

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

ORGANİK GAZ SENSÖR MADDELERİNİN LANGMUIR-BLODGETT  
İNCE FİLM TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

169016

MURAT EVYAPAN

Balıkesir, 2005

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

ORGANİK GAZ SENSÖR MADDELERİNİN LANGMUIR-BLODGETT  
İNCE FİLM TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MURAT EVYAPAN

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Rifat ÇAPAN

Sınav Tarihi : 27. 07. 2005

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Rifat ÇAPAN (Danışman-BAÜ)

Doç. Dr. Asuman AYDIN (BAÜ)

Yard. Doç. Dr. Hüseyin KÜÇÜKÖZER (BAÜ)

Balıkesir, 2005

## ÖZET

# ORGANİK GAZ SENSÖR MADDELERİNİN LANGMUIR-BLODGETT İNCE FİLM TEKNIĞI İLE İNCELENMESİ

**MURAT EVYAPAN**

**Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,**

**Fizik Anabilim Dalı**

**(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı : Doç. Dr. Rifat Çapan)**

**Balıkesir, 2005**

Bu tezde, nanometre mertebesinde Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri üretilmiş ve çeşitli organik buharlara karşı duyarlılıkları incelenmiştir. 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan ve *N*-Dodesilftalimit maddeleri, farklı kalınlıklarda LB ince film üretiminde kullanılmıştır. Katı yüzey olarak cam ve kuartz yüzeyler kullanılmıştır. LB filmleri UV-görünür spektrofotometresi, atomik kuvvet mikroskobu ve kuartz kristal mikrobals sistemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Kuartz kristal mikrobals sistemi üretilen LB ince filmlerin benzen, toluen, izopropil alkol ve etil alkol gibi organik buharlara karşı tepkisinin ölçülmesinde de kullanılmıştır. Sonuçlar bu LB film maddelerinin, organik buharların detekte edilmesinde LB gaz sensör maddesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Langmuir-Blodgett ince film, gaz sensörü, kuartz kristal mikrobals, organik buhar

## **ABSTRACT**

### **INVESTIGATION OF ORGANIC GAS SENSOR MATERIALS USING LANGMUIR-BLODGETT THIN FILM TECHNIQUE**

**MURAT EVYAPAN**

**Balıkesir University, Institute of Science,**

**Department of Physics**

**(MS Thesis / Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Rifat Çapan)**

**Balıkesir, 2005**

In this thesis, nanometer level Langmuir-Blodgett (LB) thin films are fabricated and investigated the sensitivity of organic vapor sensing properties. 1,3-bis-(*p*-iminobenzoic acid) indane and N-Dodesilphthalimide organic materials are used to produce an LB thin film with different thicknesses. Glass slide and quartz crystal substrates are used. LB films are characterized using UV-visible spectrophotometer, atomic force microscope and quartz crystal microbalance systems. Quartz crystal microbalance system is also used to measure the response of LB films against benzene, toluene, isopropyl alcohol and ethyl alcohol. Results show that, these LB film materials can be used as LB sensor material for the detection of organic vapours.

**Key Words:** Langmuir-Blodgett thin film, organic gas sensor, quartz crystal microbalance, organic vapour



## İÇİNDEKİLER

|   | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| <b>ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER</b>                                    | ii           |
| <b>ABSTRACT, KEY WORDS</b>  | iii          |
| <b>İÇİNDEKİLER</b>  | iv           |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b>  | viii         |
| <b>TABLO LİSTESİ</b>  | xiii         |
| <b>ÖNSÖZ</b>  | xiv          |
| <b>1. GİRİŞ</b>   | 1            |
| <b>2. LANGMUIR-BLODGETT İNCE FİLM TEKNIĞİ</b>                     | 3            |
| 2.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniğinin Tarihçesi              | 3            |
| 2.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Maddeleri                         | 5            |
| 2.3 Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi                           | 6            |
| 2.3.1 Tek Vagonlu Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi             | 6            |
| 2.3.2 Çift Vagonlu Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi            | 8            |
| 2.4 Organik Maddelerin Su Yüzeyindeki Davranışları                | 11           |
| 2.4.1 Yüzey Basıncının Ölçülmesi                                  | 11           |
| 2.4.2 Yüzey Basınç/Alan İzoterm Grafiği                           | 13           |
| 2.5 Langmuir-Blodgett İnce Film Üretimi                           | 17           |
| 2.6 Langmuir-Blodgett İnce Filmlerinin Karakterizasyon Teknikleri | 21           |
| 2.7 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniğinin Avantajları            | 22           |
| 2.8 Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Uygulama Alanları            | 23           |
| <b>3. KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS</b>                              | 25           |
| 3.1 Giriş   | 25           |
| 3.2 Kuartz Kristal Mikrobalsan Tekniğinin Teorisi                 | 26           |
| 3.3 Kuartz Kristalin Yapısı                                       | 29           |
| 3.4 Elektrotlar   | 33           |
| 3.5 Kuartz Kristal Ölçüm Sistemi                                  | 34           |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.6 Deneye Etki Eden Dış Faktörler  | 36        |
| 3.7 Kuartz Kristal Mikrobalans Tekniğinin Uygulama Alanları               | 37        |
| 3.7.1 Kuartz Kristal Mikrobalans Sisteminde LB İnce Filmlerinin Kullanımı | 38        |
| <b>4. ULTRAVİOLE (MOR ÖTESİ)-GÖRÜNÜR SPEKTROSKOPİSİ</b>                   | <b>40</b> |
| 4.1 Giriş   | 40        |
| 4.2 Elektromanyetik Spektrum  | 40        |
| 4.3 Molekülün Enerji Düzeyleri  | 42        |
| 4.4 Moleküler Absorpsiyon   | 45        |
| 4.5 Beer-Lambert Yasası   | 51        |
| 4.6 Spektrofotometreler   | 53        |
| 4.6.1 Işık Kaynakları   | 53        |
| 4.6.2 Monokromator  | 54        |
| 4.6.3 Detektör  | 55        |
| 4.7 UV-görünür Spektrumunun Elde Edilmesinde Dikkat Edilecek Hususlar     | 58        |
| 4.8 Tek Işık Yollu Spektrofotometreler                                    | 60        |
| 4.9 Çift Işık Yollu Spektrofotometreler                                   | 61        |
| 4.10 Uygulama Alanları  | 63        |
| <b>5. ATOMİK KUVVET MİKROSKOBU</b>  | <b>66</b> |
| 5.1 Giriş   | 66        |
| 5.2 Atomik Kuvvet Mikroskobunun Teorisi ve Yapısı                         | 67        |
| 5.3 Atomik Kuvvet Mikroskobunun Temel Elemanları                          | 68        |
| 5.3.1 Denge Çubuğu  | 68        |
| 5.3.2 Fotodetektör  | 69        |
| 5.3.3 Piezoelektrik Tarayıcı  | 70        |
| 5.3.4 Denge Çubuğu İğnesi   | 70        |
| 5.4 Atomik Kuvvet Mikroskobunun Çalışma Modları                           | 72        |
| 5.4.1 Kuvvet Eğrisi   | 73        |
| 5.4.2 Temas Mod   | 74        |
| 5.4.3 Temas Olmayan Mod   | 75        |
| 5.4.4 Titreşim Modu   | 76        |
| 5.5 Atomik Kuvvet Mikroskobunda Ölçülebilecek Özellikler                  | 77        |

|  |           |
|--|-----------|
| 5.6 Topografik Görüntünün Elde Edilmesi  | 78        |
| 5.7 Atomik Kuvvet Mikroskopunun Diğer Yöntemler ile Karşılaştırılması            | 78        |
| 5.8 Uygulama Alanları  | 79        |
| <b>6. GAZ SENSÖRLERİ</b>   | <b>80</b> |
| 6.1 Giriş  | 80        |
| 6.2 Çalışma Prensibi   | 81        |
| 6.3 Gaz Sensör Çeşitleri   | 83        |
| 6.3.1 Yarıiletken Gaz Sensörleri   | 84        |
| 6.3.2 Katalitik Sensörler  | 86        |
| 6.3.3 Elektrokimyasal Gaz Sensörleri   | 86        |
| 6.3.4 Kızılötesi Gaz Sensörleri  | 87        |
| 6.4 İdeal Gaz Sensöründe Olması Gereken Özellikler                               | 88        |
| 6.5 Gaz Sensörlerinin Kullanım Alanları  | 89        |
| 6.6 İnce Filmlerin Gaz Sensörü Uygulamalarında Kullanılması                      | 89        |
| 6.6.1 Kuartz Kristal Mikrobals Sistemine Gaz Sensörü Uygulamaları                | 90        |
| 6.6.2 UV-Görünür Spektroskopisinin Gaz Sensörü Uygulamaları                      | 91        |
| 6.7 Langmuir-Blodgett İnce Filmlerinin Gaz Sensörü Uygulamalarındaki Avantajları | 92        |
| <b>7. DENEYSEL BÖLÜM</b>   | <b>94</b> |
| 7.1 Giriş  | 94        |
| 7.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Maddeleri  | 94        |
| 7.3 İzoterm Grafiğinin Elde Edilmesi   | 95        |
| 7.4 Langmuir-Blodgett İnce Film Üretimi  | 95        |
| 7.4.1 Cam Yüzey Üzerine Transfer İşlemi  | 95        |
| 7.4.2 Kuartz Kristal Üzerine Transfer İşlemi                                     | 99        |
| 7.5 Üretilen Langmuir-Blodgett Filmlerin Karakterizasyonunun Gerçekleştirilmesi  | 102       |
| 7.6 Üretilen Langmuir-Blodgett Filmlerin Zararlı Organik Buharlarla Etkileşmesi  | 103       |
| 7.7 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan                                 | 104       |
| 7.7.1 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan İzoterm Grafiği               | 105       |

|   |     |
|---|-----|
| 7.7.2 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan Maddesinin<br>Cam Yüzeye Transferi                     | 107 |
| 7.7.3 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan Maddesinin<br>Kuartz Kristale Transferi                | 109 |
| 7.7.4 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan<br>Kuartz Kristal Mikrobalsan Sonuçları                | 111 |
| 7.7.5 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan UV-Görünür Spektroskopisi Sonuçları                    | 112 |
| 7.7.6 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları                     | 115 |
| 7.7.7 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan Organik Buhar Etkileşmeleri                            | 121 |
| 7.7.7.1 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan maddesinin<br>Benzen Buharı ile Etkileşmesi          | 121 |
| 7.7.7.2 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan maddesinin<br>Etil Alkol Buharı ile Etkileşmesi      | 123 |
| 7.7.7.3 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan maddesinin<br>İzopropil Alkol Buharı ile Etkileşmesi | 124 |
| 7.7.7.4 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan maddesinin<br>Toluen Buharı ile Etkileşmesi          | 125 |
| 7.7.7.5 Organik Buhar Etkileşmelerinin Değerlendirilmesi  | 127 |
| 7.8 N-Dodesilftalimit   | 128 |
| 7.8.1 N-Dodesilftalimit İzoterm Grafiği   | 129 |
| 7.8.2 N-Dodesilftalimit Maddesinin Cam Yüzeye Transferi   | 131 |
| 7.8.3 N-Dodesilftalimit Maddesinin Kuartz Kristale Transferi  | 132 |
| 7.8.4 N-Dodesilftalimit Kuartz Kristal Mikrobalsan Sonuçları  | 133 |
| 7.8.5 N-Dodesilftalimit Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları  | 134 |
| 7.8.6 N-Dodesilftalimit Organik Buhar Etkileşmeleri   | 136 |
| 7.8.6.1 N-Dodesilftalimit Maddesinin<br>Benzen Buharı ile Etkileşmesi                                     | 137 |
| 7.8.6.2 N-Dodesilftalimit Maddesinin<br>Etil Alkol Buharı ile Etkileşmesi                                 | 138 |
| 7.8.6.3 N-Dodesilftalimit Maddesinin<br>İzopropil Alkol Buharı ile Etkileşmesi                            | 138 |
| 7.8.6.4 N-Dodesilftalimit Maddesinin<br>Toluen Buharı ile Etkileşmesi                                     | 139 |

7.8.6.5 Organik Buhar Etkileşmelerinin Değerlendirilmesi 140

**8. SONUÇ VE TARTIŞMA** 142

**9. KAYNAKÇA** 146

**EKLER:**

**EK A Makale**

(Journal of Nanoscience and Nanotechnology)

“Characterization of a Novel 1,3-Bis(*p*-iminobenzoic acid)

İndane Langmuir-Blodgett Film for Organic Vapor Sensing” 151

**Ek B Kongre Faaliyetleri**

**Ek B.1 Poster Sunumu**

(Türk Fizik Derneği 22. Fizik Kongresi 14 – 17 Eylül 2004 Bodrum – Türkiye)

“1,3-İndandion Amin Türevlerine Ait Langmuir Özellikleri” 156

**Ek B.2 Sözlü Sunum**

(“İzmir Fizik Günleri”, 20-21 Mayıs 2005 İzmir Türkiye)

“1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit)indan Langmuir-Blodgett filmlerinin karakterizasyonu ve organik buhar duyarlılığı” 157

## ŞEKİL LİSTESİ

### Şekil

| <u>Numarası</u> | <u>Adı</u>  | <u>Sayfa</u> |
|-----------------|---|--------------|
| Şekil 2.1.1     | Langmuir'in orijinal film teknesi   | 4            |
| Şekil 2.2.1     | Stearik aside ait molekül yapısı  | 6            |
| Şekil 2.3.1.1   | Tek vagonlu LB ince film teknesi<br>(a) üstten görünüm, (b) yandan görünüm                    | 7            |
| Şekil 2.3.2.1   | Çift vagonlu LB ince film teknesi<br>(a) üstten görünüm, (b) yandan görünüm                   | 9            |
| Şekil 2.3.2.2   | Katı yüzey tutucusu ve hareketi   | 10           |
| Şekil 2.4.1.1   | Wilhemly Plate tekniği<br>(a) önden görünüşü, (b) yandan görünüşü                             | 12           |
| Şekil 2.4.2.1   | Çözeltinin su yüzeyi üzerine yayılması ve<br>çözünün buharlaşması                             | 14           |
| Şekil 2.4.2.2   | Moleküllerin su yüzeyindeki davranışları<br>(a)gaz fazı, (b)sıvı faz, (c)katı faz, (d)dağılma | 15           |
| Şekil 2.4.2.3   | İdeal bir izoterm grafiği ve faz geçişleri  | 16           |
| Şekil 2.5.1     | (a) Hidrofilik katı yüzey hareketi<br>(b) Hidrofobik katı yüzey hareketi                      | 17           |
| Şekil 2.5.2     | Çok katlı LB film tipleri   | 18           |
| Şekil 2.5.3     | Y-tipi LB film üretimi  | 19           |
| Şekil 2.5.4     | X-tipi LB film üretimi  | 19           |
| Şekil 2.5.5     | Z-tipi LB film üretimi  | 20           |
| Şekil 2.5.6     | AL-tipi LB film üretimi   | 20           |
| Şekil 3.1.1     | Piezoelektrik olay  | 25           |
| Şekil 3.2.1     | Rezonans frekansının tabaka sayısına bağlı değişimi   | 27           |
| Şekil 3.3.1     | Kalınlık-Makaslama Modunda Titreşen<br>Kuartz Kristal   | 30           |
| Şekil 3.3.2     | AT ve BT kesim kuartzlar  | 31           |
| Şekil 3.3.3     | Kuartz kristalin eşdeğer devresi  | 32           |
| Şekil 3.3.4     | Yüzeyi ince filmle kaplanmış kuartza<br>ait eşdeğer devre                                     | 33           |

|               |  |    |
|---------------|--|----|
| Şekil 3.5.1   | Kuartz kristalin yapısı  | 34 |
| Şekil 3.5.2   | Kristal osilatör ölçüm sistemi deney düzeneği  | 35 |
| Şekil 4.2.1   | Elektromanyetik dalga  | 41 |
| Şekil 4.2.2   | Elektromanyetik Spektrum   | 41 |
| Şekil 4.3.1   | Molekül orbitalleri  | 43 |
| Şekil 4.3.2   | Uyarılmış molekül orbitali   | 44 |
| Şekil 4.3.3   | Molekülde elektronik ışın türleri  | 45 |
| Şekil 4.4.1   | (a) Hidrojen atomu çizgi spektrumu<br>(b) Bir moleküle ait elektronik yayınlama bant spektrumu   | 46 |
| Şekil 4.4.2   | Molekül enerji düzeyleri   | 47 |
| Şekil 4.4.3   | (a) Molekül bağ ( $\sigma$ , $\pi$ ) ve karşı bağ ( $\pi^*$ , $\sigma^*$ ) orbitallerine ait elektron yoğunlukları<br>(b) $CH_2O$ molekülünde $\sigma$ , $\pi$ ve n orbitallerinin gösterimi | 48 |
| Şekil 4.4.4   | Elektronik geçiş türleri ve bunlara karşılık gelen dalga boyları   | 49 |
| Şekil 4.5.1   | Beer-Lambert yasası  | 51 |
| Şekil 4.6.1   | Spektrofotometrenin temel elemanları   | 53 |
| Şekil 4.6.1.1 | Işık kaynaklarının spektrum aralıkları   | 54 |
| Şekil 4.6.2.1 | (a) Cornu, (b) Littrow tipi prizmalarda monokromatik ışık elde edilmesi  | 55 |
| Şekil 4.6.3.1 | Fotovoltaik detektörün yapısı  | 56 |
| Şekil 4.6.3.2 | Fototüp detektörün yapısı  | 57 |
| Şekil 4.6.3.3 | Fotoçoğaltıcı detektör   | 58 |
| Şekil 4.7.1   | Cam ve kuartzın dalga boyuna bağlı soğurulma spektrumu   | 59 |
| Şekil 4.9.1   | Çift ışık yollu UV-görünür spektrofotometresi  | 61 |
| Şekil 4.9.2   | Normal spektrum ile türev spektrumunun karşılaştırılması   | 63 |
| Şekil 5.2.1   | Atomik kuvvet mikroskobu deneysel düzeneği   | 67 |
| Şekil 5.3.1.1 | Denge çubuğunun örnek üzerindeki hareketi  | 68 |

|               |  |     |
|---------------|--|-----|
| Şekil 5.3.1.2 | Denge çubuğunun sapmasının tespiti   | 69  |
| Şekil 5.3.4.1 | AFM' de kullanılan üç tip iğne (a) normal iğne,<br>(b) süper tip, (c) ultralever   | 71  |
| Şekil 5.3.4.2 | İğne genişlemesi etkisi  | 71  |
| Şekil 5.4.1.1 | İğne ile örnek arasındaki uzaklığa bağlı<br>olarak değişen kuvvet uzaklık grafiği  | 73  |
| Şekil 5.4.2.1 | Temas modda denge çubuğu ve iğnenin konumu   | 74  |
| Şekil 5.4.3.1 | Temas olmayan modda denge çubuğu ve iğnenin<br>Konumu  | 75  |
| Şekil 5.4.4.1 | Titreşim modunda denge çubuğunun hareketi  | 76  |
| Şekil 6.1.1   | Gaz ölçüm cihazının genel gösterimi  | 81  |
| Şekil 6.3.1   | Çeşitli sensörler: (a) metal akustik sensör,<br>(b) yüzey akustik dalga sensörü,<br>(c) QCM sensörü, (d) iletken polimer sensör dizisi   | 84  |
| Şekil 6.3.1.1 | Yarıiletken gaz sensörünün çalışma prensibi  | 85  |
| Şekil 6.3.3.1 | Elektrokimyasal gaz sensörünün şeması,<br>(a) gaz, (b) toz süzgeci, (c) zar, (d) ölçüm elektrotu,<br>(e) elektrolit, (f) referans elektrotu, (g) zıt elektrot                            | 87  |
| Şekil 6.3.4.1 | Kızılötesi gaz sensörü şeması,<br>(a) kızılötesi (IR) ışık kaynağı, (b) ayna,<br>(c) küvet, (d) pencereler, (e) ışın aralığı,<br>(f) engelleyici süzgeçler, (g) pyroelektrik detektörler | 88  |
| Şekil 6.6.1.1 | Toluen buharına karşı zamana bağlı frekans ve<br>dirençteki değişim  | 91  |
| Şekil 6.6.2.1 | $NO_2$ gazının UV-görünür spektrumunda<br>meydana getirdiği kayma  | 92  |
| Şekil 7.4.1.1 | Çift vagonlu teknede a) katı yüzeyin<br>pozisyonuna bağlı yüzey alanındaki değişim<br>b) transfer grafiği  | 97  |
| Şekil 7.4.2.1 | Tek vagonlu LB film teknesinde<br>a) katı yüzeyin pozisyonuna bağlı yüzey<br>alanındaki değişim b) transfer grafiği  | 101 |



|                 |  |     |
|-----------------|--|-----|
| Şekil 7.7.1     | 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan maddesi<br>kimyasal formülü                             | 104 |
| Şekil 7.7.1.1   | 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan maddesine ait<br>izoterm grafiği                        | 106 |
| Şekil 7.7.2.1   | 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan maddesine ait<br>cam yüzeye transfer grafiği            | 108 |
| Şekil 7.7.3.1   | 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan maddesine ait<br>kuartz kristal yüzeye transfer grafiği | 110 |
| Şekil 7.7.4.1   | LB filmi için tabaka sayısına<br>bağlı frekans değişimi  | 111 |
| Şekil 7.7.5.1   | 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan çözeltilisine<br>ait UV-görünür absorpsiyon spektrumu   | 112 |
| Şekil 7.7.5.2   | 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan LB ince<br>filmlerin UV-görünür spektrumları            | 113 |
| Şekil 7.7.5.3   | LB ince filmleri için tabaka sayısına<br>bağlı absorpsiyon şiddeti değişimi                          | 114 |
| Şekil 7.7.6.1   | Cam yüzey üzerine kaplanan 5 tabaka<br>LB ince filmine ait AFM fotoğrafı                             | 116 |
| Şekil 7.7.6.2   | Cam yüzey üzerine kaplanan 10 tabaka<br>LB ince filmine ait AFM fotoğrafı                            | 117 |
| Şekil 7.7.6.3   | Cam yüzey üzerine kaplanan 15 tabaka<br>LB ince filmine ait AFM fotoğrafı                            | 118 |
| Şekil 7.7.6.4   | Cam yüzey üzerine kaplanan 20 tabaka<br>LB ince filmine ait AFM fotoğrafı                            | 119 |
| Şekil 7.7.6.5   | Cam yüzey üzerine kaplanan 25 tabaka<br>LB ince filmine ait AFM fotoğrafı                            | 120 |
| Şekil 7.7.7.1.1 | 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan LB filmin<br>benzen buharı ile etkileşmesi              | 122 |
| Şekil 7.7.7.2.1 | 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan LB filmin<br>etil alkol buharı ile etkileşmesi          | 124 |
| Şekil 7.7.7.3.1 | 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan LB filmin<br>izopropil alkol buharı ile etkileşmesi     | 125 |

|                 |  |     |
|-----------------|--|-----|
| Şekil 7.7.7.4.1 | 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan LB filmin toluen buharı ile etkileşmesi | 126 |
| Şekil 7.7.7.5.1 | Üretilen LB filminin tüm organik buharlar için kinetik çalışması                     | 127 |
| Şekil 7.8.1     | N-Dodesilftalimit maddesi kimyasal formülü   | 128 |
| Şekil 7.8.1.1   | N-Dodesilftalimit maddesine ait izoterm grafiği                                      | 130 |
| Şekil 7.8.2.1   | N-Dodesilftalimit maddesine ait cam yüzeye transfer grafiği                          | 131 |
| Şekil 7.8.3.1   | N-Dodesilftalimit maddesine ait kuartz kristal yüzeye transfer grafiği               | 133 |
| Şekil 7.8.4.1:  | LB filmi için tabaka sayısına bağlı frekans değişimi                                 | 134 |
| Şekil 7.8.5.1   | Cam yüzey üzerine kaplanan 14 tabaka LB ince filmine ait AFM fotoğrafı               | 135 |
| Şekil 7.8.5.2   | Cam yüzey üzerine kaplanan 17 tabaka LB ince filmine ait AFM fotoğrafı               | 136 |
| Şekil 7.8.6.1.1 | N-Dodesilftalimit LB filmin benzen buharı ile etkileşmesi                            | 137 |
| Şekil 7.8.6.2.1 | N-Dodesilftalimit LB filmin etil alkol buharı ile etkileşmesi                        | 138 |
| Şekil 7.8.6.3.1 | N-Dodesilftalimit LB filmin izopropil alkol buharı ile etkileşmesi                   | 139 |
| Şekil 7.8.6.4.1 | N-Dodesilftalimit LB filmin toluen buharı ile etkileşmesi                            | 140 |
| Şekil 7.8.6.5.1 | Üretilen LB filminin tüm organik buharlar için kinetik çalışması                     | 141 |

## TABLO LİSTESİ

### Tablo

| <u>Numarası</u> | <u>Adı</u>  | <u>Sayfa</u> |
|-----------------|---|--------------|
| Tablo 2.6.1     | LB ince filmlerinin karakterizasyonu için kullanılan yaygın yöntemler           | 22           |
| Tablo 2.8.1     | LB filmlerinin aktif ve pasif uygulamaları                                      | 23           |
| Tablo 4.4.1     | Moleküler enerji türleri  | 46           |
| Tablo 4.4.2     | Elektronik geçiş türleri dalga boyu aralıkları                                  | 50           |
| Tablo 4.7.1     | Çözücülerin soğurma sınırları   | 60           |
| Tablo 6.2.1     | Sensör tipleri ve ölçtükleri özellikler   | 82           |
| Tablo 7.7.1     | 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan maddesi özellikleri                | 104          |
| Tablo 7.7.2     | 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan maddesine ait çözelti bilgileri    | 105          |
| Tablo 7.7.1.1   | 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan maddesine ait Langmuir özellikleri | 107          |
| Tablo 7.8.1     | N-Dodesilftalimit maddesi özellikleri   | 128          |
| Tablo 7.8.2     | N-Dodesilftalimit maddesine ait çözelti bilgileri                               | 129          |
| Tablo 7.8.1.1   | N-Dodesilftalimit maddesine ait Langmuir özellikleri                            | 130          |

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada organik LB ince filmleri üretilmiş ve bu filmlerin gaz sensörü uygulamalarında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmam esnasında bana her konuda yardımcı olan danışmanım Doç. Dr. Rifat Çapan'a teşekkür ederim.

Tezimde kullandığım organik maddeleri sentezleyen, Balıkesir Üniversitesi Öğretim Üyesi Yard. Doç. Dr. Hilmi Namlı ve Araştırma Görevlisi Onur Turhan'a, AFM ölçümlerinin alınmasını sağlayan Bükreş Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. George Stanciu'a teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarımız esnasında bizlere her türlü altyapı desteği sağlayan Kimya Bölümü Laborantı Mevlüt Alınışık'a, laboratuarda sıcak bir ortam oluşturdukları için yüksek lisans öğrencileri Gözde Yegül ve Yaser Açıkbaş'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca benden desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

## 1.GİRİŞ

Langmuir-Blodgett (LB) film tekniği nanometre mertebesinde simetrik veya simetrik olmayan organik ince film üretimine imkan sağlamaktadır. Bu teknikte su yüzeyinde yüzen organik moleküller, katı bir yüzeye transfer edilerek ince film üretilir. Üretilen bu filmlerin tabaka sayısı kesin olarak kontrol edilebilir ve LB ince filmleri olarak adlandırılır. LB film tekniği ile üretilen organik ince filmler özelliklerine bağlı olarak fizik, kimya, biyoloji, elektronik ve sensör uygulamaları gibi alanlarda kullanılmaktadır. LB film tekniğinin tarihçesi, özellikleri ve LB film maddeleri Bölüm 2'de verilmiştir. LB film maddelerinin su yüzeyi üzerindeki davranışları ve katı yüzeye transfer ilkeleri de bu bölümde incelenmiştir.

Bölüm 3'de LB filmlerin karakterizasyonu ve organik buhar etkileşmelerinin incelenmesinde kullanılan Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) tekniği ele alınmıştır. Kuartz kristalin yapısının ve QCM ölçüm sisteminin özelliklerinin verildiği bu bölümde, sistemin kullanım alanları da incelenmektedir.

Bölüm 4 Ultraviyole (mor ötesi)-görünür spektroskopisi ile ilgili teorik bilgiler vermektedir. Mor ötesi ışınımın moleküller üzerindeki etkisi ve bu etkinin gözlenmesinde kullanılan spektrofotometreler anlatılmıştır.

LB ince filmlerinin önemli karakterizasyon tekniklerinden birisi Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)'dur. Bölüm 5'de AFM'nin çalışma prensibi, modları ve uygulamaları hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir.

Bölüm 6'da günümüzde kullandığımız gaz sensörleri, çalışma prensipleri ve LB film uygulamaları verilecektir.

Bölüm 7 bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmaları içermektedir. Gaz sensörü uygulamalarında kullanılmak üzere üretilecek olan LB ince filmleri için, 1,3-

bis-(*p*-iminobenzoik asit)ından ve N-Dodesilftalimit organik maddeleri LB film maddesi olarak seçilmiştir. Öncelikle bu maddelerin Langmuir özellikleri incelenmiş ve belirlenen koşullar altında LB ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen LB ince filmlerinin üretim esnasındaki transfer grafiği, üretimden sonra ise QCM, UV-görünür spektroskopisi ve AFM yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. QCM sistemi ile LB ince filmlerinin çeşitli organik buharlara karşı tepkisi ölçülmüştür. İnce film ile organik buharlar arasındaki etkileşimler doğrultusunda 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit)ından ve N-Dodesilftalimit maddelerinin organik gaz sensör maddesi olarak kullanılıp kullanılmayacağı incelenmiştir. LB film üretimi esnasında elde edilen sonuçlar, tüm karakterizasyon sonuçları ve organik buhar etkileşimleri bu bölümde ayrıntılı olarak verilmiştir.

Bölüm 8, bu tez süresince alınan sonuçların değerlendirilmesi ve sonuç bölümünü kapsamaktadır.

## 2.LANGMUIR-BLODGETT İNCE FİLM TEKNIĞİ

### 2.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniğinin Tarihçesi

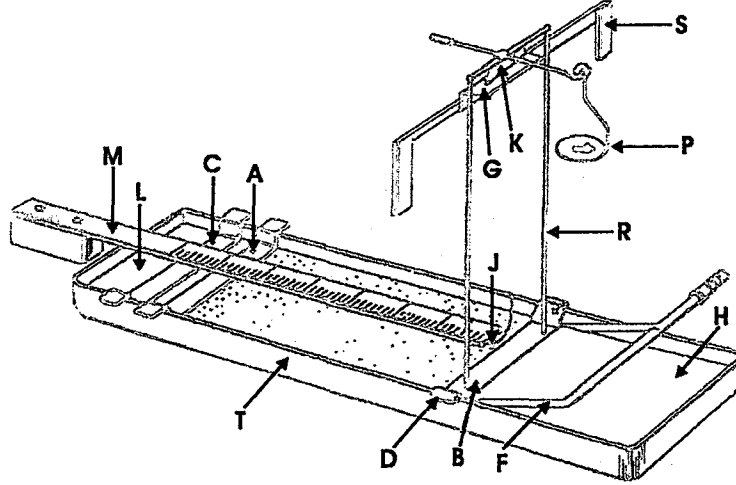
Çok eski tarihlerden beri yağ molekülünün, su üzerindeki davranışı bilinmekteydi. Yağ gibi polar bileşikler içeren moleküllerin su yüzeyine yayılması, daha çok sanatsal uygulamalarda kullanılmaktaydı. Japonların su yüzeyine yaydıkları protein molekülleri ve karbon atomları içeren boyaların kağıda transferi olarak bilinen yazma sanatı, tek tabakalı filmlerin en eski uygulaması olarak bilinir. Ülkemizde eski tarihlerden beri yapılmakta olan ebru sanatı da aynı şekilde su üzerinde yüzen boyanın kağıda yapıştırılması olarak tanımlanabilir.

