeli ateşleme sistemine sahip motorları,

Dizel Motorları: Kendiliğinden sıkıştırılmalı ateşlemeli motorları,

Kritik Meteorolojik Şartlar: Atmosferde alt sınırı yerden 700 (yediyüz) metre veya daha az yüksekte olan bir enversiyon tabakası mevcutsa ve bu tabakada hava sıcaklığı bu yükseklikle en azından 2°C/100m artıyorsa, ayrıca yerden 10m yükseklikte ölçülen rüzgar hızı 12 (oniki) saatlik ortalama 1,5 m/s’den az ise bu durum kritik meteorolojik durumu, ifade eder.

EK B: Gaz Sensör Kullanımında Dikkat Edilmesi Gereken Bazı Özellikler

EK B.1 Kontrol Sistemleri

Gaz dedektörleri, sadece duyulur görülür alarm verebilen modellerden, harici mekânlarda korna çaldırabilen ve havalandırmayı çalıştırma/otomatik gaz kesme gibi muhtelif kontrol seçenekleri sunabilen modellerde olabilmektedir. Muhtemel örnek uygulamalara göre model seçimleri şöyle olmalıdır. Evsel mutfak (pişirme ocağı ve kombi gibi) bu tür uygulamalarda gaz alarm cihazı kullanım tercihi genelde kullanıcıya bırakılmıştır. İhtiyaç duyulması halinde sadece duyulur/görülür alarm veren bir model yeterlidir. Herhangi bir kontrol fonksiyonlu seçeneğin tercihine gerek yoktur.

EK B.2 Hat Kaçakları ve Portatif Gaz Kaçak Dedektörleri

Özellikle endüstriyel tesisler gibi yüzlerce metre gaz borulaşmasının olduğu mekânlarda her potansiyel gaz kaçak noktasına bir adet gaz dedektör kullanımı söz konusu olamaz. Ancak bu hatların da düzenli aralıklarla kontrolü çok önemli bir gereksinimdir. Bu anlamda, kullanımı pratik, güvenilir ve hızlı kaçak tespiti yapabilen oldukça ekonomik, elektronik portatif gaz kaçak dedektörlerinin kullanımı özellikle tavsiye olunur. Bu tür donanımlar sadece kapalı alanda değil açık alandaki borularda da kullanılır. Çünkü bu donanımın sadece güvenlik değil, kaçak nedeniyle havaya atılan gaz bedelinin tasarrufu açısından da hizmet verdiği unutulmamalıdır.

EK B.3 Elektrik Bağlantıları

Doğalgaz alarm cihazlarının uygulaması sırasında karşılaşılan bir diğer hususta yapımcı firmaların ölçü kontrol donanımları ve özellikle elektrik montaj işlemlerine ilişkin yetersiz bilgi düzeyi tüm güvenlik sistemlerinde olduğu gibi gaz alarm sistemlerinin de çok nadir de olsa olabilen arıza durumlara karşı alınan bir tedbir olduğu kesinlikle göz ardı edilmemelidir. Uygulanıp uygulama konusunda en etkili çözüm önlemenin onarmadan çok kolay ve ucuz oluşudur.

Daha öncede vurgulandığı gibi en doğru yaklaşım, güvenilir gaz alarm sistemlerinin kullanımı ve tercih edilmesi yönünde kullanıcının bilinçlendirilmesi ile birlikte, bu tür sistemlerin olabildiğince ekonomik fiyatlarla tüketiciye yansıtılabilmesi konusunda çaba sarfetmek olacaktır [9].

EK C. Gaz Sensörü Seçiminde Dikkat Edilebilecek Bazı

Hususlar

Yapılacak olan uygulama için uygun algılayıcının belirlenmesi büyük önem kazanır. Sensör seçimi statik ve dinamik karakteristikler yanında ortam etkileri ve işlevsellik gibi birkaç önemli faktöre de bağlıdır. Sensör seçimi ile ilgili bilgiler Tablo C.1 ile aşağıda sunulmuştur.

Tablo C.1: Sensör seçimine yönelik bazı özellikler

Statik özellikler		Dinamik özellikler	Ortam etkileri
Doğruluk	Çıkış empedansı	Transfer fonksiyonu	Çalışma sıcaklık sınırı
Uygunluk	Sınır	Frekans cevabı	Termal çevrimi
Bozulma	Tekrarlanabilirlik	Darbe etkisi	Depolama sıcaklık sınırı
Topraklama	Çözünürlülük	Adım etkisi	Çalışma nem sınırı
Histerisiz	Seçicilik		Çalıştırma seviyesi
İzolasyon	Hassasiyet		Şok
Min Sinyal algılama	Ofset		Vibrasyon
Mesafe	Gürültü		Kimyasal koruma

Gaz sensör seçiminde göz önünde bulundurulması gereken koşullar bazı başlıklar altında verilmiştir.