Bu alandaki ilk bilimsel girişim, 18. yüzyılda Londra'da Amerikan devlet adamı Benjamin Franklin tarafından gerçekleştirilmiştir. Londra'da yağın su üzerindeki davranışlarını incelemek amacıyla orjinal deneyler yapan Benjamin Franklin, yağın su yüzeyinde yayılışının dalgalı denizleri durgunlaştırabileceği tartışmasını açmıştır.

Su yüzeyindeki moleküllerle ilgili bilimsel çalışmalar ilk kez Agnes Pockel tarafından evinin mutfağında yaptığı deneylerle başlamıştır. Bu deneyler sonucu, ilk yüzey basıncı/alan (izoterm) grafikleri Agnes Pockel tarafından yayınlanmıştır [1]. Bu çalışmalardan sonra Lord Rayleigh, su yüzeyi üzerindeki ince yağ tabakasının bir molekül kalınlığında (tektabaka) olduğunu ileri sürmüştür [1].

Irving Langmuir, su yüzeyi üzerindeki moleküllerin davranışlarını Şekil 2.1.1'deki Langmuir teknesi ile incelemiştir [1]. Birlikte çalıştığı Katherine Blodgett' in yardımcılarıyla su yüzeyi üzerindeki fatty asit molekülünü katı bir yüzeye transfer etmeyi başarmışlardır. Daha sonraki çalışmalarında tek katlı tabakaların katı yüzeye transfer işlemini geliştirerek çok katlı ince filmler üretmişlerdir [2]. Irving Langmuir ve Katherine Blodgett' in geliştirdiği bu teknik Langmuir-Blodgett (LB)

ince film tekniği, bu teknik ile üretilen ince filmler de Langmuir-Blodgett ince filmleri olarak adlandırılmıştır.



şekil 2.1.1: Langmuir'in orijinal film teknesi; (A) hareketli bariyer (B) sabit bariyer (C) emniyet bariyeri (D) kelepçe (F) Langmuir dengesi ofset ayar kolu (G) Langmuir dengesi ve denge terazisini birleştiren parça (H) saf su (J) cetvel sıfır noktası (K) terazi yatağı (L) saf su (M) cetvel (T) tekne (P) terazi kefesini (R) terazi düzeneğini yukarıda tutan çerçeve (S) yatay dengeleyici

İkinci dünya savaşının başlaması, o zamana kadar yapılan LB filmleri ile ilgili çalışmaları durdurmuştur. 1960'lı yıllarda tekrar başlayan çalışmalarda Hans Kuhn, tek tabakaların spektroskopik özelliklerini incelemiştir [2]. 1980'li yılların sonlarına doğru ise LB film çalışmaları hızla artmaya başlamıştır. LB filmlerinin kalınlıklarının monolayer düzeyde olması, tek veya çoklu tabakalara sahip olabilmesi, kolay kontrol edilebilir yapısı sebepleriyle bu büyük ilginin başlamasına neden olmuştur. Ayrıca üretilen filmler fizik, kimya, biyoloji gibi temel bilimlerin yanında, malzeme mühendisliği, sensör uygulamaları ve nanoteknolojide de kullanılmaktadır. Nanoteknolojinin geleceğe hakim olacağı düşünöldüğünde, onun bir parçası olan LB filmlerine olan ilgi artarak devam edecektir.



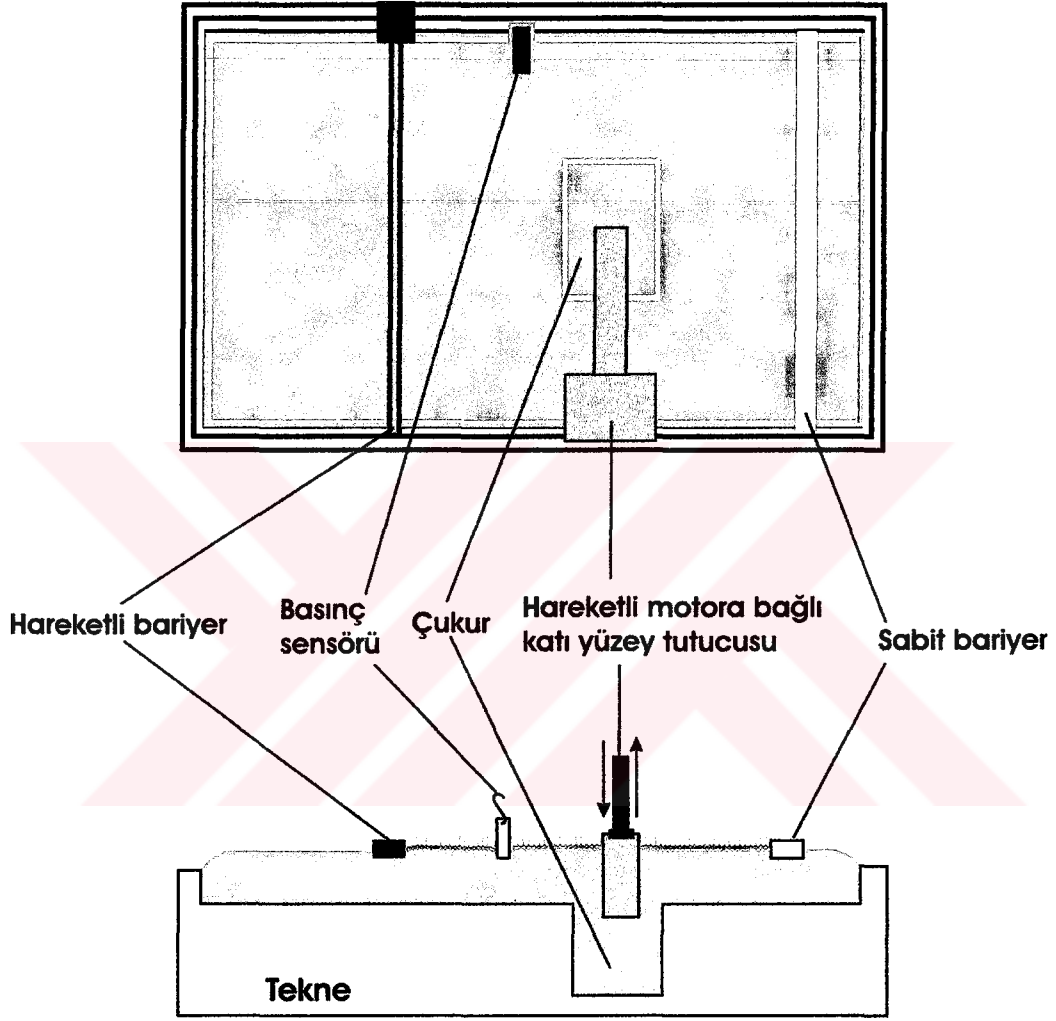
## 2.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Maddeleri

Langmuir-Blodgett ince filmleri su yüzeyinde yüzen organik moleküllerin katı bir yüzeye transfer edilmesiyle elde edilir. Bu sebeple LB film maddesi olarak kullanılacak maddelerin su içerisinde çözünmemesi gerekmektedir. Su içinde çözünebilen maddelere hidrofilik (suyu seven), polar olmayan çözücülerde çözünen maddelere hidrofobik (suyu sevmeyen) madde denir. LB film maddeleri bu iki türü de içinde bulunduran moleküllerden oluşmaktadır. İçerisinde hem hidrofilik, hem de hidrofobik gruplar bulunduran moleküllere amfifilik moleküller denir ve bu tür moleküller suda çözünmezler. Hidrofilik polar grup su molekülleri ile çekici bir etkileşim içindedir. Molekülün diğer ucunu oluşturan hidrofobik grup ile, su molekülleri arasında itici bir etkileşme vardır. Bu sayede moleküller su yüzeyi üzerinde yüzebilmektedirler.

Hidrofilik grup genellikle  $-COOH$ ,  $-OH$  veya  $-NH_2$  gibi polar moleküllerden meydana gelir ve molekülün kafa kısmı olarak adlandırılır. Hidrofobik grup ise polar olmayan hidrokarbon ( $-CH_2$ ,  $-CH_3$ ) moleküllerinden oluşmaktadır ve molekülün kuyruk kısmını oluşturur. Amfifilik bir moleküle en iyi örnek Şekil 2.2.1'de gösterilen stearik asit ( $C_{17}H_{35}CO_2H$ )'tir.



kontrollüdür. LB film tekneleri, su yüzeyindeki moleküllerin incelenmesinin yanında, bu moleküllerin katı bir yüzeye transferi için de kullanılabilirler.



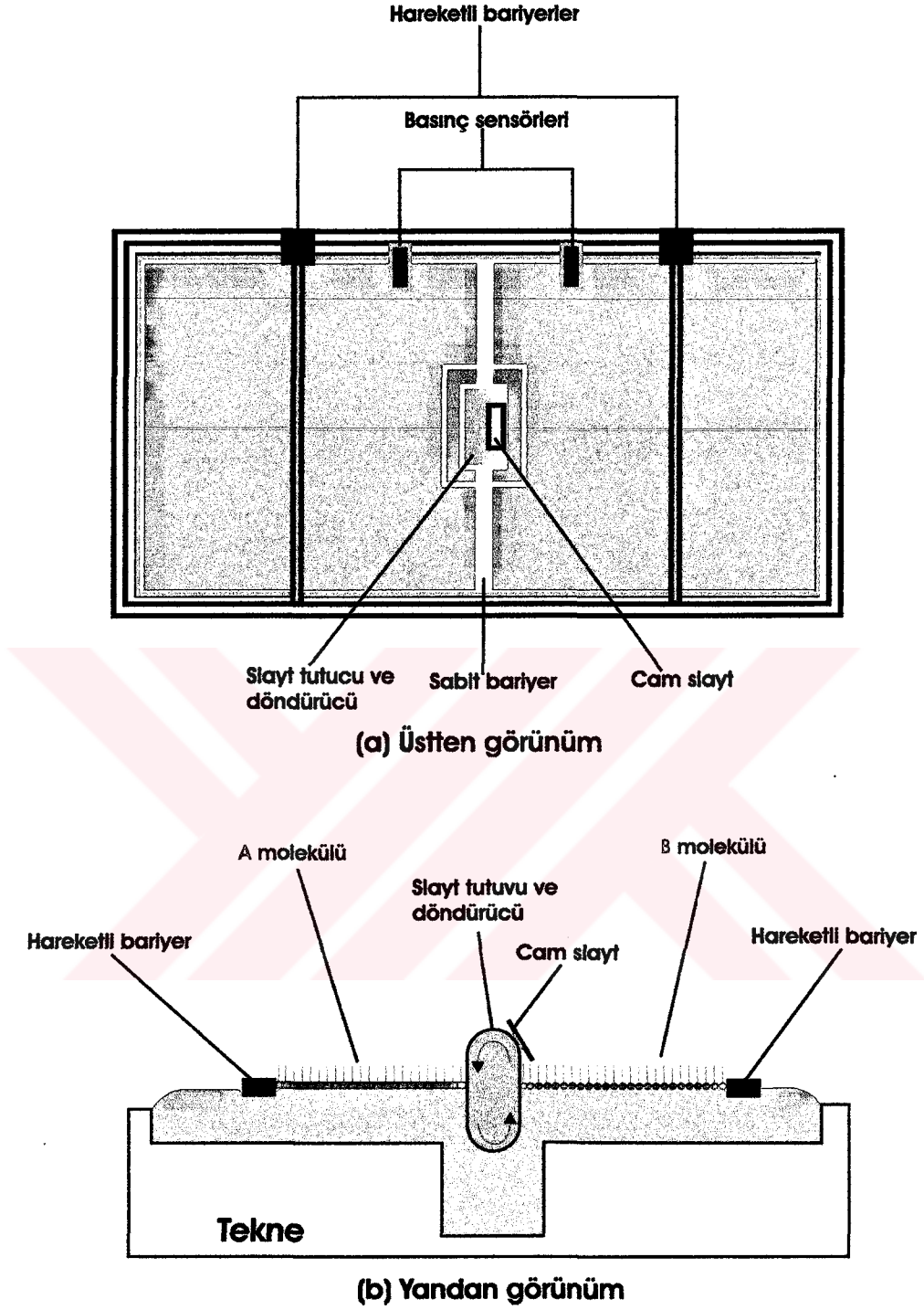
Şekil 2.3.1.1: Tek vagonlu LB ince film teknesi (a) üstten görünüm, (b) yandan görünüm

LB film teknesinin iç kısmı ve bariyerler hidrofobik bir maddeden yapılmıştır. Bu madde genellikle teflon (PTFE-polytetrafluoroethylene) olarak seçilir. Teknenin derinliği birkaç mm kadar olmasına karşın, çukur daha fazla derinliğe sahiptir. Bu sayede daha büyük yüzeylere transfer gerçekleştirilebilir.

Hareketli bariyer su yüzey alanını belirleyerek yüzey basıncının kontrol edilmesini sağlar. Bu bariyer bir motora bağlıdır ve bilgisayar ile kontrol edilmektedir. Bariyerin açık olduğu konumda tekne maksimum yüzey alanına, kapalı olduğu konumda ise minimum yüzey alanına sahiptir. Sistemin bir diğer parçası olan yüzey basınç sensörü hassas bir mikroterazidir. Yüzey basıncı, mikroteraziye bağlı kromatografi kağıdı ile ölçülür. Bu kağıdın bir ucu mikroteraziye bağlı iken diğer ucu yarıya kadar suya daldırılır. Ölçülen yüzey basınç değeri bilgisayara aktarılır. Şekil 2.3.1.1'den görüldüğü gibi LB filminin transfer edileceği katı yüzey bir motora bağlıdır. Bu motorun aşağı ve yukarı hareketi ile transfer işlemi gerçekleştirilir.

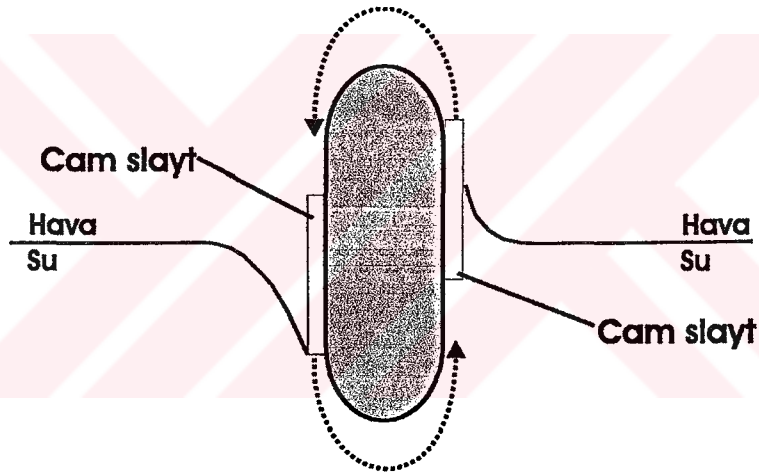
### 2.3.2 Çift Vagonlu Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi

Bazı uygulamalarda LB filmlerinin simetrik olmayan yapıya sahip olması gerekmektedir. Örneğin pyroelektrik veya piezoelektrik gibi uygulamalar sadece simetrik olmayan yapılarda gözlenir [6]. Tek vagonlu tekne kullanılarak simetrik olmayan yapı oluşturmak mümkündür. Birden fazla madde kullanılarak simetrik olmayan LB film üretimi, tek vagonlu LB film teknesi ile oldukça zor ve uzun zaman harcanması gereken bir işlemdir. Bu nedenle iki farklı madde kullanılarak simetrik olmayan LB filmleri üretimi için Şekil 2.3.2.1'de gösterilen çift vagonlu LB film teknesi geliştirilmiştir. Bu tekne alternate layer LB film teknesi olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 2.3.2.1: Çift vagonlu LB ince film teknesi (a) üstten görünüm, (b) yandan görünüm

Çift vagonlu LB film teknesi ortadan sabit bir bariyerle birbirinden ayrılmış iki bölmeden oluşur. Birinci bölme A molekülü, ikinci bölme B molekülü için kullanılmaktadır. Ortadaki sabit bariyer iki bölmedeki moleküllerin birbirine karışmasını engeller. Ortadaki bu bölümde aynı zamanda transfer işlemi gerçekleştirilir. Çift vagonlu LB film teknesinin iki bölümünde de birbirinden bağımsız bariyer sistemi vardır. Böylece her iki bölmenin yüzey alanı dolayısıyla yüzey basıncı bağımsız olarak kontrol edilebilir. Her iki bölmenin basıncını ölçmek amacıyla iki bölümde de basınç sensörü bulunmaktadır. Basınç sensörlerinden alınan bilgiler bilgisayara aktarılır. Ortadaki sabit bariyerde transfer işlemi gerçekleştirmek amacıyla 360° dönebilen katı yüzey tutucusu bulunmaktadır. Bu düzenek Şekil 2.3.2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3.2.2: Katı yüzey tutucusu ve hareketi

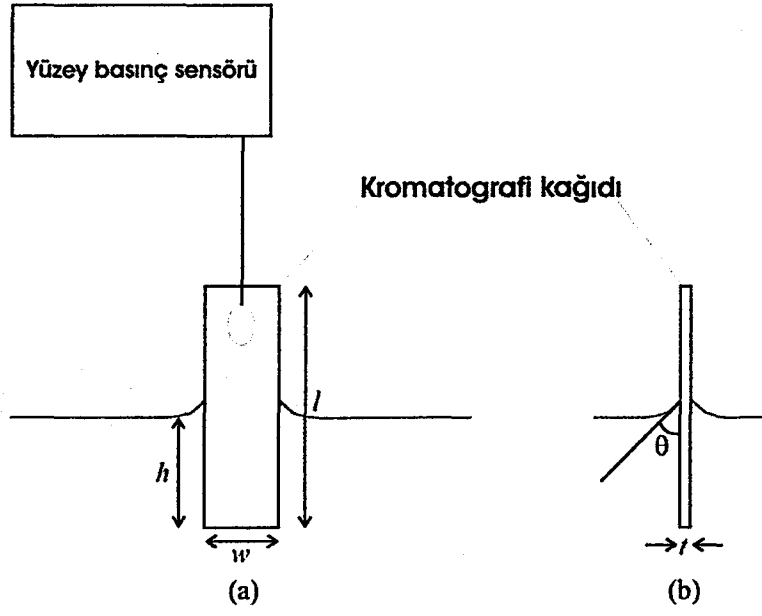
Katı yüzey buraya sabitlenir ve bir motor yardımıyla iki yöne 360° belirlenen hızla döndürülebilir. Katı yüzey döndürüldüğünde su-ince tabaka (A maddesi)-hava-ince tabaka (B maddesi)-su ortamlarından sırayla geçerek istenilen düzende ABABA... tipi simetrik olmayan yapı elde edilir. Tek vagonlu LB film teknesinde olduğu gibi çift vagonlu tekne de tamamen bilgisayar yardımıyla kontrol edilmektedir.

## 2.4 Organik Maddelerin Su Yüzeyindeki Davranışları

Langmuir-Blodgett ince film üretiminde temel noktalardan biri moleküllerin su yüzeyi üzerindeki davranışlarının belirlenmesidir. Moleküllerin su yüzeyi üzerindeki davranışlarına Langmuir özellikleri denir ve yüzey alanının yüzey basıncına göre değişiminden elde edilen izoterm grafiği yardımıyla incelenir. Bu grafikten su yüzeyindeki moleküllerin katı bir yüzeye transferi için en uygun yüzey basınç değeri elde edilir. Bu nedenle LB film tekniğinde yüzey basıncının ölçülmesi ince film üretiminin ilk aşamasıdır.

### 2.4.1 Yüzey Basıncının Ölçülmesi

Yüzey basıncı ölçümü, Langmuir tekniği ve Wilhemly Plate tekniği olmak üzere iki yöntemden birisi kullanılarak gerçekleştirilir. İki yöntem de  $\sim 10^{-3} \text{ mNm}^{-1}$  duyarlılıktaki basınç değerini ölçebilmektedir [7]. Kullanımı en yaygın olan yöntem Wilhemly Plate tekniğidir. Bu teknikte kromatografi kağıdı mikroteraziye asılı ve hava-ince tabaka-su ara yüzünde yarısı suyun altında kalacak şekilde yerleştirilir. Kromatografi kağıdının sudaki pozisyonu Şekil 2.4.1.1' de gösterilmektedir.



Şekil 2.4.1.1: Wilhemly Plate tekniği (a) önden görünüşü, (b) yandan görünüşü

Kromatografi kağıdı üzerine, aşağıya doğru yerçekimi ve yüzey gerilimi kuvveti, yukarıya doğru ise suyun kaldırma kuvveti etki etmektedir. Boyutları,  $l$ ,  $w$ ,  $t$  ve yoğunluğu  $\rho_w$  olan dikdörtgen şeklindedir.  $\rho_L$  yoğunluğundaki sıvı içine  $h$  derinliğinde battığında aşağıya doğru etki eden kuvvet  $F$ ,

$$F = \rho_w g l w t + 2\gamma(t + w)\cos\theta - \rho_L g t w h \quad (2.4.1.1)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada  $\gamma$ : sıvının yüzey gerilimi,  $g$ : yerçekimi ivmesi,  $\theta$ : sıvının kromatografi kağıdı ile yaptığı değme açısıdır.

Kuvvetteki değişiklik  $\Delta F$ , yüzey gerilimindeki değişiklik  $\Delta\gamma$  ise  $\Delta F$

$$\Delta F = 2\Delta\gamma(t + w) \quad (2.4.1.2)$$

şeklindedir.



Yüzey gerilimindeki değişiklik saf su ile karşılaştırılmaktadır. Saf suyun  $20^{\circ}C$  'deki yüzey gerilimi  $\gamma'=73 \text{ mNm}^{-1}$  olarak bulunmuştur [2].

$$\Delta\gamma = \gamma' - \gamma \quad (2.4.1.3)$$

Eğer yüzey basıncı  $\Pi$  ile gösterilirse ( $\Delta\gamma=\Pi$ ) ve kromatografi kağıdının kalınlığı, genişliği ile karşılaştırıldığında kalınlık ihmal edilebilir ( $t \ll w$ ) ve kuvvetteki değişim;

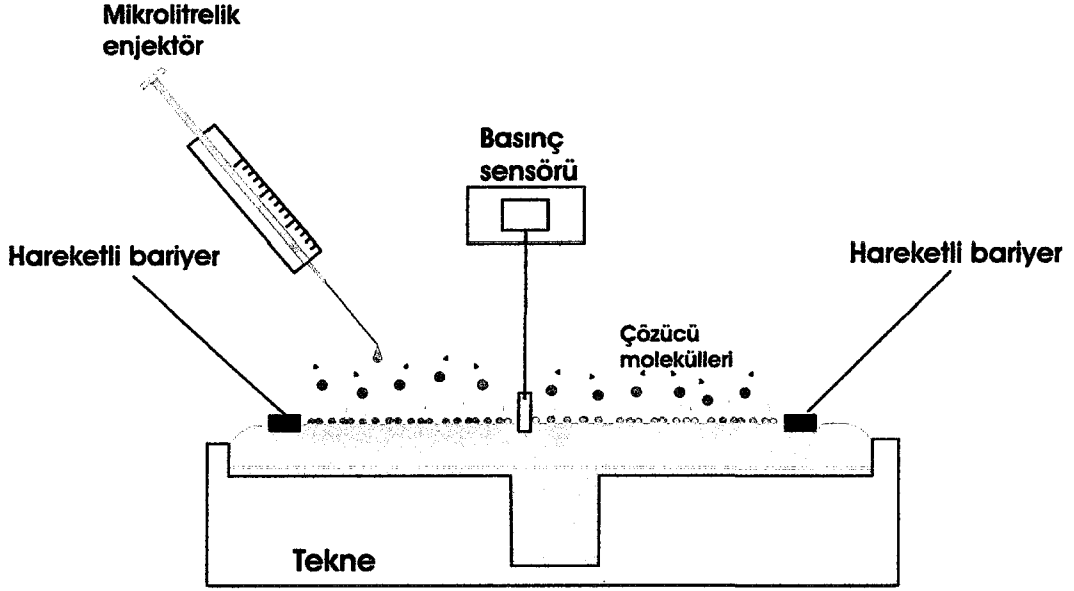
$$\Delta F = 2w\Pi \quad (2.4.1.4)$$

$$\Pi = \frac{\Delta F}{2w} \quad (2.4.1.5)$$

olarak elde edilir. Wilhemly Plate tekniğinde kromatografi kağıdının su ile yaptığı değme açısının bilinmesi ve deney boyunca değişmemesi gerekmektedir. Ayrıca su yüzeyine serpilen molekülün Wilhemly Plate üzerine transfer olmaması da önemlidir. En yaygın olarak kullanılan madde temiz filtre kağıdır [2].

#### 2.4.2 Yüzey Basıncı/Alan İzoterm Grafiği

LB film maddesi uygun bir organik çözücü içerisinde çözülür ve Şekil 2.4.2.1'de gösterildiği gibi mikrolitrelik bir enjektör yardımıyla su yüzeyi üzerine yayılır. Çözücünün buharlaşması için 15-20 dakika beklenmelidir. Daha sonra bariyerler yavaş yavaş kapatılmaya başlanır. Bariyerler kapandıkça sınırlanan su yüzey alanı da azalmaktadır. Bu alanın azalması moleküllerin birbirlerine yaklaşmasını sağlar.

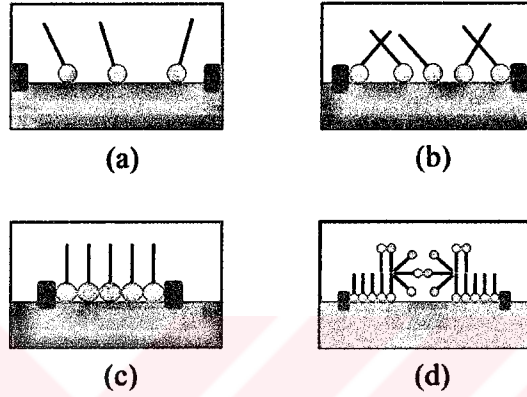


Şekil 2.4.2.1: Çözeltinin su yüzeyi üzerine yayılması ve çözünün buharlaşması

Su yüzeyindeki moleküller arasındaki uzaklık büyükse, etkileşimleri zayıf olacaktır. Bu şartlar altında su yüzeyindeki tek tabaka yüzey basıncına çok küçük bir katkıda bulunabilir. Moleküller arasındaki etkileşimleri arttırarak, su yüzeyi üzerinde daha düzenli bir yapı oluşturmaları için hareketli bir bariyer sistemi kullanılır. Monolayer su yüzeyinde sıkıştırıldıkça birkaç faz geçişine uğrar. Bu faz geçişleri filmin kapladığı alana bağlı yüzey basıncının ölçülmesiyle belirlenir. Elde edilen bu grafiğe izoterm grafiği denir.

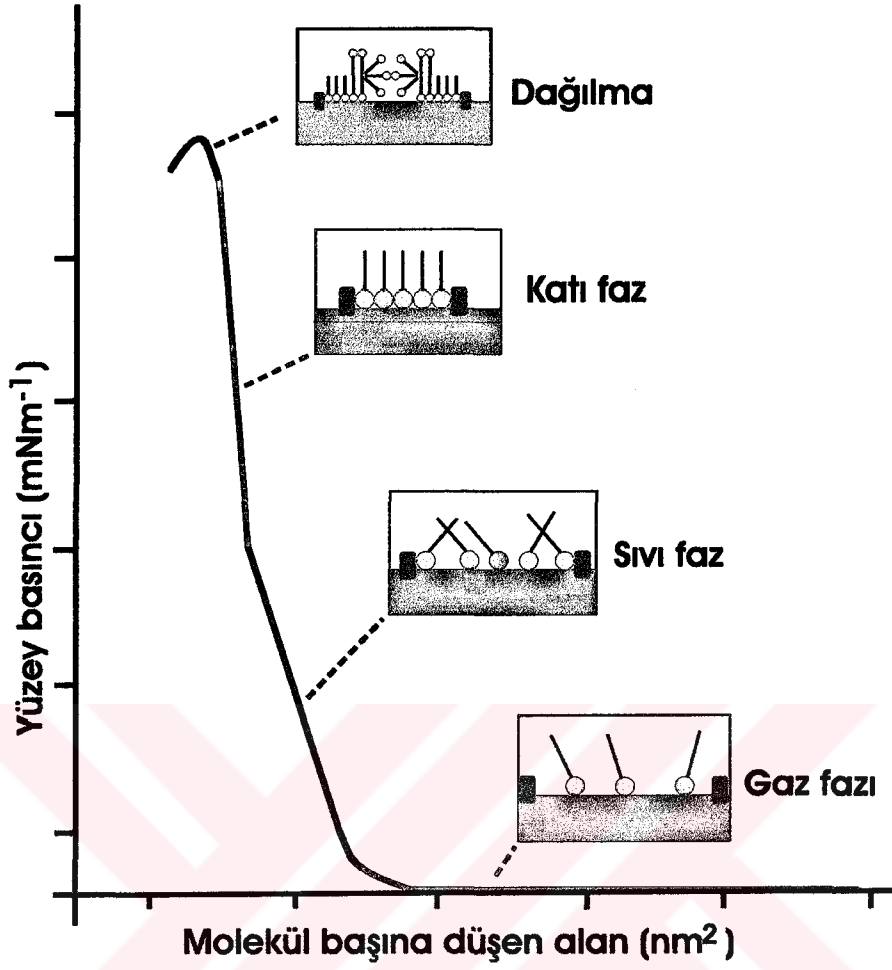
Moleküllerin su yüzeyi üzerinde birbirlerinden uzak ve etkileşmelerin küçük olduğu duruma gaz fazı denir ve Şekil 2.4.2.2 (a)'da gösterilmiştir. Bariyerler kapandıkça su yüzeyindeki moleküller birbirine yaklaşır, yaklaşan moleküllerin birbirlerine uyguladıkları kuvvetler artar. Bunun sonucunda yüzey basıncı artar. Gaz fazına göre moleküllerin daha düzenli olduğu bu durum sıvı faz olarak adlandırılır ve Şekil 2.4.2.2 (b)'de gösterilmiştir. Su yüzeyindeki moleküller sıkıştırılmaya devam ederse moleküller arası etkileşmeler hızlı bir şekilde artar. Bu durumda yüzey basıncı, diğer iki faza göre daha fazladır. Yüzey basıncının hızlı bir şekilde artmasına karşın, yüzey alanının sabit kalması su yüzeyi üzerinde düzenli

ince tabaka oluştuğunun gsteresidir. Katı faz olarak adlandırılan bu durum Şekil 2.4.2.2 (c)'de gösterildiği gibidir. LB film üretimi bu faz aralığında gerçekleştirilir. Katı faz durumundan sonra bariyerlerin daha fazla kapatılması düzenli yapının bozulmasına neden olur. Bu durum dağılma durumu olarak bilinir ve Şekil 2.4.2.2 (d)'de gösterilen bu durumda LB filmi üretimi mümkün değildir.



Şekil 2.4.2.2: Moleküllerin su yüzeyindeki davranışları (a)gaz fazı, (b)sıvı faz, (c)katı faz, (d)dağılma

Şekil 2.4.2.3'de ideal bir izoterm grafiği ve bu grafik üzerinde faz geçişleri görülmektedir.



Şekil 2.4.2.3: İdeal bir izoterm grafiği ve faz geçişleri

İzoterm grafiği ve Denklem 2.4.2.1 yardımıyla molekül başına düşen alan hesaplanabilir.

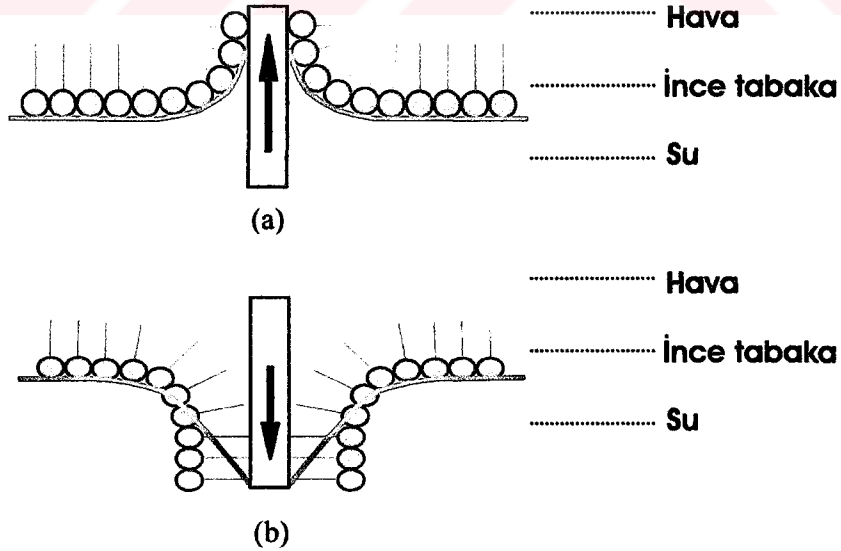
$$a = \frac{AM_w}{cN_A V} \quad (2.4.2.1)$$

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

## 2.5 Langmuir-Blodgett İnce Film Üretimi

Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri, su yüzeyinde yüzen ince film tabakalarının katı bir yüzey (cam, kuartz kristal, plastik vb.) üzerine transfer edilmesi ile elde edilir. Su yüzeyindeki moleküllerin katı bir yüzeye transferi ilk kez Katherine Blodgett tarafından gerçekleştirilmiştir [8].

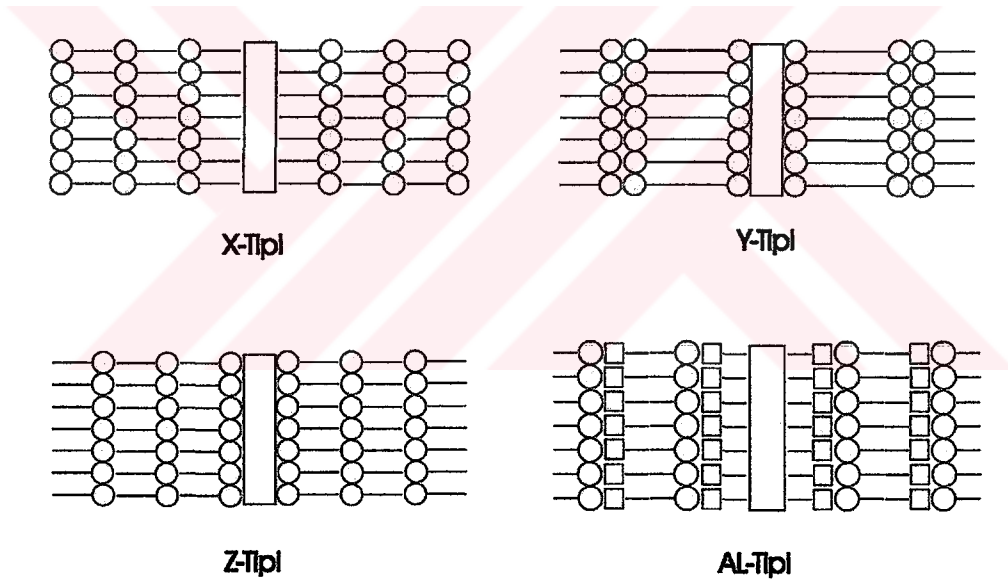
LB ince filmleri genellikle izoterm grafiğinden belirlenen katı faz aralığındaki basınç değerinde üretilir. En genel kullanılan transfer şekli dikey metot olarak bilinen, katı yüzeyin Şekil 2.5.1'deki gibi aşağı veya yukarı hareketi sonucu gerçekleştirilir. Katı yüzeyin hidrofilik veya hidrofobik olmasına bağlı olarak hareketi su-ince tabaka-hava veya hava-ince tabaka-su şeklinde değişir. Şekil 2.5.1'de hidrofilik ve hidrofobik katı yüzeylerin transfer esnasındaki hareket yönü gösterilmektedir. Hidrofilik bir yüzeye transfer işleminde organik molekülün hidrofilik kafa grubu ile katı yüzey etkileşir. Eğer katı yüzey hidrofobik ise bu durumda yüzey organik molekülün hidrofobik kuyruk grubu ile etkileşecektir. Katı yüzeyin bu özelliği bilindiği takdirde daha düzenli ince film tabakaları elde edilebilir.



Şekil 2.5.1: (a) Hidrofilik katı yüzey hareketi (b) Hidrofobik katı yüzey hareketi

Çok katlı LB ince filmi tek katlı tabakanın transfer işleminin tekrarlanması yolu ile üretilir. Çok katlı film üretiminde, ilk tabakanın düzenli olması gerekir. Çünkü ilk tabakaların düzeni bir binanın temeli gibi üstüne transfer edilecek tabakaların düzenini de etkileyecektir. Bu sebepten dolayı çok katlı LB film üretiminde ilk tabakalar genellikle düşük hızlarda transfer edilmektedir.

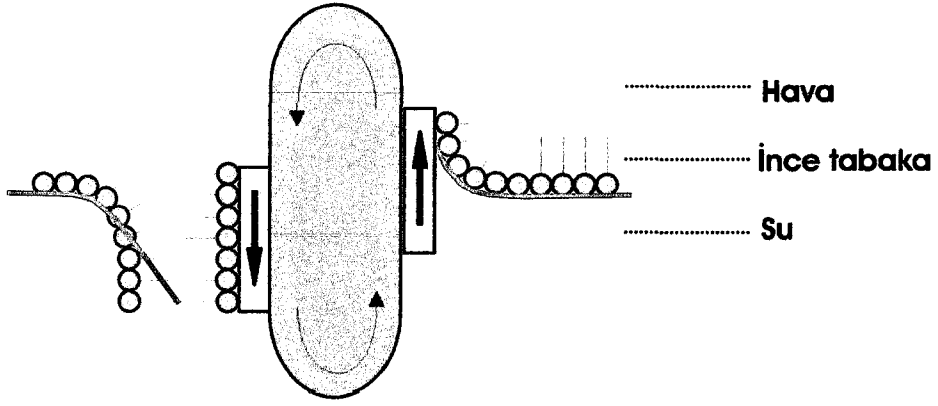
Çok katlı LB ince filmleri dört farklı tipte üretilmektedir. Bunlar Şekil 2.5.2’de gösterilen X-tipi, Y-tipi, Z-tipi ve AL-tipi (alternate layer) filmlerdir. Bu filmlerden X, Y ve Z-tipleri aynı maddenin transferi ile üretilirler. AL-tipinde ise iki farklı madde kullanılmaktadır. Bunlardan Y-tipi simetrik yapıya, diğer tipler ise simetrik olmayan yapıya sahiptirler.



Şekil 2.5.2: Çok katlı LB film tipleri

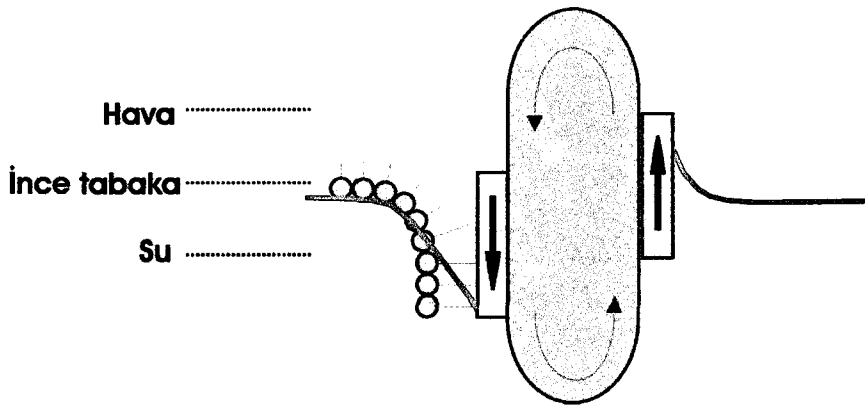
LB ince film tipleri arasında en kolay üretilen ve en yaygın kullanılan tip Y-tipidir. Şekil 2.5.3’de Y-tipi film üretimi gösterilmektedir. Y-tipi film üretiminde katı yüzey önce su-ince tabaka-hava doğrultusunda yukarı hareket ederek ilk tabaka transfer edilir. Bunun ardından, katı yüzeyin hava-ince tabaka-su doğrultusunda

aşağı hareketi ile ikinci tabaka transfer edilir. Bu işlemlerin tekrarlanması ile çok katlı Y-tipi LB ince filmi üretilir.



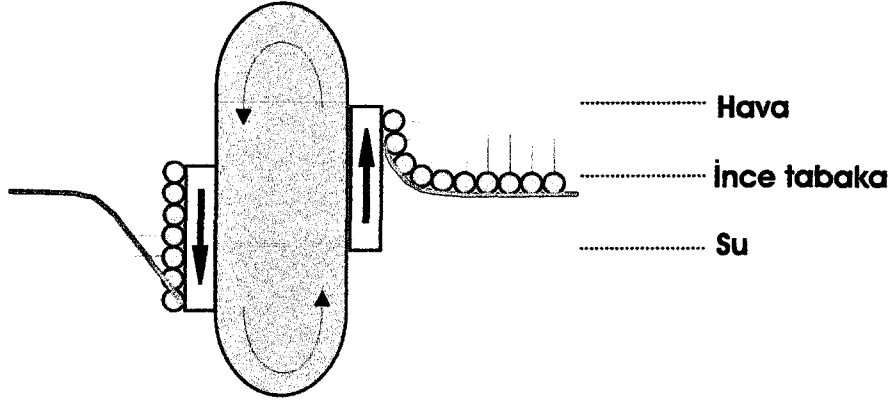
Şekil 2.5.3: Y-tipi LB film üretimi

X-tipi LB filmler katı yüzeyin sadece hava-ince tabaka-su doğrultusundaki hareketi ile üretilir. Şekil 2.5.4’de görüldüğü gibi X-tipi LB filmi transfer işleminde katı yüzey sadece suya girerken gerçekleşir.



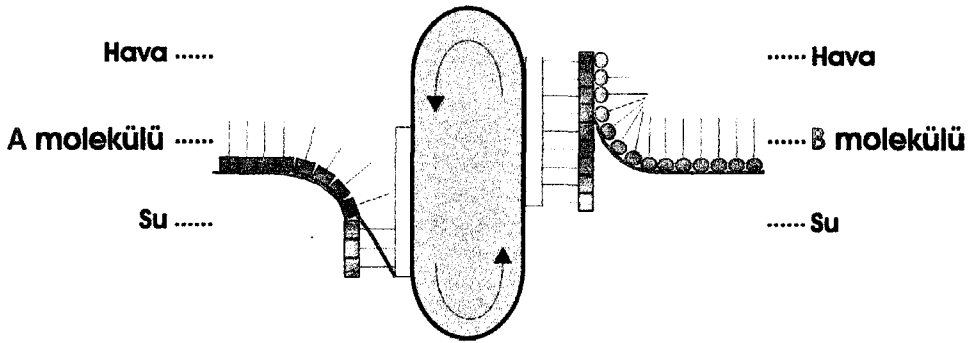
Şekil 2.5.4: X-tipi LB film üretimi

Z-tipi LB filmleri ise Şekil 2.5.5’de gösterildiği gibi katı yüzeyin sadece su-ince tabaka-hava doğrultusunda hareketi ile sudan çıkarken üretilir.



Şekil 2.5.5: Z-tipi LB film üretimi

AL-tipi LB filmleri iki farklı molekül kullanılarak üretilir ve bu moleküller katı yüzey üzerine kuyruk-kuyruğa ve kafa-kafaya olacak şekilde ABABA...düzeninde sıralanırlar. Şekil 2.5.6’da AL-tipi film üretimi gösterilmiştir. Katı yüzey, su-ince tabaka (A maddesi)-hava-ince tabaka (B maddesi)-su doğrultusunda 360° hareket ederek transfer işlemi gerçekleştirilir. Bu sebeple AL-tipi LB filmleri sadece çift vagonlu LB ince film teknesi kullanılarak üretilir.



Şekil 2.5.6: AL-tipi LB film üretimi



LB filmlerinde ince tabakanın yüzeye transfer olup olmadığı ve ne kadar transfer olduğunun belirlenmesi için transfer oranı olarak bilinen bir parametre kullanılır. Transfer oranı ( $\tau$ ), film üretimi esnasında hareketli bariyerin sınırladığı alandaki azalmanın ( $A_L$ ), transfer edilen katı yüzeyin alanına ( $A_S$ ) oranı ile tanımlanır.

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \quad (2.5.1)$$

$\tau$  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 [7].

## 2.6 Langmuir-Blodgett İnce Filmlerinin Karakterizasyon Teknikleri

Langmuir-Blodgett ince filmlerinin karakterizasyonu için kullanılan teknikler Tablo 2.6.1’de özetlenmiştir [9].

Tablo 2.6.1: LB ince filmlerinin karakterizasyonu için kullanılan yaygın yöntemler

| Deneyisel Teknik  | Elde Edilen Bilgi                               | Ref.    |
|---|---|---------|
| ESCA (XPS), SIMS, AES                                   | Moleküler düzen bilgisi                         | [10,11] |
| ESR   | Manyetik düzen                                  | [12]    |
| SPR   | Kalınlık, kırılma indisi                        | [13,14] |
| X-ışın kırınımı   | İç tabaka boşlukları                            | [15,16] |
| Nötron kırınımı   | İç tabaka boşlukları                            | [17]    |
| Elektron Mikroskobu                                     | İç düzlem yapısal bilgileri                     | [18]    |
| Optik Mikroskop   | Morfolojik yapı                                 | [17]    |
| UV-Görünür Spektroskopisi                               | Elektronik geçiş, yönelimler ve karakterizasyon | [19]    |
| Kızılötesi Spektroskopisi                               | Titreşim enerjileri, yönelim                    | [20]    |
| Raman Spektroskopisi                                    | Titreşim enerjileri, yönelim                    | [21]    |
| Elipsometri   | Film kalınlığı ve kırılma indisi                | [22]    |
| Optik harmonik generation (ikinci ve üçüncü mertebeden) | Non-lineer katsayıları ve yönelim               | [23]    |
| I-V, C-V  | Elektriksel özellikler                          | [24]    |
| Pyroelektrik  | Pyroelektrik katsayılar                         | [25]    |

## 2.7 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniğinin Avantajları

- LB ince film tekniği, diğer teknikler ile karşılaştırıldığında kalınlıkları nanometre mertebesinde tabakalar üretilebilmektedir.
- LB filmleri tek tabakalardan, yüzlerce tabakaya kadar üst üste üretilebilir.
- LB filmleri simetrik veya simetrik olmayan yapıya sahip olabilir.
- LB filmleri kaplandığı yüzeye son derece düzenli ve homojen olarak yayılır.
- LB film tekniği basit bir teknik olup, film üretim maliyeti düşüktür.
- LB filmlerinde sentezlenmesi kolay olan organik moleküller kullanılır.

- LB filmlerinde farklı iki molekül üst üste transfer edilebilmektedir.
- Fizik, kimya, biyoloji gibi temel alanların yanında moleküler elektronik ve sensör yapımı gibi yaygın teknolojik uygulama alanları bulunmaktadır.

## 2.8 Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Uygulama Alanları

Langmuir-Blodgett 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 filmleri fizik, elektronik, optik, kimya ve biyoloji alanları başta olmak üzere farklı dallarda uygulamalara sahiptir. Bu uygulama alanları pasif ve aktif uygulamalar olmak üzere iki gruba ayrılır ve Tablo 2.8.1 kısaca özetlenmiştir [9].

Tablo 2.8.1: LB filmlerinin aktif ve pasif uygulamaları

|                          |   | Ref.                                  |      |
|--------------------------|---|---------------------------------------|------|
| <b>Pasif Uygulamalar</b> | -Enerji Transferi için model bir sistem                 | [26]                                  |      |
|                          | -Mikrolitografi   |                                       |      |
|                          | -Lubrikasyon  |                                       |      |
|                          | -Yüzey akustik dalgaları (SAW) ve sıvı kristal yönelimi |                                       |      |
| <b>Aktif Uygulamalar</b> | Non-Lineer fiziksel                                     | -Second Harmonik Generation           | [23] |
|                          |   | -Pyroelektrik                         | [27] |
|                          |   | -Piezoelektrik                        | [26] |
|                          | Elektriksel   | -Kapasitörler                         | [28] |
|                          |   | -MIS ve FET gibi yarıiletken devreler | [29] |
|                          |   | -Elektrolüminesans devreleri          | [28] |
|                          | Optik   | -Optik anahtar ve devreleri           | [30] |
|                          | -Optik bilgi depolama                                   |                                       |      |

Çevre kirliliğinin gittikçe arttığı dünyada zararlı gazların tespiti büyük önem kazanmıştır. Çevre kirliliğini önlemek ve zararlı gazları ölçmek için LB film tekniği kullanılarak gaz sensörleri üretilebilmektedir. Bu sensörler gaza karşı oldukça duyarlı, seçici ve geri dönüşümlü olabilmektedir. Bu sensörlerin hangi gaza karşı duyarlı olduğu ve hassaslığı gibi özellikler seçilen LB film maddesinin yapısına bağlı olarak değişir. Ayrıca üretiminin basit ve maliyetlerinin düşük olması, bu alana olan ilgiyi arttırmaktadır.

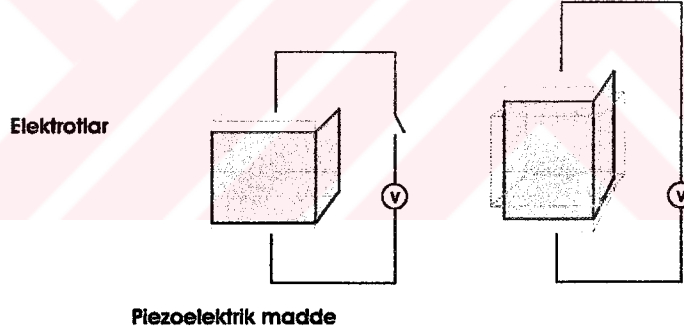
Simetrik olmayan yapıya sahip film tabakaları ile pyroelektrik özellik gösteren LB filmleri oluşturulabilir. Bu tür filmler sıcaklık değişimlerine duyarlı olup askeri, sanayi ve uzay araştırmalarında sensör olarak kullanılmaktadır. Pyroelektrik özellik gösteren LB filmlerinden yararlanarak termal kameralar, gece görüntüleme cihazları, hırsız ve yangın alarmları gibi sistemlerde de kullanılmaktadır. Bu tip sistemlerde LB filmlerinin kullanılması hassaslığı arttırdığı gibi maliyeti de düşürmektedir [31].

Langmuir-Blodgett ince filmlerinin birçoğu yalıtkan özellik gösterirler. Bu tür organik moleküller düşük dielektrik sabiti ve dielektrik kayba sahiptir. Bu sebeple LB film maddeleri bazı elektronik devrelerde kapasitör olarak kullanılabilir [31]. Telekomünikasyon endüstrisinde yüksek aralıklı band yapısına sahip organik LB filmleri optik anahtar ve optik bilgi depolama sistemlerinde kullanılabilir [30].

### 3.KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS

#### 3.1 Giriş

Piezoelektrik sözcüğü Latince ‘bastırmak-press’ anlamına gelen ‘piezo’ ile elektrik kelimelerinden türetilmiş bir sözcüktür. Piezoelektrik olay ise, piezoelektrik özellikteki bazı kristal ve seramik malzemeler üzerine bir basınç uygulandığında, malzemenin bir akım meydana getirdiği olaydır. Doğadaki bazı maddelere mekaniksel basınç uygulandığında yüzeylerin elektriksel olarak kutuplanması ile yüzeyler arasında bir potansiyel farkı oluşumuyla gerçekleşir. Şekil 3.1.1’de gösterildiği gibi bu olayın tersi de mümkündür.



Şekil 3.1.1: Piezoelektrik olay

1880 yılında, Pierre ve Marie Curie, Rochelle tuzuna (veya Seignette tuzu:  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ ) [32] belirli kristolografik doğrultuda basınç uygulandığında, elektrik ürettiğini gösterdiler. Daha sonra bu olayın tersi de, elektrik uygulanarak, mekanik basınç oluşumunun gözlenmesi piezoelektrik olayın keşfidir. Piezoelektrik malzemeler, kuartz ve turmalin ( $Na(Mg, Fe, Li, Al, Mn)3Al_6(BO_3)_6$ ) 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, Rochelle tuzuna göre kullanımı daha pratiktir. Bu da kuartzın daha fazla dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Rochelle tuzu kuartzla aynı piezoelektrik özelliklere sahip olmasına rağmen, oda sıcaklığında bile nem alıp sulu çözelti haline gelebilir. Bu sebeple endüstride kuartz tercih edilmektedir.

### 3.2 Kuartz Kristal Mikrobalsans Tekniğinin Teorisi

1959'da ilk kez Sauerbrey tarafından rezonans frekansının çok küçük kütle değişimlerine hassas olduğu gösterilmiş ve kuartz kristal mikrobalsans, ultra hassas kütle sensörü olarak da tanımlanmıştır [33]. Sauerbrey rezonans frekansındaki değişimin ( $\Delta f$ ), kuartz kristal üzerine depozit edilen kütle ile orantılı olduğunu göstermiş ve şu şekilde ifade etmiştir [34]:

$$\Delta f = \frac{2f_0^2 \Delta m}{\rho_q v_q A} \quad (3.2.1)$$

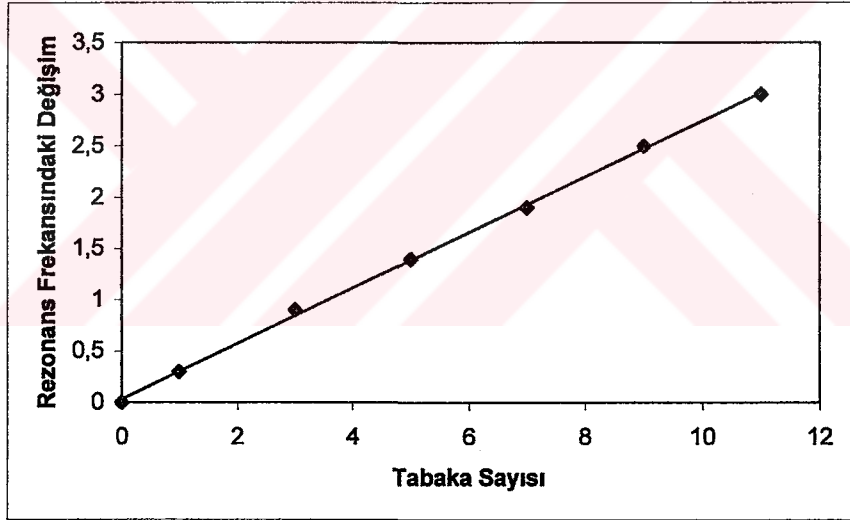
Burada  $\Delta f$ : kuartz kristal üzerine depozit edilen kütle nedeniyle frekansta meydana gelen değişim,  $f_0$ : ilk titreşim frekansı,  $\rho_q$ : kullanılan kristalin yoğunluğu,  $v_q$ : kuartz kristal içindeki akustik dalgaların yayılma hızı,  $\Delta m$ : kuartz kristal üzerine kaplanmış kütledeki değişim, A: elektrot alanını göstermektedir. Bu denklem, kısaca şu şekilde de ifade edilebilir:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad (3.2.2)$$

$C_f$ : kullanılan kristalin duyarlılık faktörüdür. Sauerbrey denklemi, kuartz kristalin duyarlılık faktörüne bağlı olduğundan teorik olarak QCM kalibrasyon gerektirmez [35]. Bu avantajı QCM kütle sensörünün çok çekici bir özelliğidir. Bununla birlikte dikkat edilmesi gereken nokta, Sauerbrey eşitliğinin sadece gaz

ortamındaki uniform katı ince filmlere uygulanabilmesidir [34,35]. Kalın kaplamalar, sıvı ortamındaki çalışmalar veya viskoelastik film çalışmaları için, Denklem 3.2.2'den daha karmaşık denklemler gerekmektedir. Örneğin; viskoelastik filmler, kristalin titreşimi ile tamamen uyum içinde olmayabilir ve kristal titreşiminin bir kısmını bastırabilir. Bu gibi durumlarda, QCM sisteminde daha kesin sonuçlar elde edilebilmesi için kalibrasyona ihtiyaç duyulur [35].

Bu tekniğin, çok küçük kütle değişimlerine hassas olması onun, çok katlı LB filminin üretilebilirliği ve yapılarının tabaka kontrolü için de kullanılmasına olanak sağlar. Şekil 3.2.1, behenik asitten yapılmış LB filmlerde, ince film tabaka sayısının, 6 MHz bir kuartz kristalindeki rezonans frekansını nasıl değiştirdiğini göstermektedir [9].



Şekil 3.2.1: Rezonans frekansının tabaka sayısına bağlı değişimi

Bu grafikteki lineer ilişki, kuartz kristal üzerine her bir tabakada eşit kütle kaplandığını göstermektedir. Bu durumda rezonans frekansındaki değişim ile tabaka sayısı arasındaki ilişkiyi gösteren denklem şu şekilde verilir:

$$\Delta f = \frac{2f_0^2 \Delta m}{\rho_q v_q} N \quad (3.2.3)$$

N: kaplanan tabaka sayısı,  $f_0$ : ilk titreşim frekansı,  $\Delta m$ : tabaka başına birim alandaki kütle değişimidir. Eğer her tabakanın üretimi düzenli ve homojen olarak gerçekleştirilmişse  $\Delta f$ , LB tabaka sayısı ile lineer olarak değişmelidir [36]. İnce film uygulamalarında film kalınlığı da sıklıkla ilgilenilen parametrelerden biridir. Eğer filmin tamamen uniform olduğu düşünülürse film kalınlığı Sauerbrey eşitliği yardımıyla hesaplanabilir. Sauerbrey eşitliğinden elde edilen kütle değişimi, maddenin yoğunluğuna bölünürse kaplanan filmin kalınlığı hesaplanır. Kalınlık şu şekilde verilir [35].

$$d_f = \Delta m / \rho_f \quad (3.2.4)$$

$d_f$ : filmin kalınlığı,  $\Delta m$ : kütle değişimi,  $\rho_f$ : filmin yoğunluğudur. Kuartz kristal üzerine kaplanan film kalınlıkları birkaç angstrom ile birkaç mikrometre arasındadır. Kalınlığı çok fazla olan kaplamalı kristallere Sauerbrey eşitliği uygulanmamaktadır. Maksimum tabaka kalınlığı kaplanan maddenin, viskoelastik özelliklerine bağlıdır. Kristal üzerine kaplanabilecek maksimum miktar, toplam yavaşlatma ve duyarlılık kaybı faktörlerine bağlıdır. Viskozluğu yüksek veya daha katı maddeler için tabaka kalınlığı arttıkça kristalin yavaşlaması da artar. Belli bir kalınlıkta ( $\sim 2-3 \mu\text{m}$ ) yavaşlama çok yükselir ve bu kalınlıktan sonra kristal çalışmaz. Salınım olmadığı için ölçümler gerçekleştirilemez. Elastik maddelerde ise, kristal salınımlarıyla tamamen birleşmez ve bu tip maddelerle üretilen filmlerde tabaka kalınlığı arttıkça en dıştaki tabakalar bu salınımları çok zayıf hissetmeye başlar. Belli bir kalınlıkta (yaklaşık birkaç mikrometre) bu tabakalar artık titreşemez. Ancak kristal hala salınımlarına devam eder ve frekans ölçülür. Tabaka sayısının yüksek olduğu bu durumda frekansı sınırlı sayıda tabaka etkilediği için alınan ölçümler gerçeği yansıtmaz.

Genel olarak kristal üzerine kaplanan kütle, kristalin kaplanmadan önceki frekansını % 2'den daha az değiştirir. Fakat film kalınlığı arttıkça Sauerbrey eşitliği



yerine genişletilmiş bir eşitlik kullanmak gerekmektedir. Lu ve Lewis frekans değişimini ( $\Delta f$ ), kütle değişimine ( $\Delta m$ ) bağlayan basit bir eşitlik önerdiler [35]. Bu eşitlik yardımıyla gaz ortamındaki kaplamalarda katı ince film kalınlıkları hesaplanabilmektedir.

$$\Delta m = \left[ (N_q \cdot \rho_q) / (\pi \cdot Z \cdot f_L) \right] \cdot \tan^{-1} \left[ Z \cdot \tan \left[ \pi \cdot (f_u - f_L) / f_u \right] \right] \quad (3.2.5)$$

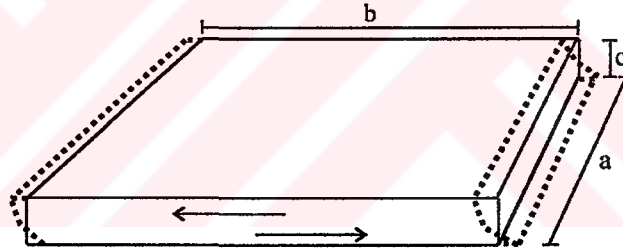
Bu eşitlikte;  $\Delta m$ : birim alandaki kütle değişimi,  $N_q$ : AT-kesim kuartz kristalin frekans sabiti ( $1.668 \times 10^{13} \text{ Hz } \overset{0}{\text{Å}}$ ),  $\rho_q$ : kuartzın yoğunluğu ( $2648 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $f_u$ : kaplanmadan önce kristalin frekansı,  $f_L$ : film kaplı kristalin frekansı,  $Z$ : film maddesinin  $Z$ -faktörü ( $Z = \left[ (\rho_q \cdot \mu_q) / (\rho_f \cdot \mu_f) \right]^{1/2}$ ),  $\rho_f$ : film maddesinin yoğunluğu,  $\mu_f$ : film maddesinin shear modülü ve  $\mu_q$ : kuartzın shear modülünü ( $2.947 \times 10^{10} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ) göstermektedir. Frekans değişiminin bu şekilde incelenmesi  $Z$ -faktör metodu olarak bilinir. Bu eşitlik yardımıyla yapılan analizden elde edilen kütle değişimi veya film kalınlığının doğruluğu  $Z$ -faktörünün ne kadar iyi hesaplandığına bağlıdır. Formüldeki parametreler ne kadar iyi bilirse, elde edilen sonuçlar o kadar hassas olur. Film maddelerinin yoğunluğu ve shear modülü bulk gerçek değerlere çok yakın olup bu değerler materyal referans kitaplarından elde edilebilir. Bu eşitlik de Sauerbrey eşitliği gibi sadece katı kaplamalara uygulanabilir. Viskoelastik özellik gösteren filmler veya kalınlığı büyük olan filmlerde Sauerbrey eşitliği gibi bu eşitlikte de büyük sapmalar gözlenmektedir. Lu ve Lewis eşitliği, kristalin ilk frekansına göre % 40'ın üzerinde frekans değişiminin olduğu durumlarda deneysel sonuçlarla iyi uyum sağlamaktadır.

### 3.3 Kuartz Kristalin Yapısı

Kuartz yaygın olarak kullanılan piezoelektrik malzemeler arasında olup küçük elektromekanik kuplaj katsayısı ve oda sıcaklığındaki düşük sıcaklık katsayısı sensör uygulamalarında kuartz maddesine avantaj sağlamaktadır. Diğer avantajları

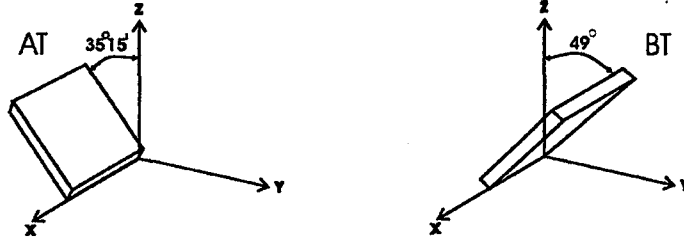
ise yüksek duyarlılığa sahip, cevap süresi kısa, mikro elektroniğe uygun, ucuz ve kolay imal edilebilmesi olarak sıralanabilir.