EK C.1 Ölçüm Koşulları

- 1-Ölçümün temel amacı nedir?
- 2-Ölçülen büyüklük nedir?
- 3-Ölçüm aralığı nedir?
- 4-Ölçümün doğruluk seviyesi ne olacaktır?
- 5-Ölçülen büyüklüğün dinamik karakteristiği nedir?
- 6-Ölçüm sırasında ölçüm aralığının aşılması ne ölçüde olacaktır?
- 7-Ölçülen büyüklüğün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedir?

EK C.2 Veri Toplama Sistemi Koşulları

- 1- Veri toplama sistemi analog mu, yoksa dijital mi?
- 2-Veri toplama sisteminin sinyal koşullama, çoğullaştırma, analog-dijital çevirme özelliği,
- 3-Transfer öncesi tampon bellek (buffering) özellikleri
- 4-Veri kaydı ve işleme özellikleri
- 5-Veri toplama sisteminin doğruluk, frekans cevabı özellikleri

EK C.3 Bulunabilirlik Koşulları

- 1-Tüm istekleri yerine getiren sensör piyasadan bulunabiliyor mu?
- 2.1-Var olan bir sensöre küçük değişiklikler yapmak yeterli olacak mı?
- 2.2-Yeni bir tasarım yapmak mı gerekecek?
- 2.3-Bu işi üstlenebilecek üreticiler kimlerdir?
- 2.4-Sensör zamanında teslim edilebilecek mi?

EK C.4 Maliyet Faktörleri

- 1-Önerilen sensörün maliyeti göstereceği fonksiyon ile orantılı mı?
- 2-Seçilen sensörün sebep olacağı test, periyodik kalibrasyon, kurulum gibi ekstra

masraflar nelerdir?

3- Veri toplama sisteminde yapılması gerekenler nelerdir? [9]

EK D. Gaz Sensör Cihazları

EK D.1 Portatif Cihazlar



Şekil D.1.1: GasAlertMax gaz ölçer cihaz Şekil D.1.2: GasAlertMax tekli gaz ölçer cihaz [64].

GasAlertMax çoklu gazölçer cihazın özellikleri
Dört ayrı gazın sürekli olarak ölçülüp ekranda gösterilmesi
Değiştirilebilir toksik gaz sensörleri
Tek düğme ile otomatik kalibrasyon
Alçak ve yüksek alarm özelliği
Geniş LCD ekran

GasAlertMax tekli gazölçer cihazın özellikleri
90 dB alarm
Tek düğme ile otomatik kalibrasyon
Alçak ve yüksek alarm özelliği
Geniş LCD ekran

Şekil D.1.1'deki GasAlertMax geliştirilmiş 4 gaz ölçüm cihazıdır. Cihaz üzerinde bir adet katalitik yanıcı ve patlayıcı gaz sensörü, ek olarak oksijen ölçümü ve seçime göre diğer iki sensör ile de herhangi iki toksik gaz ölçülebilmektedir. Bu dört ölçüm batarya doluluk göstergesi ile birlikte aynı anda LCD ekranında görüntülenebilmektedir.

Şekil D.1.2'deki GasAlert kişisel alarm ve uyarı amaçlı tek sensörlü ölçüm cihazıdır. Küçük ve kompakt yapılıdır. Cihaz üzerinde bir adet sensör bulunmaktadır. Alarm sesli ve ışıklı olarak verilir. Ses seviyesi 90 dB'dir. Lityum batarya ile hiç kapatılmazsa bile sürekli olarak 9000 saat (3yıl) çalışabilir.

EK D.2 Kullanılıp Atılan Cihazlar



Şekil D.2.1: GasAlertClip tekli gaz ölçüm cihazı [64]

GasAlertClip Tekli gaz ölçüm cihazı (kullanılıp atılabilir)
2 yıl (H ₂ S, CO) veya 1yıl (O ₂) süre ile kullanıldıktan sonra atılır.
Batarya veya sensör değişimi gerektirmez.
85 dB alarm
LCD üzerinde sürekli olarak kalan kullanım süresinin gösterimi

Şekil 5.9.1'deki GasAlertClip kişisel alarm ve uyarı amaçlı tek sensörlü ölçüm cihazıdır. Küçük ve kompakt yapılıdır. Cihaz satın alındıktan sonra ömrü bitene kadar kullanılır ve atılarak yenisi alınır. Bu durumda sensör, batarya, kalibrasyon ve bakım maliyetleri olamamaktadır.

EK D.3 Sabit Cihazlar



Şekil D.3.1: CR-4000 merkezi kontrol panosu [64].

CR-4000 merkezi kontrol panosu
4 kanallı LCD tam ekran
Tamamen mikro bilgisayar kontrollü
Düşük, yüksek ve arıza için alarm kontak çıkışları
Dâhili 85 dB alarm

Şekil D.3.1'deki CR-4000 kontrol paneli 4 kanala kadar 4-20 mA prensibi ile çalışan her türlü gaz ölçüm, yangın algılama ve değişik kontrol sensörlerinden aldığı sinyalleri LCD ekranında görüntüler. Dahili yüksek gerilim röleleri ile istenilen işlem gerçekleştirilir [64].