Piezoelektrik bir kuartz kristal, doğal yada sentetik kuartz tek kristalinden ince bir tabaka kesilerek elde edilir. Titreşim hareketi yapan tüm mekanik sistemlerde olduğu gibi, bir kuartz kristal de bir çok titreşim moduna veya duran dalga şekillenimine sahiptir [37]. Ancak çoğu zaman kuartz kristal rezonatörün (QCR) tek bir modda titreşmesi istenir ve bu mod seçilip, diğer tüm modlar bastırılır. Tek bir modda titreşebilmesi için, kuartz özel bir kristolografik doğrultuda kesilmeli ve uygun bir geometriye sahip olmalıdır. Yüzeylerdeki elektrotların geometrik yapısı, kuartz kristal tutucular ve elektronik devre titreşim modunu etkileyen diğer faktörlerdir. Sensör uygulamalarında titreşim modu, kuartz kristalin kütledeki değişimlere duyarlı olmalıdır. Kuartzın kütledeki değişimlere en duyarlı titreşim modu, kalınlık-makaslama modu olup [37] Şekil 3.3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3.1: Kalınlık-Makaslama Modunda Titreşen Kuartz Kristal

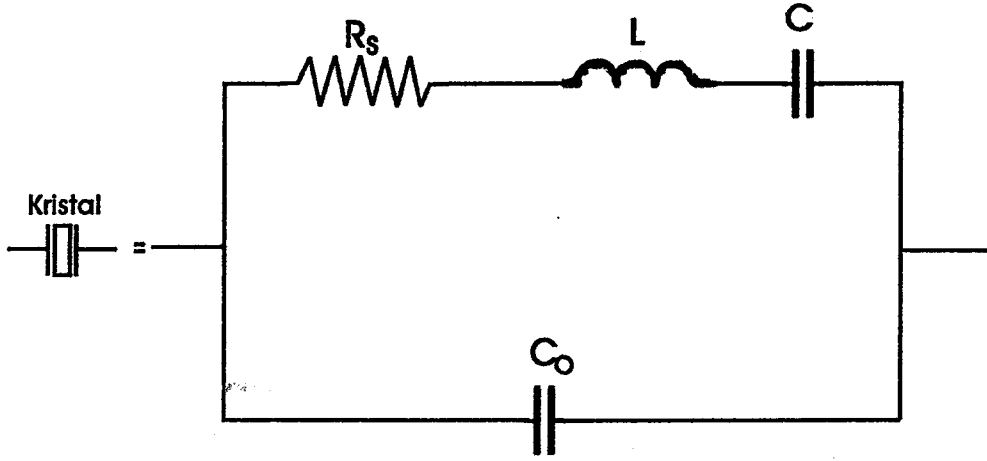
Kalınlık-makaslama modunda, kristal yüzeyinde parçacık yer değiştirmesi maksimum olmasından dolayı, yüzeydeki kütle değişimlerine oldukça duyarlıdır. Kristal yüzeyine bağlanan kütle, kristal yüzeyi ile senkronize olarak hareket eder. Böylece yüzeydeki kütle artışı, rezonans frekansını değiştirir. Kuartz kristalin kalınlık-makaslama modunda titreşebilmesi için kuartz, kristal eksenine göre özel bir doğrultuda kesilmelidir. Bu tür kesimler AT ve BT kesimleri olarak isimlendirilir. Şekil 3.3.2’de AT ve BT kesilmiş kuartzlar gösterilmektedir.



Şekil 3.3.2: AT ve BT kesim kuartzlar

Döndürülmüş y-kesim türü denilen AT ve BT kesim kuartz kristaller, mekaniksel streslere ve ani ısı değişikliklerine daha az duyarlı olduğundan zaman ve frekans kontrolü için tercih edilmektedirler. Kuartz kristalin kesim doğrultusunun önemi, rezonans frekansından çok sıcaklık etkisinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık değişimlerinin farklı kristolografik doğrultularda kesilmiş kuartzlara etkisi farklıdır. Örneğin; oda sıcaklığındaki değişimler standart AT-kesim kuartzın rezonans frekansını etkilemez. Bu da oda sıcaklığında çalışacak bir cihaz için önemli bir avantaj olabilir. Fakat aygıtın oda sıcaklığı dışındaki sıcaklık bölgelerindeki değişimlerden etkilenmemesi için farklı doğrultularda kesilmesi gerekmektedir. Özellikle gaz sensörü uygulamalarında sıcaklık, rezonans frekansını etkileyen önemli bir parametredir. Yeterli hassasiyette sonuçlar elde etmek için sıcaklığın rezonans frekansına etkisinin iyi bilindiği bir kuartz kullanılmalıdır. Bu sayede kütle değişimi ile sıcaklık değişiminden kaynaklanan frekans değişimleri birbirinden ayırt edilebilir. Rezonans frekansının sıcaklığa bağlılığına en iyi örnek, AT-kesim kuartzdır [37].

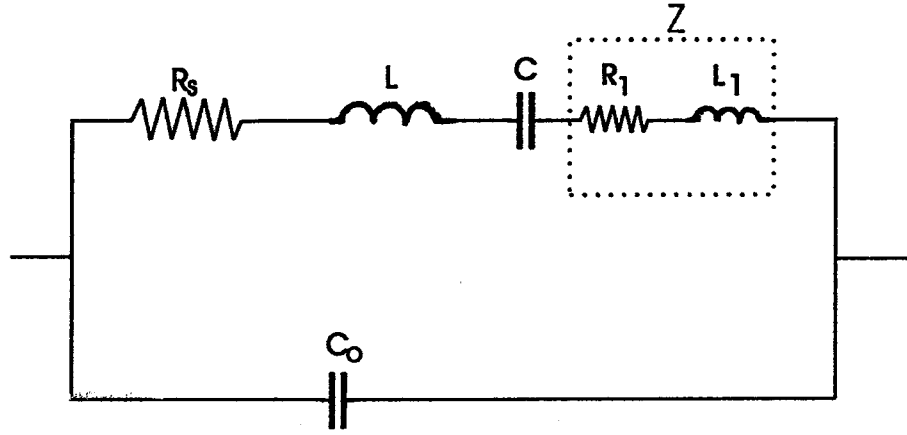
Titreşim hareketi yapan bir kuartz kristale ait eşdeğer devre Şekil 3.3.3'de gösterildiği gibi tanımlanmıştır [38]. Rezonans durumundaki kuartz kristali temsil eden, bu elektriksel devre Butterworth-Van Dyke eşdeğer devresi olarak bilinir. Bu devre modeli, frekans kayması tahmini ve AT-kesim kuartz kristalin kayıplarını önceden tahmin etmekte kullanılır.



Şekil 3.3.3: Kuartz kristalin eşdeğer devresi

Eşdeğer devredeki, her bir devre elemanı kuartzın bir fiziksel özelliğine karşılık gelir. Örneğin L (indüktans): kuartzın kütlesine, C (kapasitans): kuartzın titreşimlere uyumluluğuna,  $R_s$  (direnç): iç sürtünmelerden dolayı kaybedilen enerjiye karşılık gelir.  $C_o$  ise kuartz kristalini kaplayan plakalara bağlı olarak değişen gerçek elektriksel kapasitansdır.

Sensör uygulamalarında kuartz kristalin yüzeyi, duyarlı bir ince film tabakası ile kaplanır ve bu kaplama kristalin elektriksel davranışlarını etkiler. Şekil 3.3.4'de yüzeyi bir ince filmle kaplanmış kuartzın eşdeğer devresi gösterilmiştir. Kuartzın yüzeyi bir filmle kaplandığında Şekil 3.3.3'deki devreye  $L_1$  ve  $R_1$  değerlerine sahip iki bileşen eklenir [39]. Burada  $L_1$ : kristalin üzerine kaplanan kütleyi,  $R_1$ : filmde kaybolan enerji kaybını göstermektedir.



Şekil 3.3.4: Yüzeyi ince filmle kaplanmış kuartzta ait eşdeğer devre

### 3.4 Elektrotlar

QCM uygulamalarında farklı metal elektrotlar kullanılabilir. Bu metaller arasında en çok tercih edilen 100-1000 nm arasında kalınlıklara sahip altın elektrotlardır. Çünkü altın kolay buharlaşmaktadır. Platin (Pt), bakır (Cu), alüminyum (Al) ve nikel (Ni) gibi metaller de elektrot olarak kullanılmaktadır. Bu metal elektrotların kuartz üzerine yapışmasını kolaylaştırmak için genellikle kuartz üzeri önce krom (Cr), titanyum (Ti) veya silisyumdan (Si) oluşan ve kalınlığı yaklaşık 2-20 nm arasında olan ince bir tabaka ile kaplanır.

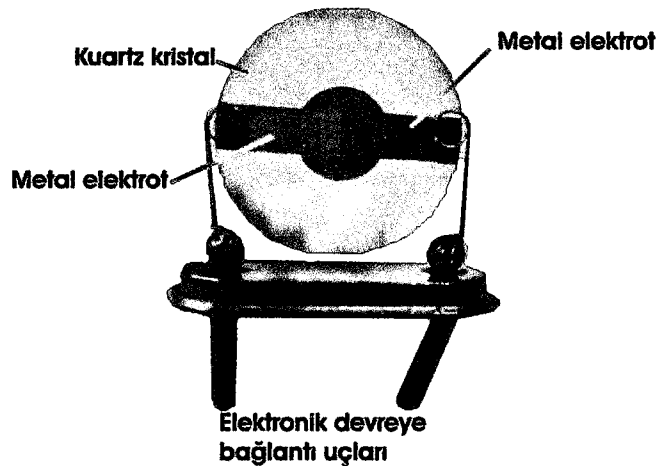
Krom, cilalı boş yüzeyler ve yıpratıcı ortamlarda kullanılacak kristaller için tercih edilir. Bununla birlikte elektrokimyasal uygulamalar için krom dezavantaja sahiptir. Çünkü depozit olan maddenin elektrot yüzeyine difüzyonu olduğunda elektrokimyasal transfere hata karıştırabilir. Bu gibi durumları engellemek için en alt tabaka olarak titanyum kullanılabilir. Aynı problemle titanyumda da karşılaşırsa temel elektrot maddesi ile alt tabaka arasında tampon metal olarak paladyum (Pd) kullanılabilir. Ayrıca alttaki metal tabaka ile elektrot metali arasına veya elektrotun kaplama yapılan tarafına bir çinko tabaka konulmasının depozit edilen kütle tarafından oluşturulan stresi soğurduğu gösterilmiştir. Tampon tabaka bu

avantajlarının yanında özellikle dielektrik madde kaplarken kristalin ömrünü uzatmaktadır.

Bu metal elektrotlardan herhangi biri sensör kristal üzerine kaplanabilir. Fakat metal elektrotun kaplanması sırasında dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır. Kaplama sırasında kristalin sıcaklığının  $573\text{ }^{\circ}\text{C}$  'yi aşmaması gerekmektedir. Çünkü bu sıcaklığın üzerine çıktığında kuartz piezoelektrik özelliğini kaybetmektedir. Yine kaplama esnasında temizliğe de çok dikkat edilmelidir. QCM sistemi kuartz kristal, metal elektrotlar, elektrotlar üzerine kaplanmış herhangi bir film veya elektrot yüzeyine bitişik herhangi bir sıvıdan oluşur.

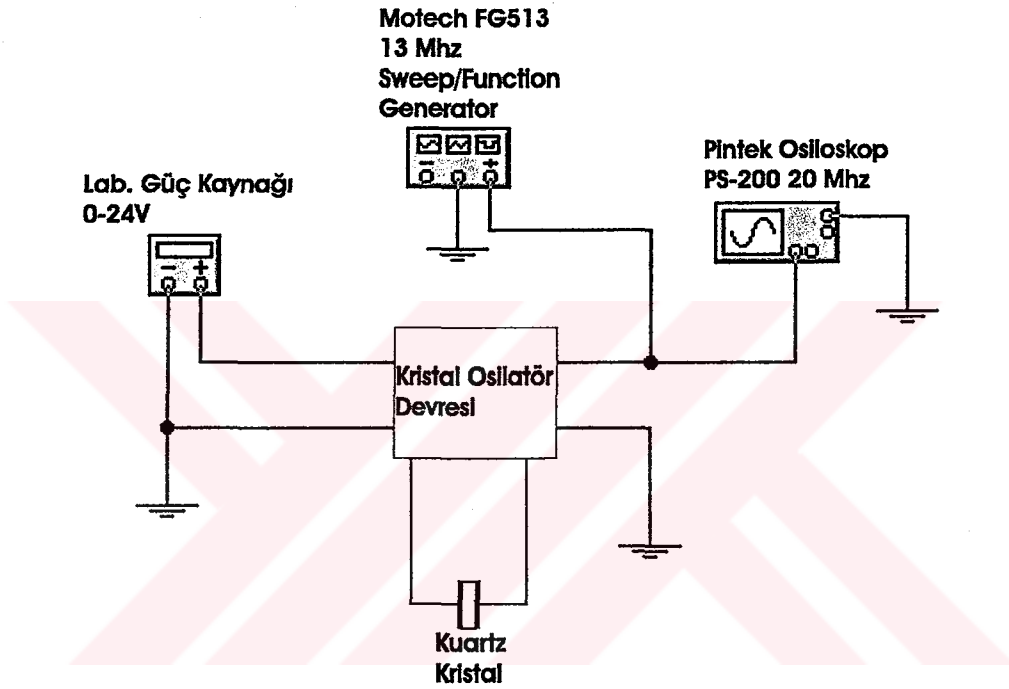
### 3.5 Kuartz Kristal Ölçüm Sistemi

Kuartz kristal mikrobalsans (QCM) elektriksel enerjiyi, mekanik enerjiye dönüştüren elektromekanik bir dönüştürücüdür. Kuartz kristal rezonatör (QCR) olarak da bilinen bu sistem, çok ince kesilmiş olan bir kuartz kristalin her iki yüzeyine de dairesel iki metal elektrot konulmasıyla oluşur. Şekil 3.5.1'de tipik bir kuartz kristalin yapısı görülmektedir.



Şekil 3.5.1: Kuartz kristalin yapısı

Kuartz kristal mikrobalans sisteminde metal elektrotlar, uygun bir elektronik devreye bağlandığında kuartzın piezoelektrik özelliğinden dolayı belli bir frekans ile rezonans yapar. Rezonans frekansı denilen bu frekans, elektrotların alanına ve kuartz kristalin kalınlığına bağlıdır. Kuartz kristal osilatörlerin geniş bir frekans aralığında kullanılması ve mükemmel frekans kararlılığı önemli avantajlarından iki tanesidir. Şekil 3.5.2’de kristal osilatör ölçüm sistemine ait düzenek verilmiştir.



Şekil 3.5.2: Kristal osilatör ölçüm sistemi deney düzeneği (Bu devre Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Tübitak T BAG\_1940 (100T047) nolu desteklenen proje kapsamında tasarlanmış ve geliştirilmiştir.) [14]

Bu tezdeki QCM ölçümleri Şekil 3.5.2’de gösterilen sistem ile alınmıştır.

### 3.6 Deneye Etki Eden Dış Faktörler

Kuartz kristal ile hassas ölçümler alabilmek için sistemin duyarlılığının yanında dış etkilere de dikkat edilmesi gerekir. Bu etkiler alınan ölçümlerin duyarlılığını kaybetmesine dolayısıyla yanlış sonuçlara ulaşmamıza sebep olabilir. En önemli dış faktörlerden biri su ve nemdir. Film kaplanmış olan kristale ait ölçümler alınmadan önce tamamen kuru olmalıdır; çünkü kuartz su ve nem absorbe edebileceğinden deneysel hatalara, frekans değerinde anormal sapmalara neden olabilir. Bu etkiyi ortadan kaldırmak için genellikle ölçüm almadan önce 5-10 dakika beklenmesi tavsiye edilmektedir [36].

Kuartz kristalin rezonans frekansının sıcaklığa bağımlılığı genellikle çok küçüktür. AT-kesim bir kuartz kristalin, hava ortamında QCM uygulamalarında yaygın olarak kullanılmasının sebebi, oda sıcaklığı civarında sıcaklığa bağımlılığının ihmal edilebilecek derecede küçük olmasıdır ( $\sim 1-3 \text{ Hz}^\circ\text{C}^{-1}$ ). Ancak kuartz kristal bir sıvı ortama konulduğunda, sıcaklığa bağlı olarak frekansta büyük değişimler gözlenebilir. Çünkü viskozite ve akışkanın yoğunluğu sıcaklığa bağlıdır. Bu değer, su için yaklaşık  $8 \text{ Hz}^\circ\text{C}^{-1}$  civarındadır. Sonuç olarak sıvı ortamdaki deneyler için sıcaklık değişimini en az  $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$  'de tutmak gerekir. Sıcaklık kontrolünün mümkün olmadığı durumlarda kristal yeni bir sıvıya batırıldıktan sonra ölçüm almak için, en az 30 dakika beklenmeli ve sıcaklık dengesi kurulana kadar kristal çevresindeki sıvının sıcaklığı ölçülmelidir.

Protein absorpsiyonu, protein-protein etkileşmesi içeren uygulamalar, self assebli monolayer, Langmuir filmleri ve DNA hibridizasyonu gibi deneysel çalışmalarda sıcaklık kontrolü önemlidir. Özellikle seri rezonans direncindeki küçük değişmelerin tespit edilmesi veya ölçülmesi gerektiğinde sıcaklık stabilizasyonu  $\mp 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$  'den daha iyi olmalıdır. QCM çalışmalarında sıcaklığın sonuçlar üzerine etkileri iyi bilinmelidir. 5 MHz QCM kristali için hava ve su ortamında oda sıcaklığı civarındaki sıcaklık katsayıları yaklaşık olarak hava için  $\mp 1-3 \text{ Hz}^\circ\text{C}^{-1}$ , su için  $8 \text{ Hz}^\circ\text{C}^{-1}$ 'dir.



### 3.7 Kuartz Kristal Mikrobals Tekniğinin Uygulama Alanları

QCM yönteminin geliştirilmesinden uzun yıllar sonra kütle detektörü olarak kullanıldı. Hava ortamında bu uygulamalarda QCM kristalinin sadece frekansı ile ilgilenilmekteydi. Son yıllarda uygulama alanlarının gelişimi ile viskoelastik kaplamalar ve sıvı ile temas durumunda da çalışabileceği bulundu. Viskoelastik kaplamalar ve sıvı faz uygulamalarında hem frekans hem de seri rezonans direnci, kuartz kristal elektrotu ile temasta olan maddenin karakterizasyonunda önem kazandı. Bunun yanında QCM'in viskozite ölçümlerinde ve akışkan ile kullanılması da önemli bir uygulama alanı oluşturdu. Kuartz kristalin sıvı içine batırılarak, sıvı ortamda yüksek hassaslıkta kütle ölçümleri alabilmesi sağlanmıştır. Bu sayede QCM yüzeyine yakın olan sıvıların yoğunluk ölçümleri alınabilmektedir. Bu tekniğin elektrokimyasal araçlar ile birleştirilmesi, eşzamanlı kütle ve potansiyel, akım, yük vb elektrokimyasal değişkenlerin ölçülmesine imkan verir. Bu tip uygulamalarda elektrot yüzeyinde oksidasyon ve indirgenme olduğunda kütle değişimi meydana gelmektedir. Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals (EQCM) olarak adlandırılan bu teknik, elektrokimyasal işlemler ile oluşan çok küçük kütle değişimlerini tespit edebilmektedir.

Başlangıçta QCM'in sıvılar içinde kullanılmasının viskoziteden dolayı uygun olmayacağı düşünülüyordu. Ancak QCM'in kütle değişimlerine tepkisi kristal-çözelti arayüzünde hassas olmasının farkına varılmasından sonra, QCM kimyasal ve elektrokimyasal işlemler sırasında viskoelastik özellikler ve kütledeki değişimin ölçülmesi için sıvılar veya viskoelastik filmlerle temas halinde de kullanılmaya başlandı. Bu durumda elektrotlardan biri sıvının bulunduğu hücre ile temas halindeyken, diğeri hava ile temas eder. Dolayısıyla EQCM uygulamalarında kalibrasyona ihtiyaç duyulur. QCM bir çözelti ile temasta bulunduğu, çözelti yoğunluğu ve viskoziteden dolayı frekansında azalma meydana gelir. Bu ilk kez Glassford tarafından düşünülmüş, Kanazawa da çözeltinin kristal üzerine etkisi sonucu rezonans frekansındaki değişimi aşağıdaki eşitlik ile tanımlamıştır [35].

$$\Delta f = -f_u^{3/2} \cdot [(\rho_L \cdot \eta_L) / (\Pi \cdot \rho_q \cdot \mu_q)]^{1/2} \quad (3.7.1)$$

Bu denklemde,  $f_u$ : kristalin titreşim frekansı,  $\rho_q$ : kuartzın yoğunluğu ( $2648 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $\mu_q$ : kuartzın shear modülü ( $2.947 \times 10^{10} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ),  $\rho_L$ : elektrot ile temasta olan sıvının yoğunluğu,  $\eta_L$ : elektrot ile temasta olan sıvının viskozitesi olarak tanımlanmaktadır. QCM bir sıvı ile temas haline geldiğinde, frekanstaki azalmanın yanı sıra rezonans salınımı da yavaşlar. Bunun yanında rezonatörün seri rezonans direncinde artma görülür. Böylece seri rezonans direnci yardımıyla, kristal yüzeyinin kaplı olduğu viskoz film veya sıvı ortam hakkında bilgi edinilebilir. Bu ilişkiler şu şekilde tanımlanır:

$$\Delta R = [n \cdot \omega_s \cdot L_u / \Pi] \cdot [(2 \cdot \omega_s \cdot \rho_L \cdot \eta_L) / (\rho_q \cdot \mu_q)]^{1/2} \quad (3.7.2)$$

Burada;  $\Delta R$ : seri rezonans direncindeki değişim,  $n$ : sıvı ile temasta olan yüzey sayısı,  $\omega_s$ : rezonans serisinin açısal frekansı ( $f_s$ : çözültideki titreşim frekansı,  $\omega_s = 2\Pi f_s$ ) ve  $L_u$ : kuru rezonatörün indüktansdır.

Kütlesi olan her nesne, QCM sisteminin tepki vermesine neden olabilir. Bu tip çalışmalar aygıtın geniş çaplı uygulamaları için gereklidir. Özellikle QCM sisteminin sadece ilgilenilecek olan maddeye cevap vermesi istenir. Bu da, duyarlı tabakaların kristal yüzeyine kaplanması ile olur. Son gelişmeler, kuartz osilatör elektrot yüzeyinin, özel maddeler ile kaplanması sonucu farklı malzemelerin deteksiyonuna imkan sağladığını göstermektedir. Bu tip uygulamalara, biyolojik ve gaz sensörleri en iyi örneklerdir. QCM, biyologlar ve biyokimyacılar tarafından, protein absorpsiyonu, protein-protein etkileşmesi, biyofilm yapıları, ilaç analizi ve biyosensörler gibi uygulamalarda kullanılmaktadır [40,41,42].

### 3.7.1 Kuartz Kristal Mikrobalans Sisteminde LB İnce Filmlerinin Kullanımı

Langmuir-Blodgett ince film tekniği ile üretilen filmlerin karakterizasyonu birçok farklı metot ile yapılabilmektedir. Kuartz kristal mikrobalans sistemi de bu ince filmlerin üretilebilirlik kontrolü için kullanılan tekniklerden biridir. QCM

sisteminin çok küçük kütle değişimlerine hassas olması, ona bu konuda büyük avantaj sağlar. Bu avantajdan faydalanarak üretilen LB filmlerinin her tabakasında kristalin frekansı ölçülerek kütle değişimleri tespit edilebilir. Dolayısıyla LB filminin üretilebilirliği kontrol edilmektedir. Bu yöntem QCM sisteminin LB ince filmleri ile en genel kullanımıdır. Birçok çalışmada tabaka sayısına bağlı frekans değişimi ölçülerek elde edilen grafikten ince film hakkında bilgi edinilmektedir [43,44,45]. Bu değişimi gösteren grafik Şekil 3.2.1’de verilmiştir. Çok küçük kütle değişimlerine bile hassas olan QCM sisteminde, kuartz kristal üzerine kaplanan her tabakada, transfer olan kütleye bağlı olarak kuartzın rezonans frekansı lineer değişmektedir. İdeal bir ince film üretiminde her tabakanın birbirinin aynısı olması beklenir. Bunun için de her tabakada eşit miktarda kütle, kuartz üzerine transfer edilmelidir. Tabaka sayısına bağlı frekans değişimini gösteren grafiğin lineer olarak elde edilmesi, her tabakada eşit kütle transfer edilerek düzenli bir yapı oluşturulduğunu göstermektedir.

Wong, QCM sistemini tricosanoic asit ( $H_3C(CH_2)_{21}COOH$ ) ile kalibre ederek, kaplanan kütle  $\Delta m$  ile frekans değişimi  $\Delta f$  arasındaki ilişkiyi Denklem 3.7.1.1’deki gibi göstermiştir ve bu eşitlik yardımıyla kaplanan kütle miktarı hesaplanabilmektedir [9,36].

$$\Delta m = -[(1,15 \pm 0,01) \times \Delta f] \text{ ng} \quad (3.7.1.1)$$

QCM sistemi LB film çalışmalarında son yıllarda sıkça bu filmlerinin zararlı gazlara karşı vereceği tepkiyi ölçmek amacıyla da kullanılmaktadır. LB filmlerinin önemli uygulama alanlarından birisi gaz sensörleridir. Zararlı gazların hızlı ve yüksek seçicilikle tespiti çok önemlidir. QCM sisteminin yüksek kütle duyarlılığı LB filmlerinden yapılabilecek gaz sensörleri hakkında bilgi edinilmesine yardımcı olur. Kuartz kristal üzerine kaplanmış LB filminin zararlı gaz molekülleri ile etkileşmesi sonucu kuartzın frekansında meydana gelebilecek değişimlerin ölçülmesi prensibine dayanan bu yöntem, filmin hangi gaza karşı duyarlı olduğunu, tepki hızının ve geri dönüşümlülüğünün kontrolü için kullanılabilir.

## 4. ULTRAVİYOLE (MOR ÖTESİ) GÖRÜNÜR SPEKTROSKOPİSİ

### 4.1 Giriş

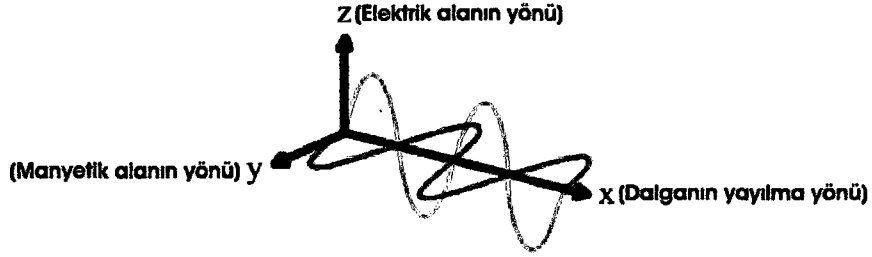
Elektromanyetik radyasyonun atom veya molekül ile etkileşmesi, onların enerji düzeylerinde değişmelere neden olur. Bir moleküldeki elektronların bir enerji düzeyinden daha üst bir düzeye geçmesi ile oluşan spektrumlara elektronik spektrumlar denir. Bu elektronik spektrumların elde edilmesine de Ultraviyole (UV) görünür spektroskopisi veya morötesi görünür spektroskopisi adı verilir.

Mor ötesi ışınması, dalga boyu 10-400 nm olan ışımadır ve elektromanyetik spektrumda X-ışınları ile görünür bölge arasında bulunur. 10-200 nm bölgesine uzak mor ötesi ve 200-400 nm bölgesine mor ötesi veya yakın mor ötesi denir. 400-700 nm bölgesi ise görünür bölge olarak bilinir [46]. Uzak mor ötesi bölgesinde havadaki su, oksijen, azot ve karbon dioksit de soğurma yaptığından uzak mor ötesi ışınmasının kullanıldığı spektroskopik analizleri vakumda yapmak gerekir; bu nedenle uzak mor ötesine vakum bölgesi de denir. Bu sebeple 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.

### 4.2 Elektromanyetik Spektrum

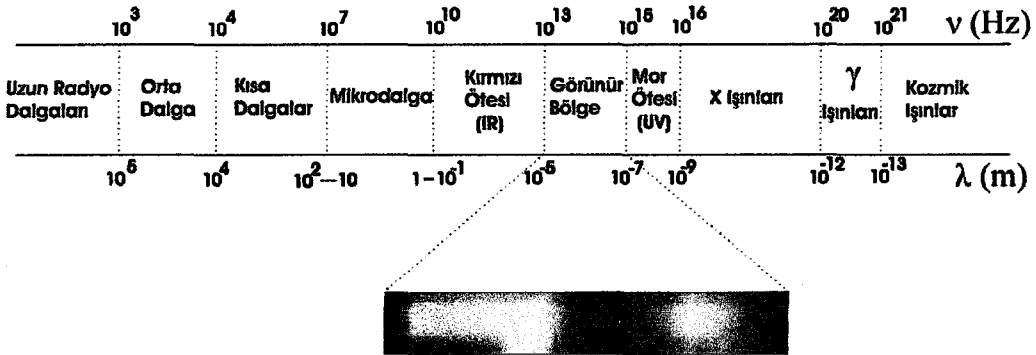
Elektromanyetik ışınma uzayda ışık hızıyla hareket eden bir enerji türü olup birbirlerine dik elektrik ve manyetik alandan oluşur. Şekil 4.2.1 elektromanyetik ışınmayı oluşturan elektrik ve manyetik alanları göstermektedir. İlk olarak Planck'ın tanımladığı  $E = h\nu$  ve  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  bağıntıları ile elektromanyetik ışınma enerjisi dalga

boyu, frekans ve hız cinsinden ifade edilebilir. Buradan da görüldüğü gibi frekansları farklı ışınımların enerjileri de farklı olacaktır.



Şekil 4.2.1: Elektromanyetik dalga

Bu ışınımların frekansına, dalga boyuna, enerjisine göre bir düzene konulması elektromanyetik spektrumu meydana getirir. Bu spektrumda insan gözünün algılayabildiği bölge sadece 400 ile 700 nm arasındadır ve görünür bölge olarak adlandırılır. Görünür bölgenin hemen solunda enerji olarak daha düşük enerjiye sahip olan kızıl ötesi ışınması vardır. Mor ötesi ışınması ise gözle görebildiğimiz elektromanyetik dalgalardan daha fazla enerjiye sahiptir ve elektromanyetik spektrumda görünür bölgenin sağındadır. Şekil 4.2.2'de frekans ve dalga boyu cinsinden elektromanyetik spektrum gösterilmektedir.

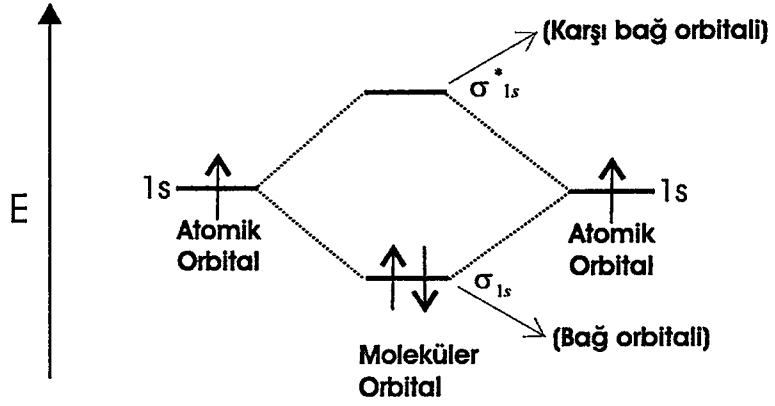


Şekil 4.2.2: Elektromanyetik Spektrum

Atom veya moleküller uyarıldıktan sonra elektronlar kararlı oldukları taban durumuna geçerler. Bu geçiş sırasında iki seviye arasındaki enerji farkını ışımaya yayınlamaya karşılırlar. Atom veya moleküllerin spektrumlarının incelenmesindeki temel düşünce bu ışımaların frekanslarının incelenmesidir. Her atom çekirdeği farklı sayıda proton ve nötrona sahiptir ve elektronun çekirdeğe bağlanma enerjisi her atom için farklıdır. Dolayısıyla atomların uyarılması sonucu yayımlanan ışımaların frekansları, atom veya molekül için ayırt edici özellik olur. Moleküllerin elektronik spektrumları, atom spektrumları ile karşılaştırıldığında daha karmaşık oldukları görülür. Çünkü molekülde atoma oranla daha fazla enerji seviyesi vardır.

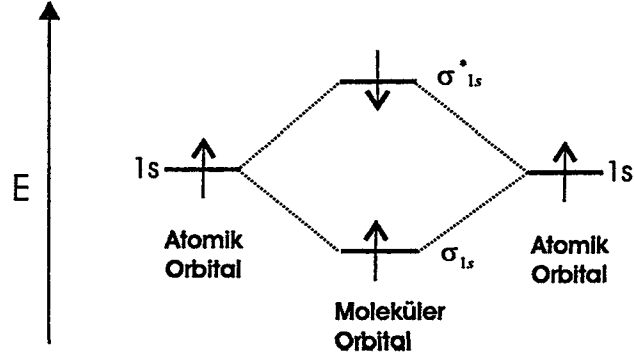
#### 4.3 Molekülün Enerji Düzeyleri

Atomların birbirine yaklaşması ile aralarındaki çekici etkileşme sonucu daha kararlı bir yapı olan moleküller oluşur. Moleküllerde, atom orbitalleri özelliklerini yitirerek molekül orbitalleri oluştururlar. Enerjileri birbirine eşit veya yakın olan, benzer atomik orbitallerin örtüşmesi ile moleküler orbitaller ortaya çıkar ve elektronlar bu molekül orbitallerine Pauli ilkesi ve Hund kuralına göre yerleşirler. İki atomlu bir molekülde, her bir atoma ait atom orbitalinden iki molekül orbitali oluşur. Bunlardan birisi, enerjisi atom orbitallerinin enerjisinden daha az olan, moleküler bağ orbitali, diğeri ise enerjisi atomik orbitallerden daha fazla olan karşı bağ orbitalidir [47]. Şekil 4.3.1  $H_2$  molekülüne ait enerji düzeylerinde molekül orbitallerini göstermektedir.



Şekil 4.3.1: Molekül orbitalleri

$H_2$  molekülünü oluşturan iki hidrojen atomu da, 1s orbitalinde bir elektrona sahiptir. İki hidrojen atomu belirli bir uzaklığa (yaklaşık bağ uzunluğu) kadar yaklaşınca, 1s orbitalleri birbiri ile örtüşerek iki molekül orbitalini meydana getirir. Bunlar  $\sigma_{1s}$  bağ orbitali ve  $\sigma^*_{1s}$  karşı bağ orbitali olarak isimlendirilir. Bu hale  $H_2$  molekülünün temel hali denir ve  $(\sigma_{1s})^2$  şeklinde gösterilir. Temel halde bulunan  $H_2$  molekülü üzerine uygun dalga boyunda bir ışık gönderildiğinde bağ orbitalinde bulunan iki elektrondan bir tanesi uyarılarak karşı bağ orbitaline geçer. Bu olaya elektronik geçiş denir ve Şekil 4.3.2'de gösterilmiştir. Böyle bir geçiş sonucu meydana gelen hale uyarılmış durum adı verilir ve  $(\sigma_{1s})^1 (\sigma^*_{1s})^1$  şeklinde gösterilir.

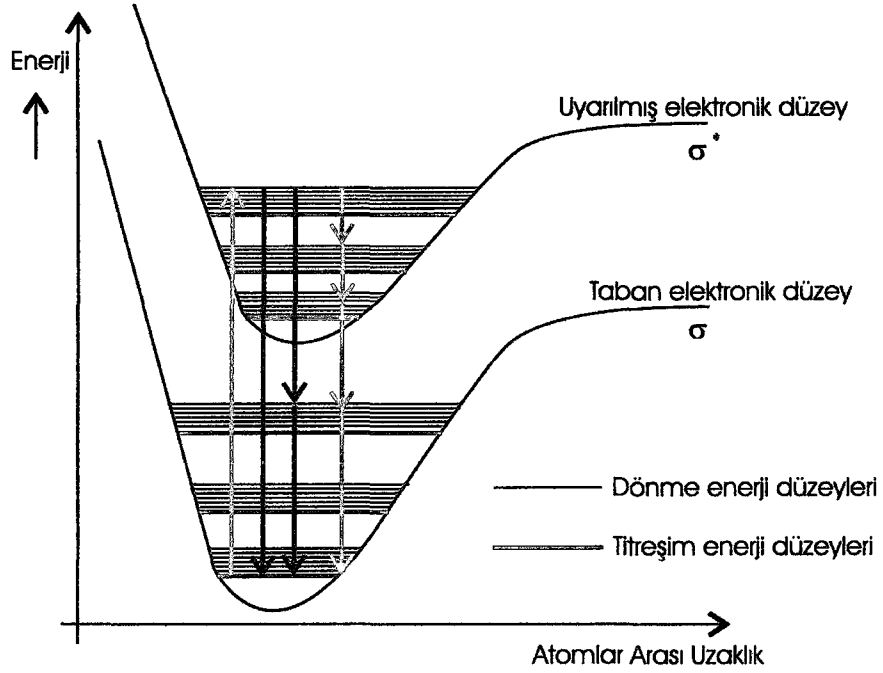


Şekil 4.3.2: Uyarılmış molekül orbitali

Elektronun foton enerjisini soğurmak suretiyle, aşağıdan yukarıya doğru uyarılmasının incelendiği spektroskopik yöntem moleküler absorpsiyon spektroskopisi ismi verilir. Uyarılmış bir durumdan temel enerji durumuna geçerken, elektron tarafından enerji fazlalığı ışığa yaparak atılır. Bu tür geçişleri inceleyen spektroskopik yöntem emisyon spektroskopisi denir.

Bir molekülde uyarılmış durumdaki bir elektron farklı yollarla enerji kaybedip taban durumuna dönebilir. Molekül  $10^{-8}$  s gibi kısa bir zamanda soğurduğu fotonun frekansında bir foton yayınlarak taban durumuna tek bir geçişle dönebilir. Bu tip ışımaya rezonans ışması veya rezonans floresans ışma denir. Diğer bir ışma türü olan floresans ışmasında molekül kademeli olarak birkaç ışma ile geri döner. Dolayısıyla yayınlanan fotonların frekansları soğurulan fotonun frekansından düşüktür. Elektronun taban durumuna dönebileceği diğer bir ışma türü ise fosforesans ışmasıdır. Uyarılmış bir molekülde elektronun bazı geçişlerinin olasılığı daha yüksek, bazılarının ise çok düşüktür. Geçiş olasılığı çok düşük olan bu durumlara yasaklanmış geçişler denir. Elektron böyle bir durumda taban enerji seviyesine dönebilmek için bir çok ışmalı veya ışmasız geçiş yapmak zorundadır. Dolayısıyla molekül tarafından, soğurulan ışmanın frekansından düşük çok sayıda ışma yayınlanır. Molekülü uyaran ışığın ortadan kalkmasına rağmen, molekülün taban durumuna dönebilmesi için dakikalar, hatta saatler geçebilir. Şekil 4.3.3'de bu üç ışma türünün de enerji seviyeleri arasındaki geçişler gösterilmektedir.





Uyarılma Rezonans Floresans Fosforesans

Şekil 4.3.3: Molekülde elektronik ışım türleri

Molekül tarafından yayınlanan bu ışımalar o molekül hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur. Spektroskopinin önemli bir kısmında atom veya moleküller tarafından soğurulan veya yayınlanan ışımalar incelenir.

#### 4.4 Moleküller Absorpsiyon

Bir molekülün UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu, molekülün elektronlarından birinin, bir foton enerjisini absorblayarak bir üst elektronik seviyeye geçmesi şeklinde olduğu bir önceki bölümde bahsedilmiştir. Moleküllerde enerji seviyelerinin sayısı atomlardakine göre daha fazladır. Çünkü molekülün dönme ve titreşim hareketleri enerji seviyesi sayısının artmasına neden olur. Bir molekül için hareket türleri ve enerji mertebeleri Tablo 4.4.1'de gösterildiği gibidir.

Tablo 4.4.1: Moleküler enerji türleri

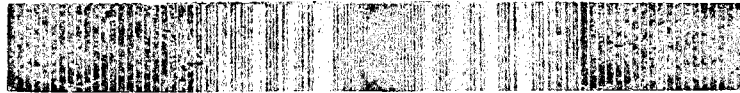
| Hareket    | Enerji mertebesi (eV)         |
|------------|-------------------------------|
| Elektronik | $E_e \sim 1-10 \text{ eV}$    |
| Titreşim   | $E_t \sim 10^{-1} \text{ eV}$ |
| Dönme      | $E_d \sim 10^{-4} \text{ eV}$ |

Tablo 4.4.1'de gösterildiği gibi  $E_e$  enerji terimi, dönme ve titreşim enerji terimlerinden ( $E_t$  ve  $E_d$ ) daha büyüktür. Dolayısıyla elektronik geçişlerin gözlenebilmesi için daha fazla enerji gerekir. Bu nedenle uyarma ultraviyole ve görünür bölgedeki elektromanyetik radyasyon ile gerçekleştirilir.

Moleküler absorpsiyon spektroskopisinin, atomik absorpsiyon spektroskopisinden ayrılan en önemli özelliği, atomik absorpsiyon spektroskopisinde birbirinden farklı dalga boylarında keskin çizgiler meydana gelmesine karşılık, moleküler absorpsiyon spektroskopisinde spektrumların, bir çok dalga boylarını içeren geniş bant spektrum çizgilerinden meydana gelmesidir. Şekil 4.4.1'de atom ve moleküle ait çizgi ve bant spektrumları gösterilmektedir [48].



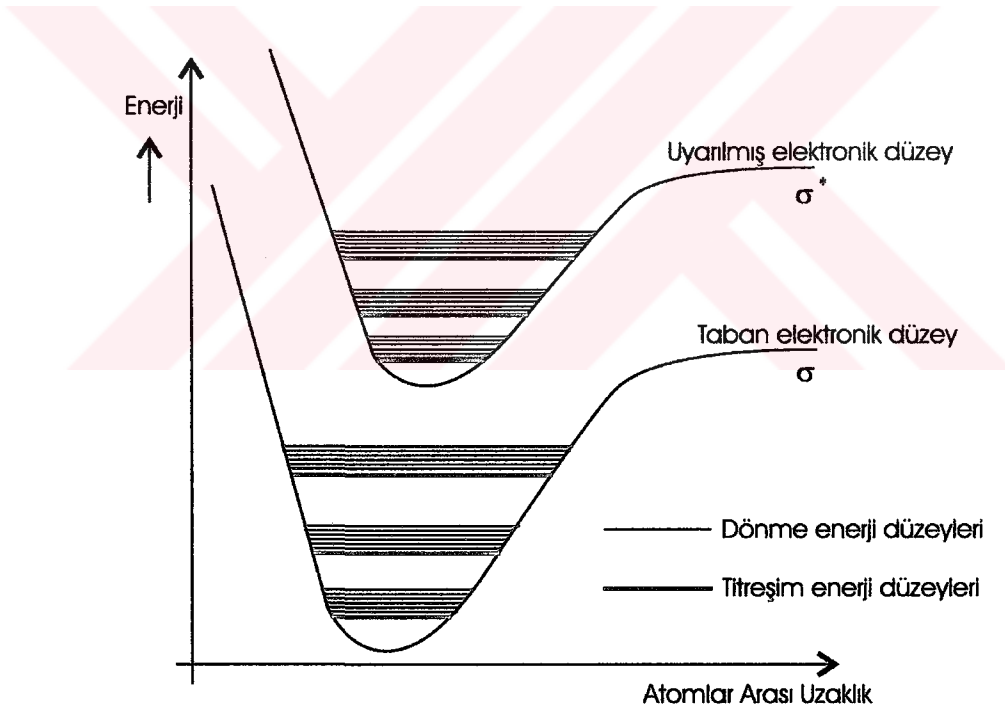
(a)



(b)

Şekil 4.4.1: (a) Hidrojen atomuna ait çizgi spektrumu (b) Bir moleküle ait elektronik yayınlama bant spektrumu

Molekül bir elektromanyetik radyasyon ile etkileştiğinde, elektronun uyarılmasını sağladığı gibi, titreşim ve dönme hareketlerini de uyarır. Moleküle ait elektronik spektrumların yanında, titreşim ve dönme spektrumları da gözlenir. Bu sebepten dolayı pek çok çizgiden oluşan karmaşık bir spektrum bandı oluşur. Şekil 4.4.2’de görüldüğü gibi, bir elektron temel elektronik halin ( $\sigma$ ) herhangi bir titreşim veya dönme seviyesinde bulunabilir. Bu seviyelerden birinde bulunan elektron uygun bir fotonu absorblayarak elektronik uyarılmış enerji seviyesinin ( $\sigma^*$ ) herhangi bir titreşim veya dönme enerji seviyesine geçebilir ve enerji seviyelerinin sayısının fazla olmasından dolayı bir molekülde yüzlerce geçiş olasılığı mümkündür. Enerjileri birbirine çok yakın fotonları absorblayan moleküllerin spektrumlarında tek bir çizgi yerine fark edilemeyecek kadar küçük aralıklarla absorpsiyon çizgileri meydana gelerek bant spektrumları oluşur.

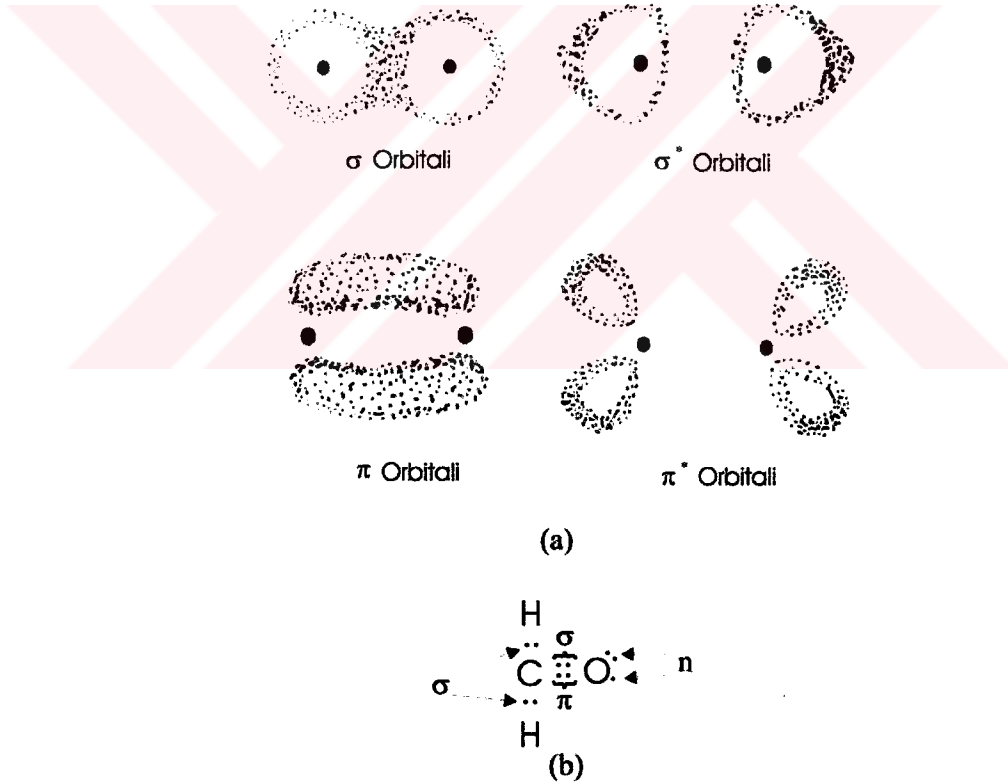


Şekil 4.4.2: Molekül enerji düzeyleri

Her ne kadar mor ötesi ışımalarının soğurulmasıyla bir elektron temel düzeyden uyarılmış düzeye çıkıyorsa da, soğurulan ışımının dalga boyu moleküldeki

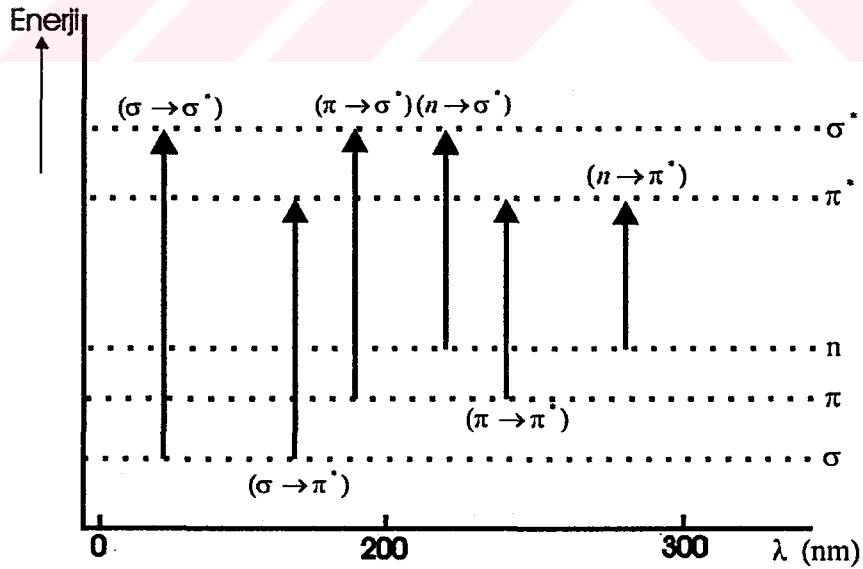
bağlanma türleriyle de ilgilidir. Çünkü temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki enerji farkını bağların türü, oluşma şekli ve enerjisi belirlemektedir. O yüzden madde tarafından soğurulan ışımada, elektronlardan çok bu elektronların ait olduğu atom gruplarına bağlıdır [46].

Molekülde temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki geçişlerin enerjileri birbirinden farklıdır. Bu, molekülün enerji seviyeleri arasındaki farktan kaynaklanır. Molekülü oluşturan atom gruplarında soğurma yapan değerlik elektronları üç türdür. Bu elektronlardan sigma ( $\sigma$ ) ve pi ( $\pi$ ) bağ yapan elektronlar, n elektronları ise bağ yapmayan (ortaklanmamış) elektronlardır. Şekil 4.4.3 bu orbitallerin elektron yoğunluklarını göstermektedir.



Şekil 4.4.3: (a) Molekül bağ ( $\sigma$ ,  $\pi$ ) ve karşı bağ ( $\pi^*$ ,  $\sigma^*$ ) orbitallerine ait elektron yoğunlukları (b)  $CH_2O$  molekülünde  $\sigma$ ,  $\pi$  ve n orbitallerinin gösterimi

Bu elektronlar aynı zamanda buldukları orbitalerin adlarını almışlardır. Yani sigma elektronları sigma orbitalinde bulunan elektronlardır. Bu elektronlar Şekil 4.4.3'de görüldüğü gibi bağ eksenini etrafında yoğunlaşmış ve bağ iki yanında bulunan atom çekirdekleri arasındaki itme kuvvetini zayıflatmışlardır. Pi elektronları ise pi orbitalinde bulunan elektronlar olup Şekil 4.4.3'de gösterildiği gibi, pi elektron yoğunluğu eksenler arasındaki düzlemde minimum, bu düzlemin altında ve üstünde maksimumdur. Şekil 4.4.3'de karşı bağ orbitalinde ise çekirdekler arası yük yoğunluğunun minimum olduğu görülmektedir. Bu molekül orbitalleri içinde elektronları en kuvvetle tutan  $\sigma$  orbitalidir. Bunu sırasıyla  $\pi$ ,  $n$ ,  $\pi^*$  ve  $\sigma^*$  orbitalleri izler [49]. Bir orbitalin, elektronları kuvvetli tutması, enerjisinin düşük olması ve çekirdeğe yakınlığı ile ilgilidir. Temel haldeki bir molekülde elektronlar  $\sigma$ ,  $\pi$  ve  $n$  orbitallerini doldururlar ve geçişler karşı bağ orbitallerine olur. Bu geçişler  $(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ ,  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ ,  $(n \rightarrow \sigma^*)$ ,  $(\sigma \rightarrow \pi^*)$ ,  $(\pi \rightarrow \pi^*)$  ve  $(n \rightarrow \pi^*)$  dir. Şekil 4.4.4 bu orbitallerin enerji düzeylerini, bu enerji düzeyleri arasındaki muhtemel geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen dalga boylarını göstermektedir. Bu geçişlere ait değerler Tablo 4.4.2'de özetlenmiştir.



Şekil 4.4.4: Elektronik geçiş türleri ve bunlara karşılık gelen dalga boyları

Tablo 4.4.2: Elektronik geçiş türleri dalga boyu aralıkları

| Elektronik geçiş                | Dalga boyu aralığı (nm) |
|---------------------------------|-------------------------|
| $(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ | 130-180                 |
| $(n \rightarrow \sigma^*)$      | 150-250                 |
| $(\pi \rightarrow \pi^*)$       | 170-220                 |
| $(n \rightarrow \pi^*)$         | 220-280                 |

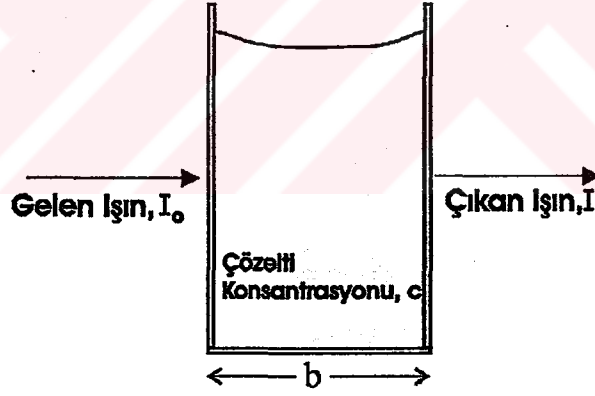
$\sigma$  ve  $\sigma^*$  enerji düzeyleri arasındaki fark diğerlerine oranla daha fazla olduğu için en fazla enerji isteyen geçiş  $(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  geçiştir. Bu geçiş 130-180 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir ve uzak mor ötesi bölgesine karşılık gelir.  $(n \rightarrow \sigma^*)$  geçişleri 150 ile 250 nm dalga boyları arasında gerçekleşir. Bu geçişler orta şiddetlidir.  $(\pi \rightarrow \pi^*)$  geçişlerinin absorpsiyon katsayıları  $10^3 - 10^5$  arasındadır ve 170-220 nm dalga boyu aralığında gözlenirler.  $(n \rightarrow \pi^*)$  geçişleri bu geçişler arasında en yüksek dalga boyunda olanıdır.  $n \rightarrow \pi^*$  geçişinin olabilmesi için ya  $\pi$  orbitali n orbitaline çok yakın olmalı veya iki orbital aynı atomda bulunmalıdır. Bu nedenle de şiddeti zayıf geçiştir.  $(\pi \rightarrow \pi^*)$  ve  $(n \rightarrow \pi^*)$  sıkça rastlanan ve yapı tayininde kullanılan geçişlerdir.  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$  ve  $(\sigma \rightarrow \pi^*)$  geçişlerinin absorpsiyonları çok zayıftır. Özellikle  $(\pi \rightarrow \pi^*)$  geçişi olduğu zaman bu geçişin absorpsiyonu altında kalırlar ve gözlenemezler.

Moleküler enerji düzeyleri arasında ışık absorplayarak veya ışık yayarak gerçekleşen geçişlerde, seçim kuralları vardır. Bu seçim kuralları orbital açısal momentumun diatomik molekül eksenine boyunca olan bileşenine ( $\Lambda$ ) ve elektronların toplam açısal momentine (S) bağlıdır.  $\Lambda$ 'ya,  $\sigma$  elektronlarının katkısı sıfır,  $\pi$  elektronlarının katkısı birdir. Eş enerjili  $\pi$  orbitallerinin her ikisinde de elektron bulunuyorsa bunların katkısı ters yönde olmaktadır. Toplam açısal moment S ise  $(2s+1)$  formülünden bulunur. Moleküler enerji düzeyleri arasındaki geçişler ancak,

$\Delta\Lambda=0$ ,  $\pm 1$  ve  $\Delta S=0$  olduğu zaman mümkündür. Bunun dışındaki geçişlerin gerçekleşme olasılığı çok düşüktür.

#### 4.5 Beer-Lambert Yasası

Işığın ortam tarafından soğurulan miktarının, soğurucunun miktarına bağıllığı Beer-Lambert yasası ile belirlenmiştir. Beer yasası, gelen ışımının homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarının, soğurucunun miktarı ile doğru orantılı olduğunu gösterir. Lambert yasası ise, gelen ışımının homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarının, ışımının şiddetinden bağımsız olduğunu ifade eder. Eğer soğurucu ortam çözelti ise, soğurma miktarı, çözeltinin konsantrasyonuna ve ışığın çözelti içinde aldığı yola, yani kalınlığına bağılıdır. Bu olay Şekil 4.5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5.1: Beer-Lambert yasası

Beer-Lambert yasası, çözelti konsantrasyonu ve kalınlığına bağılı olarak şu şekilde verilir;

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon b c \quad (4.5.1)$$

Burada, A: absorpsiyon şiddeti,  $I_0$ : gelen ışığın şiddeti,  $I$ : örnek ile etkileştikten sonra çıkan ışığın şiddeti,  $\varepsilon$ : molar absorpsiyon katsayısı, b: kabın kalınlığı, c: çözeltinin konsantrasyonudur.

LB filminde kalınlık aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [36],

$$b = N \cdot d \quad (4.5.2)$$

Böylece, N tabaka sayısını, d ise tek tabaka kalınlığını göstermek üzere denklem tekrar düzenlenirse,

$$A = \varepsilon c N d \quad (4.5.3)$$

şeklini alır.

Buradan görüldüğü gibi absorbans; LB filminin tabaka sayısı ile doğru orantılıdır ve tabaka sayısı arttıkça artar. Bu çalışmada üretilen LB filmlerinin UV-görünür spektroskopisi ile incelenmesinde bu sonuç dikkate alınmıştır. Ultraviyole ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisinde ölçümler, dalga boyuna karşılık absorbans veya logaritmik absorbans olarak elde edilir [14]. Üretilen LB filmlerinin UV-görünür spektrumları önce dalga boyuna bağlı absorbans olarak çizdirilmiştir. Daha sonra absorbansın tabaka sayısına bağlılığı incelenmiştir. Sonuçların Beer-Lambert yasasına uyup uymadığı deneysel bölümde tartışılmıştır.



## 4.6 Spektrofotometreler

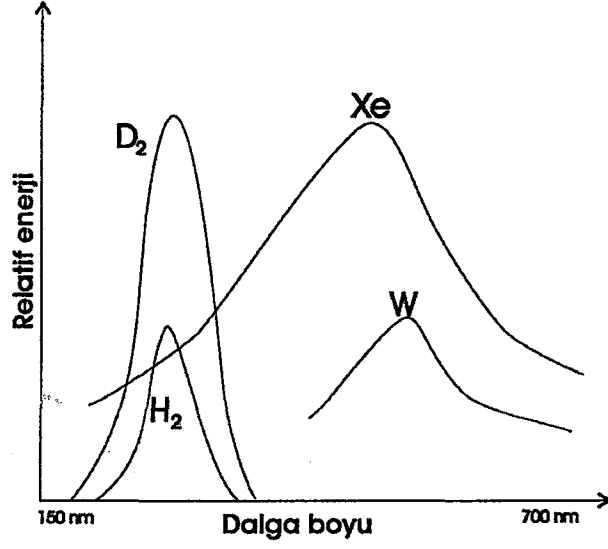
Işığın madde tarafından absorplanmasını incelemek için kullanılan ve Şekil 4.6.1’de gösterilen düzeneğe absorpsiyon spektrofotometresi veya absorpsiyon spektrometresi adı verilir. Bir spektrofotometre genel olarak, bir ışık kaynağı, monokromator, (dalga boyu seçici), örnek kabı, detektör ve kaydedici birimden oluşur. Ayrıca ışığın toplanması, odaklanması, yansıtılması, iki demete ayrılması veya örnek üzerine belli bir şiddette gönderilmesi amacıyla ana bileşenlere ek olarak, aynalar, mercekler ve ışık bölücüler de kullanılmaktadır.



Şekil 4.6.1: Spektrofotometrenin temel elemanları

### 4.6.1 Işık Kaynakları

UV-görünür bölge spektroskopisinde sürekli ışık kaynağı olarak, hidrojen, döteryum gaz boşalma lambaları, tungsten flaman lambası, tungsten halojen lambası ve Xe ark lambası kullanılmaktadır. Bu lambaların yaydığı ışığın spektrumları Şekil 4.6.1.1’de görülmektedir.



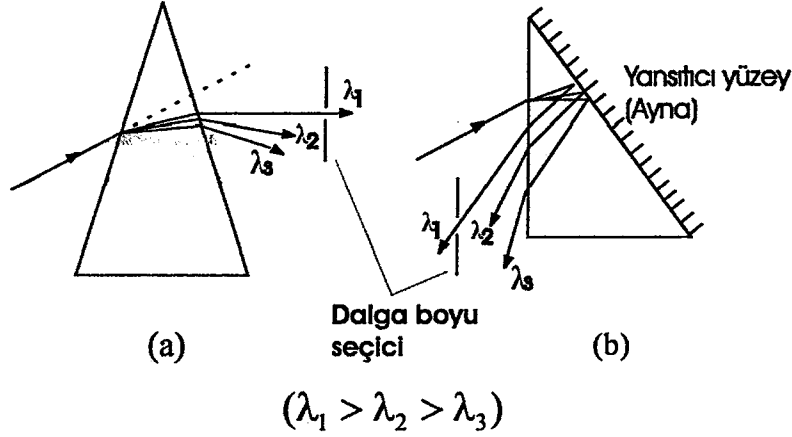
Şekil 4.6.1.1: Işık kaynaklarının spektrum aralıkları

Görünür ve yakın IR bölgesi için tungsten flaman lambası kullanılır. Elektrik akımı ile ısıtılan tungstenden yayılan bu ışık 320 nm ile 3000 nm arasındaki bölgeyi kapsar. Tungsten lambasının 3000 K' de çalışması onun ömrünü kısaltmaktadır. Bu lambanın içine bir miktar iyot veya brom buharı eklenmesi suretiyle lambanın ömrü arttırılabilir. Bu yolla elde edilen lambaya tungsten halojen lambası denir. 350 nm altındaki bölgede ışık kaynağı olarak gaz boşalım lambaları kullanılır [50]. Bu bölgede en çok kullanılan lambalar hidrojen ve döteryum lambalarıdır. Döteryum lambası hidrojene göre daha uzun ömürlü ve yaydığı ışığın şiddeti daha fazladır. Xe ark lambası ise UV ve görünür bölgenin tümünde (150 nm-700 nm) kullanılabilen şiddetli ve sürekli ışık kaynağıdır.

#### 4.6.2 Monokromotor

Işık kaynağından maddeye yönlenen ışık polikromotik, yani birçok dalga boyuna sahiptir. UV-görünür spektroskopisinde bu polikromotik ışıktan, tek bir dalga boyuna sahip bir ışığın seçilerek örnek üzerine düşürülmesi için kullanılan cihaza monokromotor denir. Monokromotordan çıkan tek renkli ışık örnek üzerine

düşürölür ve UV-spektrumu elde edilir. Monokromotor, optik ađ, prizma, mercek ve ayna gibi birçok optik araçlar yardımıyla oluşturulur. Şekil 4.6.2.1'de Cornu ve Littrow tipi prizmalarda monokromotik ışık elde edilmesi görölmektedir.



Şekil 4.6.2.1: (a) Cornu, (b) Littrow tipi prizmalarda monokromotik ışık elde edilmesi

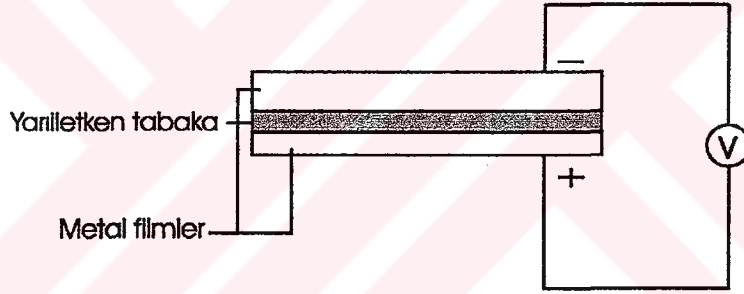
Prizmalarda monokromotik ışık elde edilmesi, farklı dalga boylu ışınların farklı açılarla kırılması ilkesiyle gerçekleştirilir. Böylece prizmanın ışık kaynağına göre döndürülmesi ile istenilen dalga boyuna sahip ışığın bir aralıktan geçerek madde ile etkileşmesi sağlanır. Bazı spektrofotometreler, birden fazla monokromotore sahiptir. Birinci monokromotor yardımıyla belli bir dalga boyu aralığında seçilen ışın, ikinci monokromotora gönderilerek istenilen dalga boyu daha hassas olarak elde edilir.

#### 4.6.3 Detektör

Detektör ünitesi, spektrofotometrelerde maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için kullanılır. İyi bir detektörün ışığa karşı hassas olması, kararlı olması ve elde edilen sinyalleri çoğaltarak bir sonraki ünite olan

bilgisayara aktarması beklenir. Ultraviyole ve görünür bölge spektrofotometrelerinde genellikle üç tip detektör kullanılabilir. Bunlar sırası ile fotovoltmik, fototüp ve fotoçoğaltıcı tüplerdir.

Fotovoltmik detektör, genellikle görünür bölgedeki ışınlar için kullanılır [49]. Bu tür detektörde ışık Selenyum (Se) veya Silisyum (Si) gibi yarıiletken madde tarafından absorplanır ve bu yarıiletkenle temasta olan bir metal filmi (örneğin; gümüş) arasında bir gerilim farkı oluşur. Üretilen akım ışık şiddeti ile doğru orantılıdır. Fotovoltmik detektör çok hassas değildir. En fazla dalga boyu 550 nm olan ışın demetine hassastır. Ancak ürettiği akım (10-100  $\mu\text{A}$ ) yardımcı elektrik devrelerine ihtiyaç duymadan ölçülebilir. Şekil 4.6.3.1 bir fotovoltmik detektörün yapısını göstermektedir.

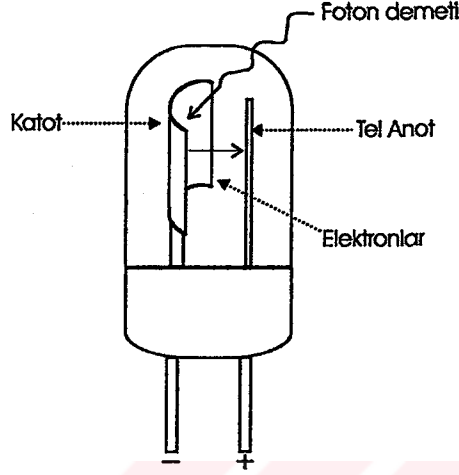


Şekil 4.6.3.1: Fotovoltmik detektörün yapısı

Fotovoltmik detektörlerin en büyük dezavantajı fazla hassas olmamalarıdır. En büyük hassaslığı 550 nm dalga boylu ışığa karşı gösterirler. Ömürleri fazla uzun değildir. Ancak oluşturduğu akım yardımcı devrelere ihtiyaç duymadan ölçülebilecek büyüklüktedir (10-100  $\mu\text{A}$ ).

Diğer bir detektör türü olan fototüp detektörde ise alkali metal oksit filmlerden yapılmış fotokatotlar üzerine düşen fotonlar, buradan elektron koparır ve elektronlar anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Tüm bu düzenek havası

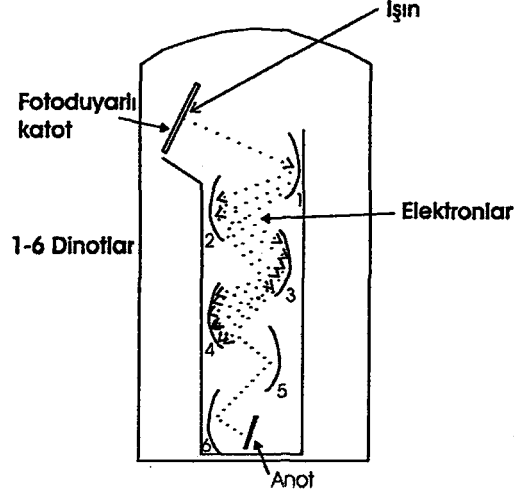
boşaltılmış ışığı geçiren koruyucu bir tüp içindedir. Fotokatodun yüzeyi ışığa duyarlı bir tabaka (potasyum, sezyum, antimon) ile kaplanmıştır. Bu detektörün yapısı Şekil 4.6.3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 4.6.3.2: Fototüp detektörün yapısı

Fototüp, fotovoltajik detektörlerle karşılaştırıldığında, onlara oranla daha hassastır fakat aynı ışık şiddeti ile oluşan akım fotovoltajik detektörün oluşturduğu akımın yaklaşık onda biri kadardır. Fototüp detektörünün oluşturduğu akım, yardımcı devrelerle yükseltilebilir. Diğer bir avantajı ise ekonomik oluşudur. Fazla duyarlı sonuçlara gereksinim duyulmayan ölçümlerde fotoçoğaltıcı detektörün yerine ekonomik bir alternatiftir.

Üçüncü tip fotoçoğaltıcı tüp detektörde ise, Şekil 4.6.3.3’de gösterildiği gibi, fotokatot üzerine düşen fotonlar yüzeyden elektron fırlatırlar. Bu elektronlar dinot denilen yüzeylere elektrik alan ile hızlandırılarak çarpar ve her bir elektron dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece elektron sayıları gittikçe artar ve sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Bundan dolayı bu cihazlar çok zayıf ışın demetlerine bile cevap verebilirler.

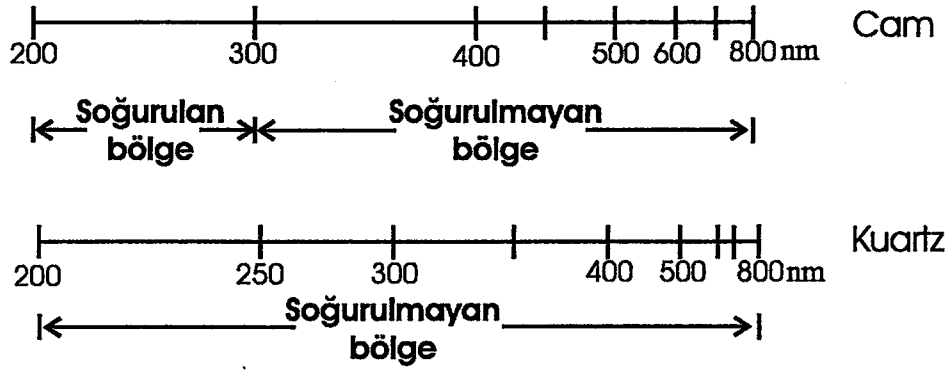


Şekil 4.6.3.3: Fotoçoğaltıcı detektör

Bu üç tip detektör arasında en fazla duyarlı olanı fotoçoğaltıcı detektördür. Çok zayıf ışın demetlerine bile cevap verir. Uygun dış devre elemanları ile fotokatoda ulaşan tek bir fotonu bile tespit edebilir. Düşük ışın güçlerinin ölçümünde ve yüksek duyarlılık gerektiren ölçümlerde kullanılır. Ancak şiddeti yüksek olan ışınlar fotoelektrik yüzeye tersinir olmayan zararlar verebilir. Böyle bir durumdan sonra fotoçoğaltıcı detektörler artık düşük şiddetteki ışınları ölçemezler. Bu yüzden güneş ışığı veya başka kuvvetli ışınlarla maruz kalmaması gerekir.

#### 4.7 UV-görünür Spektrumunun Elde Edilmesinde Dikkat Edilecek Hususlar

1- UV ve görünür bölge analizlerinde genellikle kuartz hücreler (küvet) kullanılır. Görünür bölge için cam yeterlidir fakat mor ötesi için kuartz gereklidir. Şekil 4.7.1'de gösterildiği gibi cam 300 nm altında soğurucu olduğu halde, doğal kuartz 210 nm altında ve saf sentetik erimiş kuartz 185 nm altında soğurucudur.



Şekil 4.7.1: Cam ve kuartzın dalga boyuna bağlı soğurulma spektrumu

2- Referans ve örnek için kullanılan hücreler tamamen özdeş maddeden yapılmış olmalıdır. Bu hücreler çok iyi korunmalı, optik yüzeylerine el değmemeli ve kesinlikle çizilmemelidir. Yüzeyleri çizilmiş veya kazınmış hücreler ölçüm almak için kullanılmamalıdır.

3- UV ve görünür bölgede spektrum alırken çözeltiye de dikkat edilmelidir. Öncelikle kullanılacak çözücünün spektrumu alınmalıdır. Çözücü, madde ile aynı bölgede soğurma yapmamalıdır. Aksi takdirde alınan ölçümlerde çözücüden gelen hatalarla karşılaşılabilir.

4- UV bölgesinde en çok kullanılan çözücüler, etanol, su, eter, hekzan, asetonitril ve kloroform'dur. Tablo 4.7.1'de bu çözücülere ait sınır değerleri verilmiştir.

Tablo 4.7.1: Çözücülerin soğurma sınırları

| Çözücü      | Soğurma üst sınırı (nm) |
|-------------|-------------------------|
| Aseton      | 330                     |
| Benzen      | 280                     |
| Kloroform   | 245                     |
| Metanol     | 215                     |
| Etanol      | 210                     |
| Su          | 210                     |
| Asetonitril | 210                     |
| Hekzan      | 210                     |

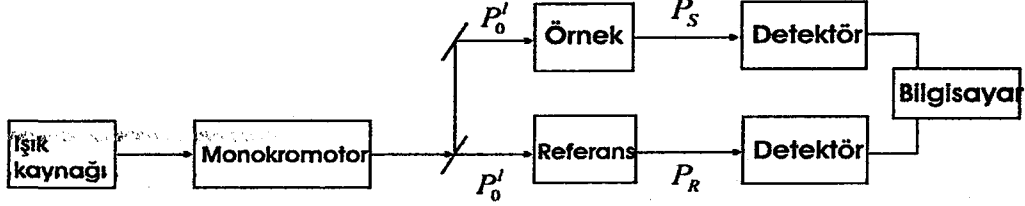
#### 4.8 Tek Işık Yollu Spektrofotometreler

Bu tür spektrofotometrelerde kaynaktan tek bir yönde ışık çıkar ve spektrofotometrenin tüm elemanları Şekil 4.6.1'deki gibi bu ışığın yolu üzerindedir. En basit şekilde, kaynaktan çıkan ışık önce monokromotore gönderilip dalga boyu seçildikten sonra, örnek üzerine düşürülür, örnek tarafından ışığın absorplama miktarı bir detektör ile ölçülür. Son olarak detektör bu sinyali elektrik sinyaline çevirir. Basit analitik absorbans ölçümleri için tek ışık yollu spektrofotometreler yeterlidir.



#### 4.9 Çift Işık Yollu Spektrofotometreler

Şekil 4.9.1’de çift ışık yollu spektrofotometre gösterilmektedir.



$P'_0$  : kaynaktan gelen ışığın gücü (her iki kuvvet için de eşittir),  $P_S$  : örnekten geçen ışığın gücü,  $P_R$  : referanstan geçen ışığın gücü.

Şekil 4.9.1: Çift ışık yollu UV-görünür spektrofotometresi

Çift ışık yollu spektrofotometrelerde kaynaktan çıkan ışık önce monokromotore gelir. Monokromotorde uygun dalga boyu seçildikten sonra ışık, eşit şiddette iki demete bölünerek biri örneğe diğeri referans maddesine yönlendirilir. Örnekten ve referans maddesinden ayrılan ışıklar iki özdeş detektör ile ölçülür. Burada iki detektörün de eşit şiddetteki ışık ile aynı sinyali oluşturması gerekir. Bu iki ışık arasındaki ilişki Beer kanunu ile ifade edilir [51].

$$A_S = \log\left(\frac{P'_0}{P_S}\right) \quad (4.9.1)$$

ve

$$A_R = \log\left(\frac{P'_0}{P_R}\right) \quad (4.9.2)$$

Şekil 4.9.1’den de görüldüğü gibi,  $P_S$  ve  $P_R$  değerleri  $P'_0$ ’den daha küçüktür.  $A_S$  : örneğin absorbansı,  $A_R$  : referans maddesinin absorbansını göstermektedir.

Bu iki denklem arasındaki fark alınırsa;

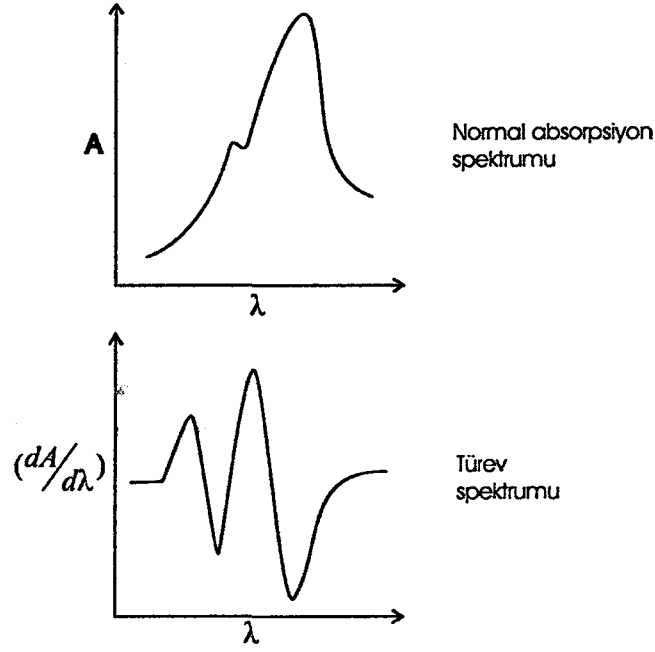
$$A_S - A_R = \log \frac{P'_0}{P_S} - \log \frac{P'_0}{P_R} = \log \frac{P_R}{P_S} \quad (4.9.3)$$

$$A = \log \frac{P_R}{P_S} \quad (4.9.4)$$

Burada A referans maddesinin gerçek absorptans değeridir. Son elde ettiğimiz denklem kaynaktan çıkan ışığın gücüne ( $P'_0$ ) bağlı değildir. Bu da çift ışık yollu spektrofotometrelerin önemli bir avantajını göstermektedir. Çift ışık yollu spektrofotometrelerde ışık kaynağının şiddetindeki değişimler ölçümleri etkilemez. Son yıllarda çift dalga boyulu spektrofotometreler ve türev spektroskopisi gibi birçok yeni teknik geliştirilmiştir [50].

Çift dalga boyulu spektrofotometrelerde iki ayrı monokromotordan iki farklı dalga boyundaki ışık tek bir hücredeki örnek ile arka arkaya etkileşir ve bu sistem farklı ölçüm tekniklerinin yanında bazı avantajlar da sağlar. Örneğin; incelenecek örnekte farklı iki dalga boyunu absorplayacak iki bileşen varsa, dalga boyu taraması yapmadan absorptansların zamana bağlı değişimleri izlenebilir. Bir dalga boyu, absorptansın ihmal edilebileceği bir noktaya sabitlenip diğeri ile tarama yapıldığında, ışık şiddetinden kaynaklanan hatalar azaltılabilir. Her iki monokromotor, aralarında belli bir dalga boyu farkı olacak şekilde tarama yaptırılırsa, absorptans farkı spektrumu elde edilecektir.

Türev spektrofotometrelerinde ise bir elektronik devre veya bir bilgisayar ile absorptansın (A), dalga boyuna ( $\lambda$ ) karşı türevi ( $dA/d\lambda$ ) alınarak absorpsiyon spektrumu elde edilir. Böylece normal absorpsiyon spektrumunda birbirinden kolayca ayrılamayan bantlar daha keskin pikler halinde görüntülenebilir. Normal spektrum ile türev spektrumuna ait karşılaştırma Şekil 4.9.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.9.2: Normal spektrum ile türev spektrumunun karşılaştırılması

Bu sistemle birinci, ikinci veya daha yüksek dereceden türevli spektrumlar da alınabilir [52,53]. Birinci dereceden türev  $(\frac{dA}{d\lambda})$ ,  $\lambda_{maks}$  için sıfır olduğundan birinci dereceden türev spektrumundan  $\lambda_{maks}$  değeri veya gizli kalmış pikler bulunabilir. Aslında bütün türev spektrumları gerçek spektrumda gözlenemeyen özellikleri ortaya çıkarmasına karşın, gerçek spektrumda bantlardan elde edilen bilgi türev spektrumlarında bulunmayabilir. Bu nedenle her iki spektrum alınarak karşılaştırılması en sağlıklı sonucu verir.

#### 4.10 Uygulama Alanları

UV-görünür spektroskopisi çoğunlukla yapı analizi ve kantitatif analizde kullanılır [54,55]. Bir kromoforun varlığını ve yokluğunu anlamak için diğer yöntemlere yardımcı olmaktadır [56]. Çünkü alınan bir spektrumda, özel bir kromofor için hesaplanan dalga boyunda bir soğurma bandının bulunması, bu

kromoforun bulunabileceğini gösterir ama kanıtlamaz. Eğer beklenen yerde soğurma bandı yoksa bu durum kromoforun bulunmadığını gösterir. Son yıllarda FTIR [57,58,59], NMR [58,59] ve kütle spektroskopisi [55,60] gibi tekniklerin gelişimi, yapı analizi için bu teknikleri daha elverişli kılmaktadır. UV-görünür spektroskopisi yapı analizinde bu tekniklere yardımcı olarak kullanılmaktadır [61].

UV-görünür spektroskopisinden kantitatif analizde de yararlanılır [54,55]. Bu türdeki analizler için basit ve oldukça ucuz bir yöntemdir. Elde edilen absorpsiyon değerleri ve Beer- Lambert yasası kullanılarak ilaç ve gıda endüstrisinde kalite ve saflık kontrolü yapılmaktadır [46]. Ayrıca UV-görünür bölge spektroskopisi, maddelerin optik özelliklerinin (yansıma, kırılma, saçılma gibi) incelenmesinde, otomobil eksoz gazında bulunan bileşiklerin tayin edilmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır [14].

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 [14,62].

UV-görünür spektroskopisi yardımıyla LB filmlerinin üretilebilirliği ve homojenliği hakkında bilgi sağlanabilir [63]. Genellikle LB araştırmalarında, UV-görünür bölge spektrumları, dalga boyuna karşılık absorpsiyon şiddeti olarak alınır. LB film çalışmalarında [14,36] önce çözeltinin UV-spektrumu alınır, sonra da katı bir yüzeye farklı tabaka sayılarında kaplanmış LB filmlerinin spektrumları alınır. Çözeltiden elde edilen spektrumda, belli dalga boylarındaki ışığın absorplandığı görülür. Eğer LB filmi üretimi gerçekleşmişse, onların spektrumları çözelti spektrumu ile benzerlik gösterir. Ancak absorpsiyon şiddeti tabaka sayısına bağlı olarak değişir ve LB filmlerinin üretilip üretilmediği bu yöntemle izlenebilir. Beer-Lambert yasasına göre, eğer LB filmi homojen ise, LB filminin absorpsiyonunun, tabaka sayısı ile doğru orantılı olarak artması beklenir [36] ve UV-görünür spektroskopisiyle LB filmlerin homojenliği de takip edilebilir. Ancak bazı durumlarda tabaka sayısı ile absorpsiyon arasındaki lineer ilişki bozulabilir. LB film

kalınlığının fazla olduğu (yaklaşık  $\lambda/4$ ) durumlarda, LB filmlerin homojenliğinin tespit edilmesi diğer yöntemlerle de desteklenmelidir [36].

UV-görünür spektrofotometresi gaz sensörlerinin optik özelliklerinin incelenmesinde de kullanılmaktadır. Bu işlemde, LB film tekniği ile üretilen gaz sensörünün, hava ortamında, dalga boyuna bağlı absorbanısı ölçülür, daha sonra ortama sensörün detekte etmesi istenilen gaz gönderilerek aynı ölçüm tekrarlanır. Bu iki ölçümden elde edilen spektrumların karşılaştırılmasıyla sensör maddesinin gaz moleküllerini tespit edip edemeyeceğine karar verilir. Hava ortamından sonra gaz ortamında da alınan spektrumda herhangi bir değişme meydana gelmiyorsa, sensör maddesi ile gaz molekülleri arasında bir etkileşme olmamıştır. Bu nedenle bu sensör maddesi, gaz moleküllerinin deteksiyonu için kullanılamaz. Eğer gaz ortamında alınan spektrumda, ilk spektruma göre bir farklılık gözleniyorsa, sensör maddesi ile gaz molekülleri arasında bir etkileşme olduğu söylenebilir. Bu etkileşmenin oranına bağlı olarak spektrumdaki kaymalar fazla veya az olabilir. Ortamdan gaz molekülleri uzaklaştırdığında spektrumdaki değişimlerin, başlangıç konumuna gelmesi beklenir. Eğer bu geri dönüşüm sağlanıyorsa gaz sensörü geri dönüşümlüdür. Spektrumun eski haline gelme süresi, gaz sensörünün kendini yenileme süresi olarak bilinir. Bu süre ne kadar kısa ise, sensör ikinci bir kullanım için o kadar hızlı bir şekilde hazır hale gelir. Ortamdaki gaz molekülleri uzaklaştırıldığında spektrum başlangıç haline gelmiyorsa, bu gaz sensörü tekrar kullanılamaz. UV-görünür spektroskopisi yardımıyla sensör maddesinin, hangi gaza duyarlı olduğu tespit edilebilir [3,64].

Bazı uygulamalarda da LB filmlerine farklı maddeler eklenerek farklı özellikler kazandırılabilir [65,66]. UV-görünür spektroskopisi yardımıyla bu maddelerin bağlanıp bağlanmadıkları da takip edilebilir.

## 5.ATOMİK KUVVET MİKROSKOBU

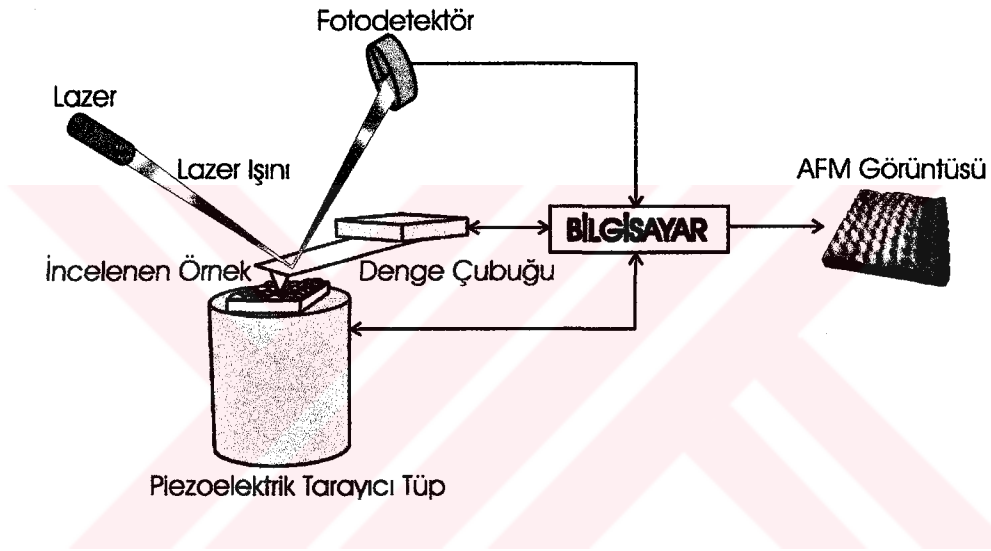
### 5.1 Giriş

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) bir tür incelenecek örneği tarama mikroskobudur. Bu tip mikroskoplar, optik mikroskoplardan farklı olarak ışık yerine, bir iğne tarafından yüzey üç boyutlu taraması yöntemi ile çalışır. İğne ile yüzey arasındaki etkileşimlerden elde edilen bilgiler yüzey topografisini angstrom seviyesinden 100 mikrona kadar ölçülebilmede kullanılır. Örneğin özelliğine bağlı olarak, fiziksel özellikler, manyetik özellikler veya kimyasal özellikler elde edilebilir. 1986'da Binnig, Quate ve Gerber, taramalı tünelleme mikroskobu (STM) sonrası çalışmalarında atomik kuvvetlere duyarlı bir yayın geliştirilebileceğini buldular [67]. STM temel alınarak yapılan bu çalışma, atomik kuvvet mikroskobunun temelini oluşturdu. Atomik kuvvet mikroskobunda yüzeyi tarayan iğne esnek bir kola monte edilmiştir ve bu kol yardımıyla atomik seviyedeki kuvvetler (nN mertebesinde) ölçülebilir. Atomik kuvvet mikroskobu havada, vakumda ve sıvı içinde çalışabilme özelliğine sahiptir.

STM'de iğne ile örnek arasındaki akım ölçülerek topografik görüntü elde edilmektedir. AFM'de ise bu akımın yerine atomik kuvvetler geri besleme sinyali olarak kullanılmaktadır. Dolayısıyla STM'in aksine örneğin iletken olması gerekmemektedir. Bu sayede biyolojik örnekler ve organik malzemeler bile rahatça incelenebilmektedir. AFM sistemi sadece kuvvetleri ölçmekle kalmaz, onları ayarlayabilmektedir. AFM sistemlerinin birçoğu topografik bilgiyi ya geri dönüşüm mekanizması ile, yada denge çubuğu sapması ile elde eder. Gerçek topografik görüntü bu iki sinyalin toplamından elde edilir.

## 5.2 Atomik Kuvvet Mikroskobunun Teorisi ve Yapısı

Şekil 5.2.1’de atomik kuvvet mikroskobunun deneysel düzeneği gösterilmektedir. AFM’de cantilever denilen denge çubuğuna tutturulmuş iğne, örnek yüzeyin üzerinde hareket eder ve iğne ile örnek arasındaki  $10^{-11}$ - $10^{-6}$  N mertebesindeki itme ve çekme kuvvetleri ölçülür. Bu etkileşme kuvvetleri, bilgisayar ortamında örneğin yüzeyine ait topografik görüntü elde edilmesine yardımcı olur.



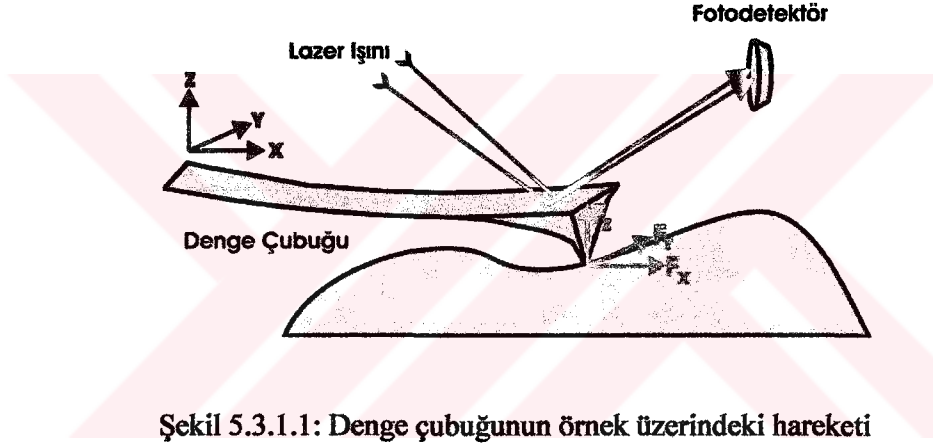
Şekil 5.2.1 :Atomik kuvvet mikroskobu deneysel düzeneği

İğne ile örnek arasındaki moleküler kuvvetler denge çubuğunun hareketi ile ölçülür. Bir lazer kaynağından gelen ışın denge çubuğundan foto detektöre yansıtılır. Fark sinyali ölçülerek denge çubuğunun yer değiştirmesi belirlenebilir. Denge çubuğu küçük değişimler için Hook Yasası’na uymaktadır. Böylece iğne ile örnek arasındaki kuvvet hesaplanabilir. Aynı zamanda piezoelektrik seramikten yapılan tarama ünitesi ile iğne veya örnek hareketi de incelenebilmektedir. Denge çubuğunun x, y, z doğrultularındaki hareketi kaydedilerek bilgisayar ortamında üç boyutlu görüntü oluşturulur.

## 5.3 Atomik Kuvvet Mikroskobunun Temel Elemanları

### 5.3.1 Denge Çubuğu

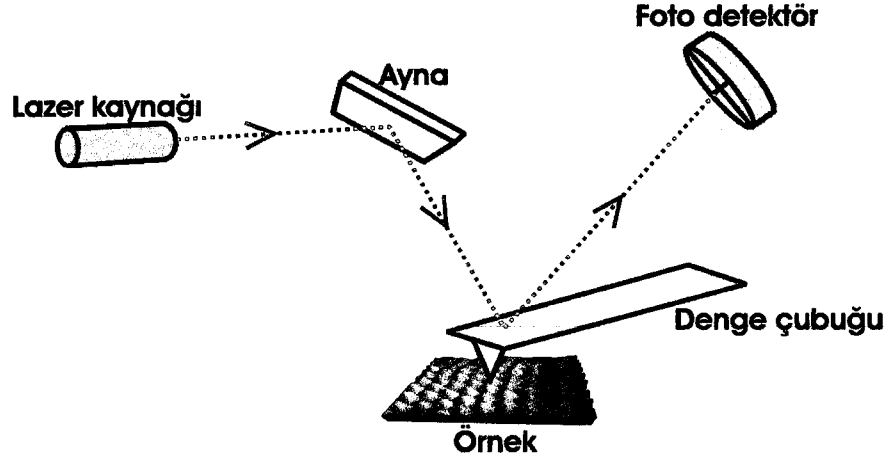
Atomik kuvvet mikroskobunun elemanları arasındaki denge çubuğu, yüzeyin taranması ve topografik bilginin elde edilmesini sağlayan en önemli parçadır. Yay sabiti  $0.001$  ve  $100 \text{ N m}^{-1}$  arasında değişir. Uzunluğu  $100$  ile  $400$  mikron, kalınlığı  $0.5$  ile  $5$  mikron arasında olup silikon veya silikon nitrit kullanılarak üretilmektedir. Şekil 5.3.1.1'de denge çubuğunun örnek üzerindeki hareketi ve uygulanan kuvvetler gösterilmektedir.



Şekil 5.3.1.1: Denge çubuğunun örnek üzerindeki hareketi

Kullanılan AFM sistemlerinin birçoğunda denge çubuğunun pozisyonu optik metotlar kullanılarak belirlenmektedir. Şekil 5.3.1.2'de gösterildiği gibi bir lazer kaynağından çıkan ışın, denge çubuğundan yansyarak konuma duyarlı bir foto detektör tarafından tespit edilir. Denge çubuğundaki sapmalara bağlı olarak foto detektör üzerine düşen ışın da sapar. Bu detektör  $0.1-10 \text{ \AA}$  değişimlere duyarlıdır. Topografik görüntü, lazer ışınının denge çubuğu ve detektör arasında aldığı yol ile denge çubuğu detektör arasındaki uzaklığa oranı ölçülerek elde edilir.





Şekil 5.3.1.2: Denge çubuğunun sapmasının tespiti

Denge çubuğunun sapma miktarı farklı yöntemler kullanılarak da ölçülebilir. Bunlardan biri optik girişim veya taramalı tünelleme mikroskobu iğnesinin denge çubuğu kontrolünde kullanılan yöntemdir. Diğer bir yöntemde ise denge çubuğu piezorezistiv bir maddeden üretilir. Bu tip maddelerde mekanik bir etki sonucu, maddenin direncinde değişiklik meydana gelir. Böylece denge çubuğu kontrolü lazer ve fotodetektör kullanılmadan yapılabilmektedir.

### 5.3.2 Fotodetektör

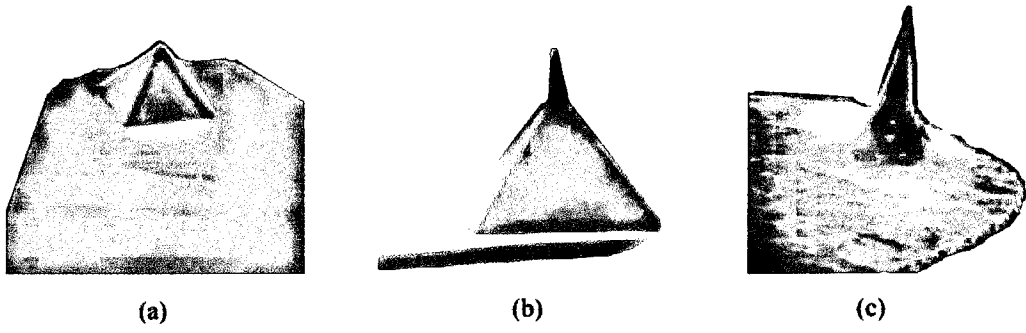
Lazer kaynağından gelip denge çubuğundan yansıyan ışın fotodetektör üzerine düşürülür. Atomik kuvvet mikroskobunda kullanılan fotodetektör pozisyona duyarlı olup  $0.1 \text{ \AA}$  değişimlere duyarlıdır. Fotodetektör yardımıyla denge çubuğundan yansıyan ışının pozisyonu belirlenir.

### 5.3.3 Piezoelektrik Tarayıcı

Piezoelektrik tarayıcı denge çubuğunun örnek üzerinde x, y, z yönlerinde 0.5 veya 127 mikron çözünürlükle hareket etmesini sağlar. Bu piezoelektrik tarayıcı yardımıyla iki boyutlu veya üç boyutlu topografik görüntü oluşturmada kullanılacak deneysel veriler elde edilir.

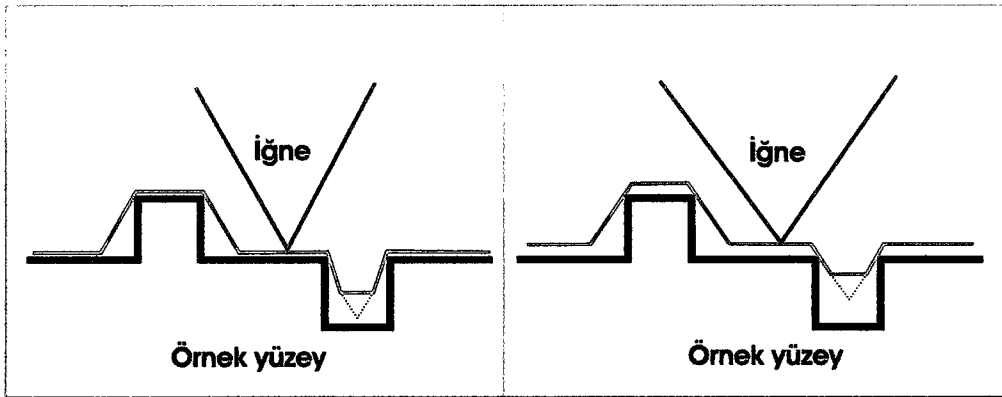
### 5.3.4 Denge Çubuğu İğnesi

Atomik kuvvet mikroskopunda tarama işlemi denge çubuğunun ucuna sabitlenmiş iğne tarafından yapılmaktadır. Bu iğne yüzey üzerinde gezdirilerek örnek yüzey atomları ile arasındaki etkileşimler ölçülür. Bu sayede topografik bilgiler elde edilir ve görüntü oluşturulur. AFM'de iğnenin özellikleri görüntü kalitesi ve çözünürlüğü etkileyen en önemli faktördür. Atomik kuvvet mikroskopunun geliştirildiği ilk yıllarda iğne olarak alüminyum folyolara yapıştırılmış elmas parçaları kullanılmaktaydı [2]. Şu anda kullanılan iğneler ise genellikle  $Si_3N_4$  ve Si'dan yapılmaktadır [68]. Bu iğnelerin boyu birkaç mikron ve en iyilerinin yarıçapı yaklaşık 5 nm civarındadır. Şekil 5.3.4.1 en çok kullanılan üç tip iğneyi göstermektedir. Normal tip olarak adlandırılan ilk iğne (Şekil 5.3.4.1, (a)) piramit şeklinde olup uzunluğu 3  $\mu$ m, son yarıçapı 30 nm civarındadır. İkinci tip iğne elektron demeti depozit edilmiş iğnedir (Şekil 5.3.4.1, (b)) ve süper tip olarak adlandırılır. Bu iğne normal tip üzerine elektron demeti depozit edilerek elde edilir. İnce, uzun ve normal iğneden daha iyi bir yarıçapa sahip olduğu için çukur ve çatlak yüzeylerin araştırılmasında kullanılmaktadır. Üçüncü tip iğne ultralever (Şekil 5.3.4.1, (c)) olarak adlandırılır. Mikrolitografi işlemi için geliştirilmiştir ve son yarıçapı yaklaşık 10 nm civarındadır.



Şekil 5.3.4.1 : AFM' de kullanılan üç tip iğne (a) normal iğne, (b) süper tip, (c) ultralever

Özellikle iğnenin yarıçapı ve boyu AFM'de alınacak görüntünün kalitesi üzerinde etkilidir. İğnenin görüntü üzerindeki etkilerinden biri iğne genişlemesi olarak bilinir. İğnenin eğriliği yüzey atomları boyutunda veya daha büyük olduğu zaman bu etki ile karşılaşılır. Şekil 5.3.4.2'de gösterildiği gibi tarama esnasında iğnenin kenarları yüzünden iğne ucundaki atomlar bazı yüzey atomları ile etkileşemezler. Bu sebeple elde edilen görüntünün çözünürlüğü düşük olur. Bazı durumlarda iğnenin konik açısı da önemlidir. Eğriliği büyük olan veya üzerinde derin çatlaklar bulunan yüzeyler için genellikle normal iğneler yerine ucuna elektron demeti depozit edilmiş iğneler tercih edilir.



Şekil 5.3.4.2: İğne genişlemesi etkisi

İğnenin görüntü üzerindeki diğer bir etkisi ise yapıldığı maddenin kimyasal yapısından kaynaklanır. İğne ile örnek arasındaki etkileşme kuvvetine, iğnenin kimyasal yapısı etki edebilir. Böyle bir durumda elde edilen topografik görüntü, incelenen yüzeyden değil, iğnenin kimyasal yapısından kaynaklanabilir. Bu sebeple seçilen iğne, yapıldığı madde bakımından da önemlidir.

AFM iğnenin yüzey kimyasının kontrol edilmesi ile bazı avantajlar sağlamaktadır. AFM iğnesinin belli bir kimyasal ile etkileşiminden sonra yüzey üzerindeki moleküller ile iğne üzerindeki moleküllerin etkileşimi belirlenebilir. Bu tip iğneler genellikle temas modunda, havada veya sıvı içerisinde kullanılabilir. Özellikle iğnelerin hidrofilik (suyu seven) veya hidrofobik (suyu sevmeyen) fonksiyonel gruplarla etkileştirilmesi sonucu incelenen örneğin AFM görüntülerinin çözünürlüğü artırılabilir [69].

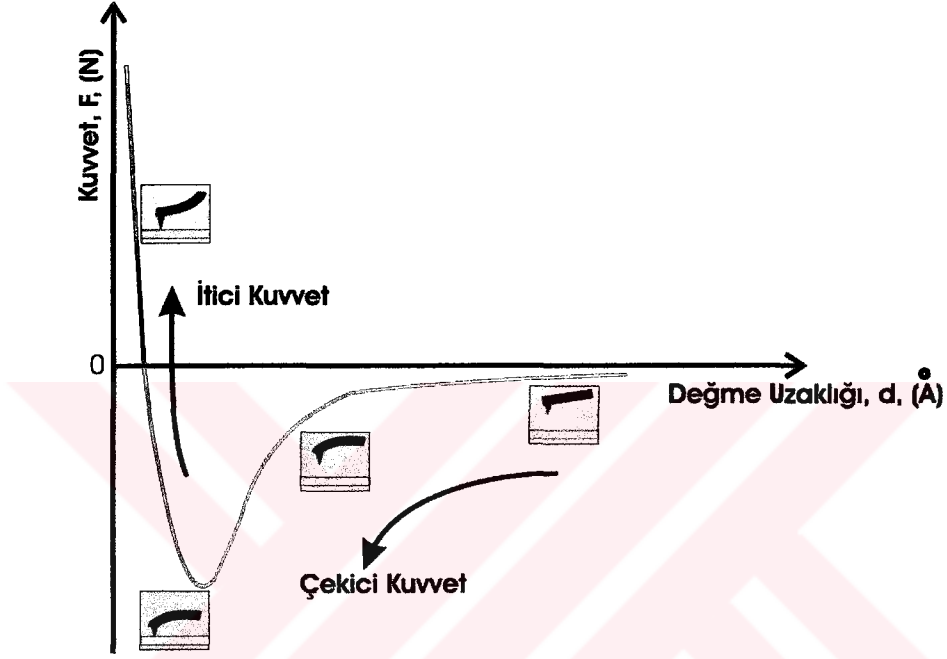
#### 5.4 Atomik Kuvvet Mikroskopunun Çalışma Modları

Atomik kuvvet mikroskobu, geri besleme kontrolü olan veya olmayan iki temel modda kullanılabilir. Geri besleme kontrolü olan sistemlerde örnek veya iğne aşağı veya yukarı hareket ettirilerek, kuvveti belli bir değerde sabit tutmak için örnek ile iğne arasındaki uzaklık değiştirilir. Bu mod sabit kuvvet modu veya yükseklik modu olarak da bilinir ve kaliteli topografik görüntü elde edilebilir.

Geri besleme kontrolü olmayan sistemlerde ise, daha çok düz örnekler yüksek çözünürlükle incelenebilir. Genellikle termal etkiler yüzünden ortaya çıkabilecek problemler ve sert bir örneğin iğneye veya denge çubuğuna zarar verme ihtimalini engellemek amacıyla, geri besleme kontrollü mod kullanılmaktadır. İğne ile örnek arasındaki etkileşim özelliklerine göre atomik kuvvet mikroskopunda görüntü elde etmenin birkaç metodu vardır. Bunlar temas modu, temas olmayan mod ve titreşim modu olarak isimlendirilir.

### 5.4.1 Kuvvet Eğrisi

Atomik kuvvet mikroskobunun çalışma modlarını anlayabilmek için öncelikle Şekil 5.4.1.1’de verilen kuvvet eğrisini incelemek gerekir.



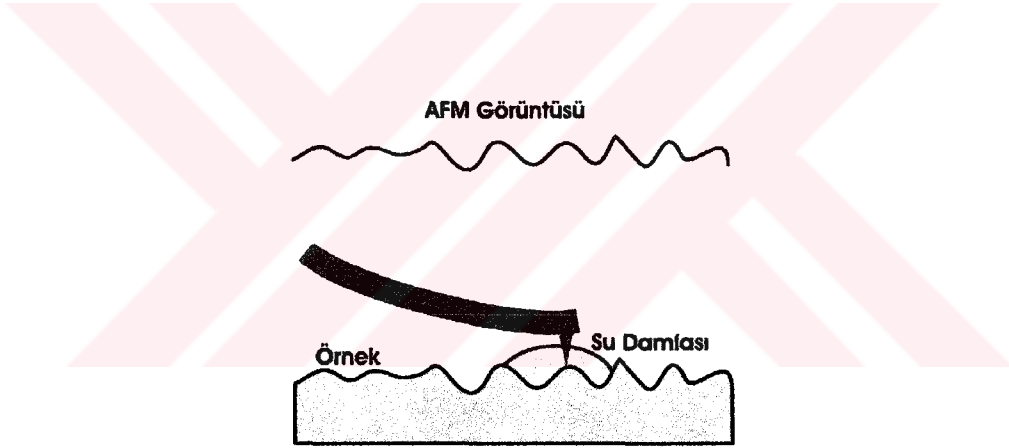
Şekil 5.4.1.1: İğne ile örnek arasındaki uzaklığa bağlı olarak değişen kuvvet uzaklık grafiği

Şekil 5.4.1.1’den de görüldüğü gibi iğne ile örnek arasında büyük bir mesafe varken bunlara ait atomlar arasındaki Van der Waals kuvveti çok zayıftır. Aradaki bu mesafe kısaldıkça önce zayıf bir kuvvet ile birbirlerini çekmeye başlarlar. Bu çekim kuvveti, iğne ile örnek birbirlerine yaklaştırıldıkça artarak devam eder. Ancak belli bir mesafeden sonra iğne ve örnek atomları elektron bulutları birbirini itmeye başlayacaktır. Bu noktadan sonra atomlar arası uzaklık azaldıkça çekici kuvvet de azalır. Bu kuvvet, atomlar arası uzaklık birkaç Å’a düştüğünde sıfır olur. Toplam Van der Waals kuvveti pozitif olduğunda, atomlar temas halindedirler. Bunun

anlamı, denge çubuğu iğneyi örneğe doğru ittiğinde iğne atomlarını örnek atomlarına yaklaştırmak yerine sapma yapar. Kuvvet eğrisi yardımıyla denge çubuğunun hangi kuvvet değerinde iğne ile örnek arasındaki etkileşimin nasıl olduğu belirlenebilir.

#### 5.4.2 Temas Mod

Bu yöntem atomik kuvvet mikroskopunun geliştirilen ilk yöntemi olup en sık kullanılanıdır. Şekil 5.4.2.1’de gösterilen bu modda, denge çubuğu iğnesi ile incelenen yüzey arasında, hafif bir fiziksel temas vardır. Hava ortamında iğne ile yüzeyin temasında örnek yüzey azot ve su buharının ince bir tabakasıyla kaplanır. Bu yüzey gerilimi yüzünden örnek üzerinde ekstra bir güç oluşmaktadır. Sıvı ortamlarda çalışırken sürtünme hatası ortaya çıkabilir.



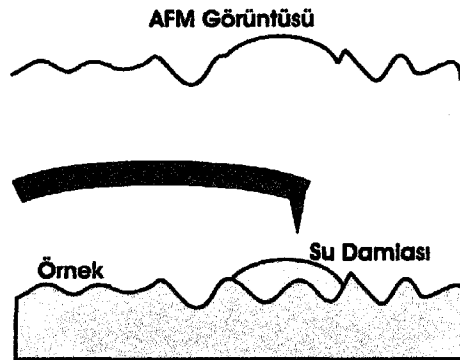
Şekil 5.4.2.1: Temas modda denge çubuğu ve iğnenin konumu

Temas modunda denge çubuğunun sapma miktarı istenilen bir değerle karşılaştırılır. Tarayıcı iğne örnek yüzey üzerinde hareket ederken, üzerine etkiyen değme kuvveti nedeniyle denge çubuğu saptmaya uğrar. Bu da yüzey topografisi hakkındaki bilgilerin kaydedilmesini sağlar. Temas modda itici Van der Waals kuvvetlerinin yanı sıra iki kuvvet daha vardır. Bunlardan ilki, ince su tabakasının iğne ile örneği sürekli temas içinde tutan çekici kuvvetidir. Bu kuvvetin büyüklüğü

iğne ile örnek arasındaki mesafeye bağlı olarak değişir. Etki eden ikinci kuvvet ise denge çubuğundan kaynaklanır. Sıkıştırılmış bir yaydaki kuvvete benzeyen bu kuvvetin büyüklüğü, itici veya çekici oluşu denge çubuğunun sapma miktarına ve denge çubuğu yayının yay sabitine bağlıdır. Toplam etki eden kuvvet yaklaşık  $10^{-8}$  N civarındadır.

### 5.4.3 Temas Olmayan Mod

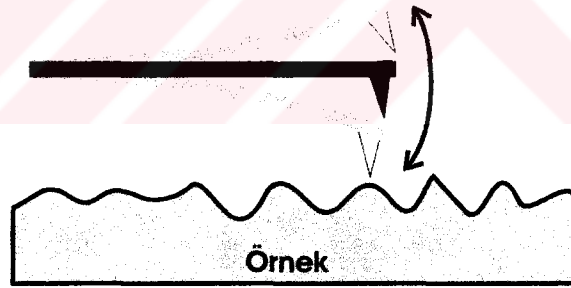
Temas olmayan modda atomik kuvvetler yardımıyla iğne ile örneğe dokunmadan topografik görüntü elde edilir ve Şekil 5.4.3.1’de bu modun çalışmasına ait çizim gösterilmiştir. Bu mod daha çok temas sırasında örneğe zarar verme ihtimalinin olduğu durumlarda tercih edilir. İğne örnek yüzeyden yaklaşık 50-150 Å uzaktadır. Bu uzaklıkta, iğne ile incelenen örnek arasında çekici Van der Waals kuvvetleri etkin olmaya başlar ve iğne örnek üzerinde hareket ettirilirken bu kuvvetlerin ölçülmesiyle topografik görüntü elde edilmektedir. Ancak bu uzaklıkta Van der Waals kuvvetleri temas moda göre daha zayıftır. Bu nedenle iğneye küçük titreşimler verilerek etkileşimin saptanması kolaylaştırılır. Bu teknik sayesinde yumuşak materyaller üzerinde daha hassas ölçümler yapılabilir. Organik malzeme örnekleri incelenirken örneğin zarar görmemesi için bu mod tercih edilir. Temas olmayan modun diğer bir avantajı ise iğnenin zarar görmemesidir.



Şekil 5.4.3.1: Temas olmayan modda denge çubuğu ve iğnenin konumu

#### 5.4.4 Titreşim Modu

Bölüm 5.4.2 ve Bölüm 5.4.3 de verilen metotlar ile görüntüsü alınamayan, yüzeyi kolayca zarar görebilecek veya katı yüzeye zayıf bağlı örneklerin AFM görüntüleri bu teknik yardımıyla yüksek çözünürlükle alınabilmektedir. Şekil 5.4.4.1’de gösterilen bu modda denge çubuğu piezoelektrik kristal yardımıyla kendi rezonans frekansında titreşim yapmaktadır. Piezoelektrik kristal denge çubuğunun örnek ile etkileşmediği durumda yüksek genlik ile titreşim yapmasını sağlar. İğne yüzeye yavaşça dokunana kadar denge çubuğu yüzeye yaklaştırılır. Titreşim bir fotodetektör ile kontrol edilir ve titreşen denge çubuğu ucundaki iğne, yüzeye dokunur. İğnenin yüzey ile etkileşimi sonucu enerji kaybı meydana gelip titreşimi azalır. Titreşim genliğindeki bu azalma yüzey hakkında bilgi edinilmesinde kullanılır. Geri çağırıcı mekanizma yardımıyla iğnenin sabit titreşimi sağlanır. Titreşim modu, iğne yüzeye temas ettiğinde, iğne ile örnek arasındaki kuvvetleri dengeleyecek kadar titreşim genliğine sahiptir. Bu nedenle, bu modda iğnenin örneği tahrip etmesi engellenmiş olur.



Şekil 5.4.4.1: Titreşim modunda denge çubuğunun hareketi

Titreşim modu hava ve vakum ortamında kullanılabildiği gibi, sıvı içerisinde de kullanılabilir. Ancak sıvı ortam denge çubuğunun rezonans frekansında azalmaya neden olur. Bu frekansı arttırabilmek için sıvının içinde bulunduğu hücrenin de titreşim yapması sağlanır. Ayrıca sıvı içerisinde iyi sonuçlar alabilmek için kullanılan denge çubuğunun yay sabiti çok küçük olmalıdır. Hava ortamındaki



uygulamalar için seçilen denge çubuğunun yay sabiti  $1-100 \text{ Nm}^{-1}$  iken sıvı ortamlar için  $0,1 \text{ Nm}^{-1}$  civarında olmalıdır.

Atomik kuvvet mikroskobu, titreşim modunda faz görüntüleme ismi verilen bir uygulamaya daha sahiptir. Bu uygulamada denge çubuğunun faz açısının değiştirilmesiyle incelenen örneğe ait faz görüntüsü elde edilir. Faz görüntüsü topografik görüntüden daha ayrıntılı bilgi sağlamaktadır. Bu görüntü incelenerek, görüntü üzerinde hangi bölgelerin benzer kimyasal özelliğe sahip olduğu belirlenebilir. Faz görüntüsü, maddenin yüzey özellikleri, viskoelastikliği ve maddenin kimyasal bileşimine bağlıdır. Ayrıca bu yöntem ile yüzeyin homojen olup olmadığı da incelenebilmektedir [70].

### **5.5 Atomik Kuvvet Mikroskobunda Ölçülebilecek Özellikler**

Atomik kuvvet mikroskobu ile incelenen örneğin birçok özelliği hakkında bilgi edinilebilmektedir. En çok ölçülen özellik ise yüzey topografisidir. Bu özellik en genel olarak yüzeyin görünümü hakkında bilgi verir. Ayrıca bu üç boyutlu görüntü yardımıyla yüzeydeki moleküler yapılar arasındaki ilişkiler, sertlik ve yansıma gibi özellikler hakkında bilgi de sağlanabilir. 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. Atomik kuvvet mikroskobu incelenen örneği oluşturan molekül ve elementlerin bileşimi, bunların relatif miktarları, maddenin erime noktası ve sertliği gibi özellikleri hakkında bilgi edinmek için de kullanılır. Bir sonraki bölümde, topografik haritanın elde edilmesi ile ilgili detaylı bilgi verilmektedir.

## 5.6 Topografik Görüntünün Elde Edilmesi

Atomik kuvvet mikroskopunda topografik görüntü elde etmek için ilk adım, denge çubuğunun sapmasını belirlemektir. Denge çubuğunun sapma miktarı yukarıda açıklanan yöntemler ile belirlendikten sonra iki farklı yolla örneğe ait üç boyutlu görüntü elde edilir.

Birinci yöntemde denge çubuğunun sapma miktarı doğrudan topografik haritanın elde edilmesinde kullanılır. Sabit yükseklik modu olarak adlandırılan bu yöntemde tarayıcının yüksekliği sabitlenmiştir. Böylece incelenen yüzeye bağlı olarak denge çubuğunda sapmalar gözlenecektir. Elde edilecek üç boyutlu görüntünün hassaslığı için sabit yükseklik modunda AFM sistemi kalibrasyona ihtiyaç duyar. Bu mod atomik olarak homojen yüzeylerin incelenmesinde daha çok kullanılır.

İkinci yöntemde ise, örneğe etki eden toplam kuvvet sabit tutulmaktadır. Bunun içinde denge çubuğundaki sapma sabitlenmektedir. Bu yöntem sabit kuvvet modu olarak bilinir. Topografik harita denge çubuğundaki sapma tarayıcısının z-doğrultusunda aşağı ve yukarı hareketi ile elde edilir. Örnek üzerine etki eden toplam kuvvet iyi bir şekilde kontrol edilebildiğinden bu mod daha çok tercih edilir.

Atomik kuvvet mikroskopunda elde edilen görüntünün çözünürlüğü ışık temelli mikroskoplardan farklıdır. AFM incelenen örneğin, üç boyutlu fotoğrafını çekmektedir.

## 5.7 Atomik Kuvvet Mikroskopunun Diğer Yöntemler ile Karşılaştırılması

AFM'nin öncüsü olan taramalı tünelleme mikroskobu (STM) yüzey görüntüsü elde etmek için kullanılan bir metottur. STM'de yüzeyin topografik görüntüsü, iğne ile örnek arasında oluşan tünelleme akımından yararlanarak elde edilir. AFM'de kuvvet uzaklık ilişkisi STM'e göre daha karmaşıktır. STM'de tünelleme akımı uzaklığa eksponansiyel olarak bağlı olduğundan bazı durumlarda

AFM'ye göre daha yüksek çözünürlükte görüntü elde edilebilir. STM'in dezavantajı ise sadece iletken malzemeler üzerinde ölçüm alabilmesidir. AFM'de ise iletken ve yalıtkan örnekler kullanılabilirdiği gibi, iğne örnek etkileşmesi bağımsız olarak kontrol edilebilir [2]. Yüzey özelliklerini incelemek için kullanılan diğer bir yöntem elektron mikroskobudur. Bu yöntemde bir elektron demeti örnek üzerine odaklanarak gönderilir. Gönderilen elektron demeti örnek ile esnek, esnek olmayan saçılma, limünisans veya x-ışını üretmek gibi etkileşimlerde bulunur. Buradan elde edilen bilgiler topografik görüntünün oluşturulmasında kullanılır. Elektron mikroskopları da kendi aralarında özelliklerine bağlı olarak ayrılmaktadırlar. Geliştirilen ilk elektron mikroskobu geçirimli elektron mikroskobu (TEM)'dur. Daha sonraki yıllarda taramalı elektron mikroskobu (SEM) geliştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu daha çok ince örneklerin incelenmesinde, geçirimli elektron mikroskobu daha kalın veya metal örneklerin incelenmesinde kullanılmaktadır. Bu elektron mikroskopları atomik kuvvet mikroskobu ile karşılaştırıldığında, AFM ikisine karşı da bazı avantajlara sahiptir. AFM'den elde edilen görüntüler SEM'e göre çok daha iyi çözünürlüğe sahiptir ve direkt yükseklik ölçümleri ve yüzey özellikleri AFM görüntülerinden daha iyi görülebilir. TEM'de kullanılan örnekler, AFM'ye oranla daha pahalı ön hazırlık aşamaları sonucu ölçüme hazır hale gelir.

## 5.8 Uygulama Alanları

Atomik kuvvet mikroskobu başta, elektronik, telekomünikasyon, biyolojik, kimyasal, otomotiv ve enerji endüstrileri olmak üzere birçok alanda çok çeşitli materyal örnekleri için kullanılmaktadır. İnce film kaplamaları, seramikler, metaller, polimerler, biyolojik örnekler, cam ve yarıiletken maddeler AFM ile incelenebilmektedir. Bu çalışmada da olduğu gibi AFM tekniği ince film üretiminden sonra bu filmlerin üretilebilirlik ve homojenlik kontrolü için de kullanılmaktadır.

## 6.GAZ SENSÖRLERİ

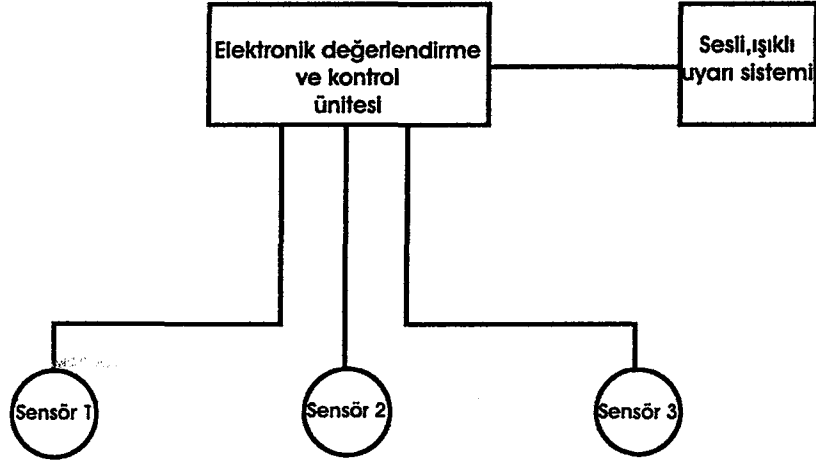
### 6.1 Giriş

Gazların endüstride ve evlerde tespiti son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Çevrenin korunması ve insan sağlığı açısından özellikle zararlı gazların mümkün olduğunca erken tespit edilmesi gerekmektedir. Gaz sensörleri genel olarak iki temel ihtiyaç için geliştirilmektedir. Bunlardan biri zararlı gazların yarattığı güvenlik ve sağlık tehlikelerinden korunmak, diğeri ise bazı işlemler sonucu üretilen veya tüketilen gazların kontrolüdür. Bu sebeplerden dolayı gaz sensörleri ile ilgili çalışmalar artmıştır. Gaz sensörü araştırmalarının bazıları mevcut sistemlerin iyileştirilmesi üzerine yapılırken, birçoğu da daha verimli ve hassas yeni sistemlerin geliştirilmesi üzerine yapılmaktadır.

Gaz sensörleri, herhangi bir ortam içindeki gaz denetiminin yapılmasını sağlayan gaz ölçüm cihazları olarak tanımlanabilir. Gaz sensörleri üç ana kısımdan meydana gelir:

- 1-Gazı algılayıcı kısım
- 2-Elektronik değerlendirme ünitesi (gösterge ve kontrol ünitesi)
- 3-Sesli ışıklı uyarı sistemi.

Böyle bir sisteme örnek, Şekil 6.1.1'de gösterilmektedir.



Şekil 6.1.1:Gaz ölçüm cihazının genel gösterimi

Gaz sensörleri kullanım alanlarına göre sanayi ve el tipi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. El tipi gaz sensörleri portatiftir ve kolayca taşınabilir. Sanayi tipi sensörler ise bir yere monte edilip sabitlenecek şekilde tasarlanırlar. Aynı zamanda sanayi tipi sistemler gaz kaçağını algıladıktan sonra otomatik olarak gazı kesebilmektedir. Gaz ölçüm cihazlarının en önemli parçası sensör kısmıdır. Çünkü bu kısım birebir ortamdaki gazlar ile etkileşim içindedir. Tespit edilmesi istenen gazın ortama girmesiyle, sensör maddesi elektriksel, optik veya kimyasal özelliklerine bağlı olarak gaz molekülleri ile etkileşir ve bunu elektronik değerlendirme birimine aktarır.

## 6.2 Çalışma Prensipleri

Gaz ölçüm sistemlerinde sensör kısmı dışındaki bileşenler sensör maddesinin verileri doğrultusunda hareket ederler. Sensör maddesi ile gaz molekülleri arasındaki etkileşimler sonucu sensör maddesinin fiziksel veya kimyasal özelliklerinde değişiklikler meydana gelir. Bu tür değişikliklerin belirlenmesi gaz sensörlerinin temel çalışma prensibidir.

Genel olarak sensörler, parçacık tespiti için kullanılan özelliklere göre sınıflandırılırlar. Bu özellikler iletkenlik, potansiyel, kapasite, ısı, kütle ve optik özellikler gibi sensörle etkileşen maddelere göre değişen özelliklerdir [71]. Tespit edilmesi istenilen kimyasala bağlı olarak bu özelliklere göre sensör tipi seçilmektedir. Tablo 6.2.1’de farklı sensörler ve ölçtükleri özellikler gösterilmektedir.

Tablo 6.2.1: Sensör tipleri ve ölçtükleri özellikler [72]

| Sensör Tipi                              | Ölçülen Özellik  | Ref. |
|--|--|------|
| Katı hal elektrolit sensörleri           | Gerilim, Akım  | [73] |
| Sıvı hal elektrolit sensörleri           | Gerilim, Akım, İletkenlik                                    | [73] |
| Elektronik iletkenlik sensörleri         | Direnç veya Kondüktans                                       | [74] |
| Katalitik sensörler                      | Absorpsiyon veya reaksiyon ısısı                             | [75] |
| Alan etkili sensörler                    | Gerilim farkı, İş fonksiyonu değişimi                        | [76] |
| Piezoelektrik kütle algılayıcı sensörler | Absorplanan parçacıkların kütlelerine bağlı frekans değişimi | [77] |
| Spektroskopik ve fiber optik sensörler   | Frekansın fonksiyonu olarak optik sabit                      | [78] |

Genel olarak sensör maddesinin, elektriksel, optik ve kimyasal olmak üzere üç özelliğinden yararlanılmaktadır.

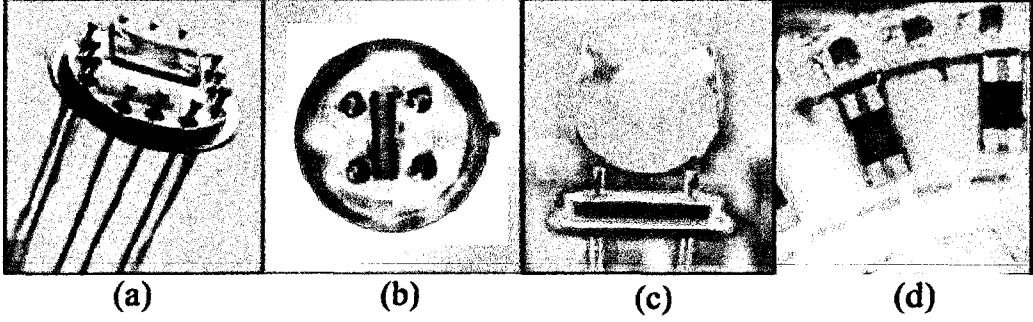
Elektriksel özelliklere göre çalışan gaz sensörü zararlı gaz ile etkileştiğinde sensör maddesinin iletkenlik, direnç ve buna benzer elektrik özelliklerinde değişimler gözlenir. Yarıiletken tabanlı gaz sensörleri bu tip gaz sensörlerine en iyi örnektir.

Optik özellikli sensörlerde, sensör maddesi ile zararlı gaz moleküllerinin etkileşmesi sonucu sensör maddesine ait spektrumda değişiklikler meydana gelir. Bu, spektrumda bazı yeni pikler oluşması, var olan piklerin kaybolması yada piklerin kayması şeklinde gözlenir. Piklerdeki bu değişiklikler ortamdaki gaz konsantrasyonuna bağlıdır. Birçok durumda ortamdaki gaz molekülleri uzaklaştırıldığında pikler eski konumuna dönerler. İdeal bir gaz sensöründen de beklenen sonuç budur. Piklerin eski konumuna gelmediği durumlarda hassasiyetleri büyük ölçüde düşebilir, hatta bu tip sensörler bir daha kullanılamazlar.

Kimyasal özelliklerde ise sensör maddesi, zararlı gaz ile etkileştikten sonra, kimyasal özelliklerinde değişiklikler meydana gelir. Bu kimyasal değişiklikler sensör maddesinin renginin değişmesi şeklinde olabilir. Detektör tüpleri bu şekilde çalışan gaz sensörlerine en iyi örnektir.

### 6.3 Gaz Sensör Çeşitleri

Yarıiletken teknolojisinin gelişimi ve mikroişlemcilerin sensör uygulamalarında kullanılması gaz ölçüm sistemlerinin gelişimlerinin temel kaynakları olmuştur. Ancak özellikle sensör maddesi üretmede yeni arayışlar hala devam etmektedir. Çünkü gaz ölçüm sistemlerinde önemli olan hassaslık, uzun ömürlü olma ve pratiğe kolay uygulanabilirliktir. Bu sebeple çalışma prensipleri farklı olan sensör çeşitleri geliştirilmiş ve bunlardan bazıları Şekil 6.3.1'de verilmiştir.

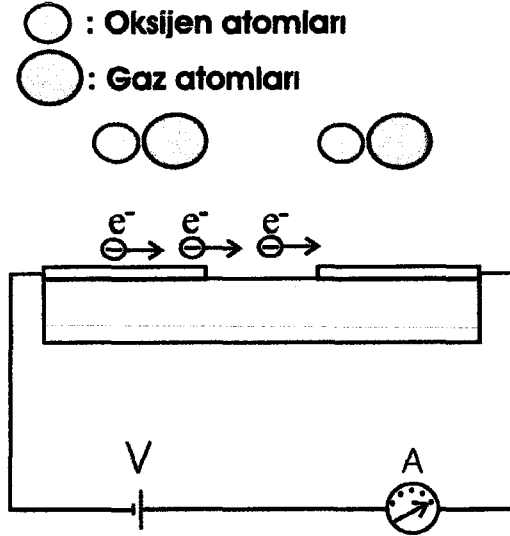


Şekil 6.3.1: Çeşitli sensörler: (a) metal akustik sensör, (b) yüzey akustik dalga sensörü, (c) QCM sensörü, (d) iletken polimer sensör dizisi [79]

### 6.3.1 Yarıiletken Gaz Sensörleri

Yarıiletken gaz sensörleri 1970'li yıllarda Japonya'da üretilmeye başlanmıştır [14]. Bu tip sensörler elektrik özelliklerindeki değişimlere göre çalışmaktadır. Genellikle sensör maddesi olarak kalay oksit kullanılır. Gazı algılama biçimi yarıiletken malzeme üzerindeki serbest elektronların gaz molekülleri ile etkileşmesi sonucu olmaktadır. Bu etkileşme yarıiletkenin elektriksel iletkenliğinde değişikliğe sebep olur. Şekil 6.3.1.1 yarıiletken gaz sensörlerinin çalışma prensibi göstermektedir.





Şekil 6.3.1.1: Yarıiletken gaz sensörünün çalışma prensibi

Yarıiletken malzemenin yüzeyi üzerinde serbest elektronlar bulunmakta ve böylece yarıiletken elektrik akımını iletebilmektedir. Yarıiletken malzeme hava ile temas ettiğinde, yüzeyi tarafından oksijen atomları tutulur ve serbest elektronlar oksijen atomlarına bağlanırlar. Sonuç olarak hava ile temas eden yarıiletken malzemede elektriksel iletkenlik azalma eğilimi gösterir. Yarıiletken malzemenin yüzeyi gaz veya buhar ile karşılaştığında oksijen atomları serbest kalır. Dolayısıyla yarıiletken elektronları da serbest konuma geçeceğinden elektriksel iletkenlik tekrar yükselir.

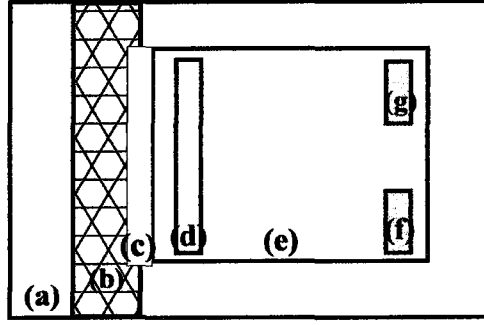
Yarıiletken sensörlerde kaçak tespitinde temiz ortam ile kirli ortam arasındaki iletkenlik farkından yararlanılmaktadır. Ancak bu tip sensörlerin önemli bir özelliği, herhangi bir gaza karşı tam seçici olmamalarıdır. Doğalgaz, alkol, amonyak ve diğer zehirli gazlar dışında, su buharı ve sigara dumanına karşı da tepki vermesi bu tip sensörlerin dezavantajıdır.

### 6.3.2 Katalitik Sensörler

Katalitik gaz sensörlerinde platin ısıtıcı bir tel, gaz moleküllerinin geçişine izin veren geçirgen bir seramik taşıyıcı üzerine yerleştirilmiştir. Bu seramik taşıyıcının üzeri, gaz örneğinin yanmasını kolaylaştırmak için katalizör platin veya palladium ile kaplanır. Platin ısıtıcıya sürekli bir gerilim uygulanarak algılayıcının sıcaklığı yüzeye gelen gaz örneğini yakabilecek seviyede tutulur. Gaz örneğinin yanması esnasında ortaya çıkan enerji algılayıcının sıcaklığını, dolayısıyla platin ısıtıcının direncini artırır. Bu tip sensörlerde gaz tespiti, dirençte meydana gelen değişimlerin gözlenmesiyle sağlanır. Ortaya çıkan enerji ve ısıtıcının direncindeki değişim, ortamdaki gaz molekülleri ile orantılıdır. Sürekli olarak direnç ölçülerek direncin belli bir değere ulaşmasından sonra uyarı verilir. Bu tip sensörler daha çok hidrokarbon kökenli yanıcı gazlara karşı duyarlıdır. Katalitik gaz sensörleri, gazların yanıcılık derecesine göre çalıştığı için, elektronik sistemlerden kaynaklanan hatalar dışında yanlış uyarı verme ihtimali yok denecek kadar azdır.

### 6.3.3 Elektrokimyasal Gaz Sensörleri

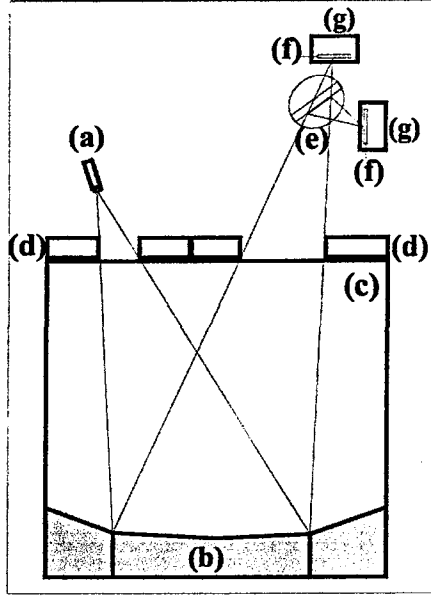
Elektrokimyasal gaz sensörleri genellikle klor, karbon monoksit, kükürt dioksit, hidrojen sülfat, amonyak, nitrik asit, azot dioksit gibi zararlı gazların tespitinde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal sensör sisteminde, ortama giren zararlı gazın sensör maddesi ile kimyasal etkileşmesi sonucu sensör maddesi elektrik akımı üretir. Bu elektrik akımının uygun bir elektronik devre ile gözlenmesi sonucu gaz tespiti yapılır. Şekil 6.3.3.1, bir elektrokimyasal gaz sensörünün yapısını göstermektedir. Yukarıda belirtilen zararlı gazlara karşı oldukça duyarlı olan bu tip sensörlerin kullanım ömrü en fazla 1 veya 2 yıl arasında değişmektedir.



Şekil 6.3.3.1:Elektrokimyasal gaz sensörünün şeması, (a) gaz, (b) toz süzgeci, (c) zar, (d) ölçüm elektrotu, (e) elektrolit, (f) referans elektrotu, (g) zıt elektrot

#### 6.3.4 Kızılötesi Gaz Sensörleri

Kızılötesi gaz sensörleri, sensör maddesinin optik özelliklerinden yararlanarak gazları tespit etmektedir. Bu tip sensörler dalga boyu kızılötesi bölgeye düşen ışığı soğuran karbon dioksit, karbon monoksit ve hidrokarbonların tespitinde kullanılır. Şekil 6.3.4.1'de kızılötesi sensör şeması gösterilmektedir. Gaz, pompalama veya difüzyon yolu ile bir küvete gönderilir. Küvetin içi kızılötesi ışık kaynağı ile aydınlatılır. Küvette bulunan aynadan yansıyan ışığın bir kısmı piroelektrik ölçüm detektörüne, bir kısmı ise referans sinyali olarak diğer detektöre gönderilir. Ortamdaki gaz konsantrasyonuna bağlı olarak ışık şiddetlerindeki değişimin elektronik devre tarafından kontrol edilmesi suretiyle gaz tespiti yapılır.



Şekil 6.3.4.1:Kızılötesi gaz sensörü şeması, (a) kızılötesi (IR) ışık kaynağı, (b) ayna, (c) küvet, (d) pencereler, (e) ışın aralığı, (f) engelleyici süzgeçler, (g) piroelektrik detektörler

#### 6.4 İdeal Gaz Sensöründe Olması Gereken Özellikler

Gaz ölçüm sistemleri genellikle güvenlik ve kontrol amaçlarıyla kullanılmaktadır. Bu sebeple tehlikeli durumları bize mümkün olan en kısa zamanda haber vermeli ve güvenilirliği yüksek olmalıdır. Bu gibi durumlarda verilebilecek yanlış bir uyarı, tehlikeli durumlara yol açabilir. Bu yüzden ideal bir gaz sensöründe aranan özellikler şu şekilde sıralanabilir:

- 1-Kimyasal seçicilik
- 2-Geri dönüşümlü tepki
- 3-Hızlı tepki
- 4-Yüksek hassasiyet
- 5-Dayanıklı ve uzun ömürlü olması
- 6-Canlı sağlığına, ortama zarar vermemesi ve zehirli olmaması
- 7-Basit çalışma mekanizmasına sahip olması
- 8-Sensöre ait gürültünün düşük olması

9-Sıcaklığa bağımlı olmayıp değişik sıcaklıktaki ortamlara uygun olması

10-Kolay taşınabilir olması

11-Üretiminin kolay ve maliyetinin düşük olması

## **6.5 Gaz Sensörlerinin Kullanım Alanları**

1-Çevre kirliliği ölçümleri ve emisyon (baca gazları, otomobil eksoz gazları, atık sular) kontrolünde.

2-Zararlı gazların veya kimyasalların bulunduğu fabrikalarda veya işyerlerinde çalışma alanları güvenliğinde ve çalışanların sağlığının korunmasında.

3-Maden, laboratuvar, ev, hastane vb. yerlerde patlayıcı ve yanıcı gazların tespit edilmesi, yangın ve güvenlik alarmı.

4-Kimyasal fabrika ve rafinerilerde işlem kontrolünde.

5-Atık gazların ve gaz kaçağının kontrolünde.

6-Askeri amaçla kimyasal ve zararlı gazlardan korunmak amacıyla.

7-Kimyasal ve biyokimyasal analizlerde.

8-Tıbbi uygulamalarda (klinik teşhis ve anestezi).

## **6.6 İnce Filmlerin Gaz Sensörü Uygulamalarında Kullanılması**

Gaz sensörlerinde son yıllardaki araştırmalar daha hassas, uzun ömürlü, boyutları nano boyutlara doğru giden ve maliyetleri düşük sensörlere doğru yönelmiştir. Artık teknolojik gelişmeler mikron boyutlarından nano boyutlara doğru gitmekte ve gaz sensörleri araştırmalarında da bu yönde çalışmalar hızlanmaktadır. Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği kullanılarak üretilen ince filmler gaz sensör çalışmalarında duyarlı ince tabaka olarak kullanılabilir [44,45,80,81]. Organik maddelerin kolay sentezlenmesi, moleküler yapı üzerinde istenilen grupların bağlanması veya çıkarılması, kolay işlenebilmeleri ve düşük maliyetlerinden dolayı hem organik malzemeler, hem de bu malzemeler ile üretilen ince filmler birçok çalışmada kullanılmaktadır. Bu sebeplerden dolayı organik maddelerden yapılan filmler gaz ölçüm cihazlarında gaza duyarlı madde olarak kullanılmaktadır ve

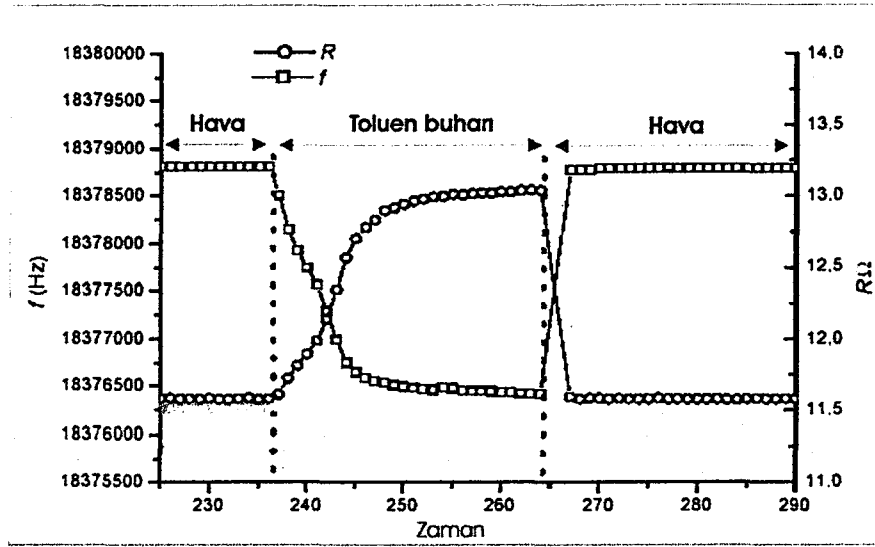
organik maddelerin kullanıldığı çalışmaların çoğunda, organik madde ile gaz molekülleri arasındaki etkileşme incelenmektedir. Bu etkileşmeler sonucu elektriksel özelliklerin (iletkenlik, direnç, vb.), optik özelliklerin veya kütlenin değişimi ölçülür. Kuartz Kristal Mikrobals (QCM), UV-Görüntür spektroskopisi ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) gibi teknikler bu özelliklerin ölçülmesinde kullanılmaktadır.

### 6.6.1 Kuartz Kristal Mikrobals Sisteminin Gaz Sensörü Uygulamaları

Kuartz kristal mikrobals (QCM) sistemi, birçok sensör uygulamasında kütle duyarlılığı nedeniyle kullanılmaktadır. QCM sistemi ile ince filmleri kullanarak zararlı gazlar da tespit edilebilmektedir. Böyle bir uygulamada QCM kristali duyarlı bir ince film tabakası ile kaplanır. Bu filmler, casting (fırlatma), spin kaplama, kimyasal veya fiziksel buharlaştırma, ve LB tekniği gibi birçok farklı metot ile kaplanabilir [43].

Tespit edilmesi istenen gaz moleküllerinin bu ince film tabakası tarafından soğurulması sonucu kristalin kütlesi artmaktadır. Hassas kütle duyarlılığına sahip QCM sistemi, bu çok küçük değişiklikten bile etkilenir. Frekansta meydana gelen değişimin ölçülmesi ile ortamdaki zararlı gaz tespit edilir. Son yıllarda gaz sensörleri ile ilgili çalışmaların birçoğunda bu yöntem kullanılmıştır [39,43,44,82].

Ayrıca QCM sisteminde frekansın yanında direnç de ölçülebilmektedir. Kristal yüzeyindeki ince filmin gaz molekülleri ile etkileşmesi sonucu sistemin direncinde de değişiklik meydana gelir. Hem frekanstaki, hem de dirençteki kaymanın ölçülmesi ile ortamdaki gaz tespit edilebilir [39].

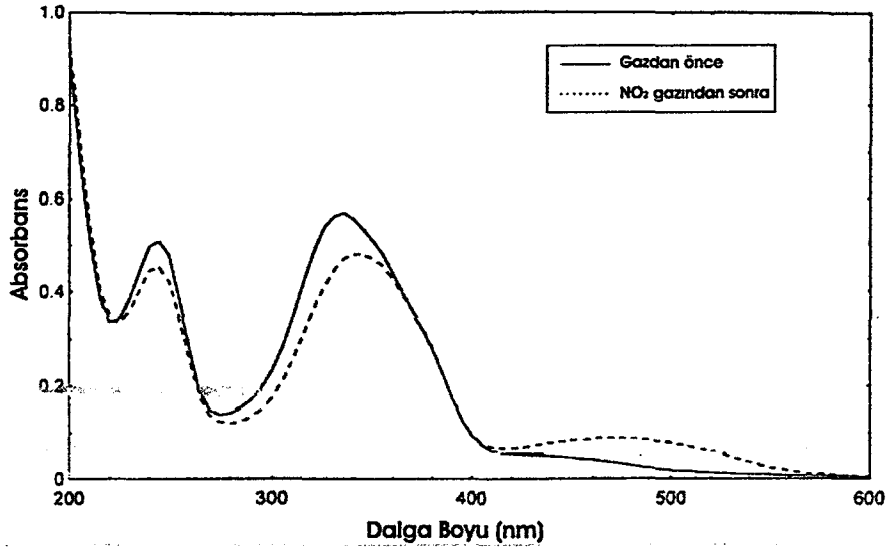


Şekil 6.6.1.1: Toluen buharına karşı zamana bağlı frekans ve dirençteki değişim [39]

Şekil 6.6.1.1'de ortama verilen gaz ile frekans ve dirençte meydana gelen değişime örnek verilmektedir.

### 6.6.2 UV-Görünür Spektroskopisinin Gaz Sensörü Uygulamaları

Gaz sensörü uygulamalarında organik maddeler kullanılarak, LB film tekniği ile üretilen ince filmlerin optik özellikleri de incelenebilmektedir. Optik özelliklerin incelenmesinde genellikle UV-görünür spektroskopisi kullanılır [14,62]. Şekil 6.6.2.1'de UV-görünür spektroskopisi ile alınan bir örnek ölçüm verilmiştir. Hava ve gaz ortamındaki UV-görünür spektrumlarının karşılaştırılması bu tekniğin temel prensibidir. İnce filmin hava ortamında bir spektrumu alındıktan sonra ortama tespit edilmesi istenilen gaz gönderilir ve tekrar bir spektrum daha alınır. Eğer ince film tabakası ile gaz molekülleri arasında optik özellikleri değiştirecek etkileşme oluyorsa Şekil 6.6.2.1'de görüldüğü gibi ikinci spektrumda kayma veya absorbansta azalma gibi değişiklikler gözlenebilir. Dolayısıyla bu film maddesi, bu gaza duyarlıdır denilebilir [3].



Şekil 6.6.2.1:  $NO_2$  gazının UV-görünür spektrumunda meydana getirdiği kayma [3]

## 6.7 Langmuir-Blodgett İnce Filmlerinin Gaz Sensörü Uygulamalarındaki Avantajları

Langmuir-Blodgett ince film tekniği organik maddelerden oda sıcaklığında ve basıncında çok ince filmler yapılmasına olanak sağlar. Her bir tabakanın kaplanması dikkatli bir şekilde kontrol edilebilmektedir. LB film tekniği ile üretilen ince filmlerin kalınlıkları birkaç nanometreden 2000 nanometreye kadar değişebilmektedir. LB film tekniği, gaz sensörü uygulamalarında hızlı ve yüksek duyarlılıkta sensörler sunmaktadır [72]. Düzenli ve çok ince LB filmleri, gaz sensörlerinde algılayıcı bölge olarak kullanıldıklarında, gaz molekülleri ile hızlı bir şekilde etkileşebilmektedir. LB film tekniğinin bu özelliklerinin yanında gaz sensörü uygulamalarında sıkça kullanılmasının nedenleri şöyle verilebilir:

1-Gaz absorpsiyonu duyarlı bölgenin yüzeyi ile ilgili olduğundan LB filmlerinin çok ince yapısı sensörün hızını olumlu yönde etkilemektedir.

2-LB film tekniğinde moleküler yönelimler kontrol edilebilmektedir. Bu sayede gaza duyarlı gruplar yüzeye yakın yerlere konulabilir.



3-Yüksek enerjili işlemlerde (püskürtme veya buharlaştırma gibi) film üretimi yüzey hatalarına sebep olabilir. LB film tekniğinin oda sıcaklığında yapılması, üretilen filmlerin yüksek düzenlilikte olmasını sağlar ve buda gaza daha duyarlı filmler anlamına gelir.

4-Bu teknik daha iyi tepki ve geri dönüşümlülük için film içinde diğer moleküllerin birleşmesine olanak sağlar.

5-Film üretimi esnasındaki yüksek düzeydeki kontrol sayesinde, güvenilir aygıtlar için aynı özelliklerde filmler tekrar üretilebilmektedir.

6-LB ince filmlerinin çok ince ve boyutlarının küçük olması, taşınabilir gaz ölçüm cihazları için oldukça önemli bir avantajdır.



## 7.DENEYSEL BÖLÜM

### 7.1 Giriş

Deneysel kısımda, kullanılan iki organik ince film maddesinin incelenen özellikleri ayrı bölümler halinde verilecektir. Bu maddelerin su yüzeyi üzerindeki davranışlarının (Langmuir özellikleri) belirlendiği izoterm grafikleri yorumlanacaktır. Uygun koşullar altında bu maddelerin cam ve kuartz kristal yüzeyler üzerine transfer işlemleri incelenecektir. Üretilen LB ince filmlerinin atomik kuvvet mikroskobu (AFM), UV-görünür spektroskopisi ve kuartz kristal mikrobals (QCM) sistemi kullanılarak düzenli yapı oluşturup oluşturmadıkları tartışılacaktır. Son kısımda, kuartz kristal yüzey üzerine üretilen LB ince filmlerin organik buharlara olan tepkisi incelenerek, bu maddeler kullanılarak üretilen LB ince filmlerin çeşitli organik buharlara duyarlı tabaka olarak kullanılıp kullanılmayacağı tartışılacaktır.

### 7.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Maddeleri

Langmuir-Blodgett ince film tekniğinde kullanılacak maddelerin, belli özelliklere sahip olması gerektiği daha önce belirtilmişti. Bu çalışmada kullanılacak organik maddeler, Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü'nde sentezlenmiş, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (HN29) ve N-Dodesilftalimit (HN0) maddeleridir. Bu iki maddenin uygun çözücülerini ile hazırlanan çözeltiler kullanılarak LB ince filmleri üretilmiş, yapı ve gaz karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Çözelti hazırlama işleminde 10 ml'lik balon jöjeler, kloroform ile üçer kez temizlenmiş ve tamamen kurutulmuştur. Uygun çözücü ve konsantrasyonda çözeltiler hazırlandıktan sonra karıştırıcı içerisinde on dakika süre ile karıştırılmıştır. Maddelerin tamamen çözünmesiyle çözelti hazırlama işlemi tamamlanmıştır.

### 7.3 İzoterm Grafiğinin Elde Edilmesi

İzoterm grafiklerinin elde edilmesinde, çift vagonlu Langmuir-Blodgett ince film teknesi kullanılmıştır. Tekne saf su ile tamamen yıkandıktan sonra, kloroform ile temizlenmiştir. Saf su ile durulama işlemi bittikten sonra, tekne tamamen saf su ile doldurulmuştur. Alınacak ölçümlerin doğruluğu için su yüzeyinin temiz olması gerekmektedir. Bu sebeple A ve B olarak isimlendirilen vagonların su yüzeyleri iyice temizlenmiş ve temizlik bilgisayar yardımıyla kontrol edilmiştir. Hazırlanan çözelti tekrar karıştırıcı içerisinde on dakika süre ile karıştırılarak homojenliği sağlanmıştır. Her iki vagonunda bariyerleri maksimum yüzey alanını sağlayacak şekilde açılmıştır. Bu işlemlerden sonra sadece çözelti su yüzeyi üzerine yayılarak bilgisayar yardımıyla izoterm grafiği elde edilmiştir.

### 7.4 Langmuir-Blodgett İnce Film Üretimi

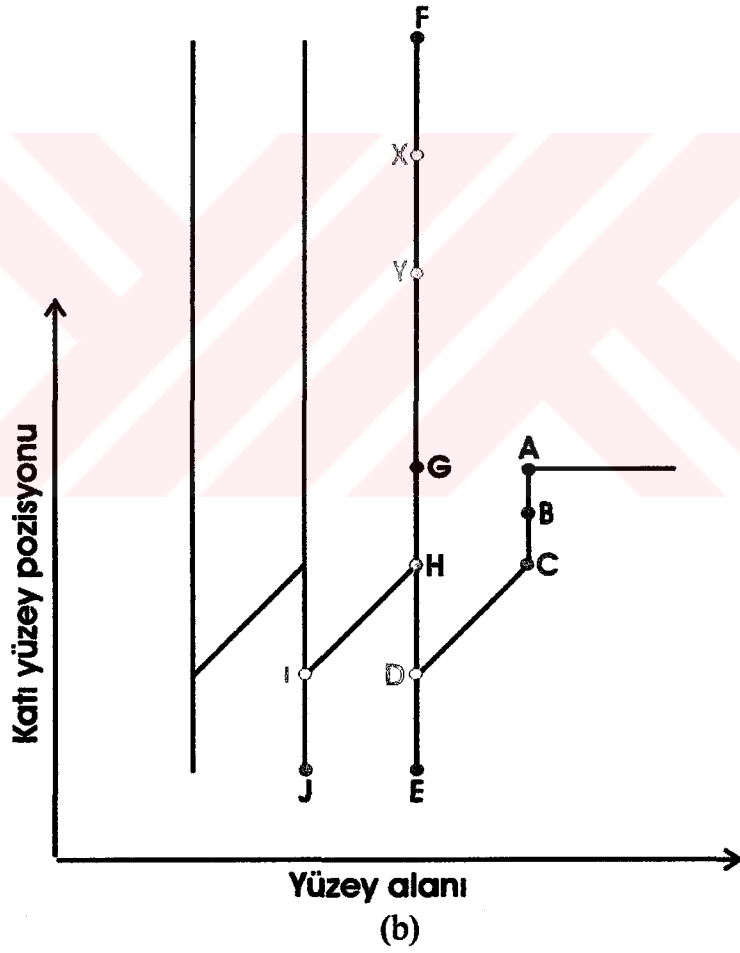
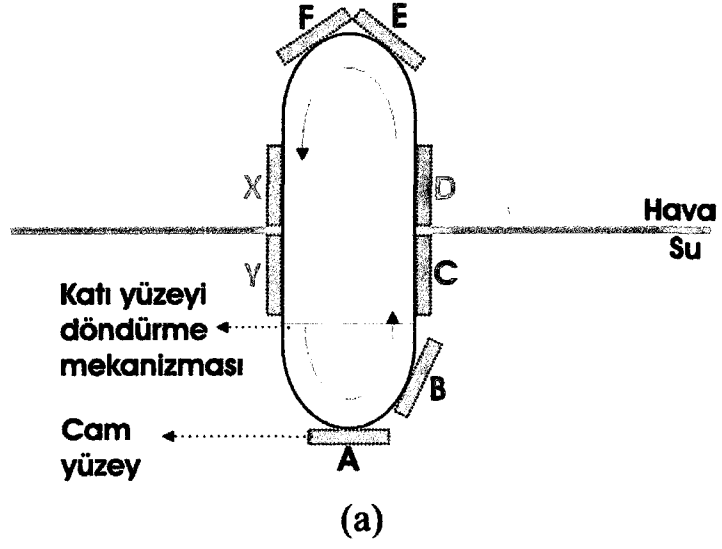
Bu bölümde 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (HN29) ve N-Dodesilftalimit (HN0) maddeleri kullanılarak çok katlı LB ince filmleri üretilmiştir. Üretilen filmler için cam ve kuartz kristal olmak üzere iki farklı katı yüzey kullanılmıştır. Katı yüzeyler transfer işleminden önce, en az üç kez kloroform ile yıkanmış ve en az üç kez saf su ile durulanmış ve kurutulmuştur. LB ince film üretimi moleküllerin en düzenli durumu olan katı faz aralığında, belirlenen sabit yüzey basınç değerinde gerçekleştirilmiştir.

#### 7.4.1 Cam Yüzey Üzerine Transfer İşlemi

1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (HN29) ve N-Dodesilftalimit (HN0) maddeleri kullanılarak farklı tabakalarda LB ince filmleri cam yüzey üzerine üretilmiştir. Üretilen farklı tabakalardaki ince filmler, UV-görünür spektroskopisi ve AFM ölçümlerinde kullanılmıştır. Cam yüzey üzerine üretilen LB ince filmleri Z-tipi filmlerdir. Kullanılan cam yüzeyler 76 x 26 x 1 mm boyutlarındadır.

Şekil 7.4.1.1 a'da çift vagonlu LB film teknesinde bulunan katı yüzey tutucusu gösterilmektedir. Cam yüzey  $360^\circ$  dönebilen bu sisteme yerleştirilir. Su-ince tabaka-hava ara yüzeyinde hareket ettirilerek transfer işlemi gerçekleştirilir. Şekil 7.4.1.1 b'de ise katı yüzeyin hareketine bağlı olarak yüzey alanındaki değişim gösterilmektedir. Bu grafik transfer grafiği olarak adlandırılır ve transfer işlemi ile eşzamanlı olarak elde edilir.

Cam yüzey LB film teknesindeki yerine yerleştirildikten sonra, su yüzeyi iyice temizlenmiş ve bilgisayardan kontrol edilmiştir. Bu aşamadan sonra bariyerler maksimum yüzey alanını sağlayacak şekilde açılır ve hazırlanan çözelti mikrolitrelik şırınga yardımıyla su yüzeyine yayılır. Çözücünün buharlaşması için ~15-20 dakika beklenmiştir. Çözücünün tamamen buharlaşmasının ardından transfer işlemine geçilmiştir. Çözücü buharlaştıktan sonra moleküller su yüzeyi üzerinde dağınık halde bulunmaktadır. Su yüzeyinde tek tabaka oluşturmak amacıyla bariyerler molekülün Langmuir özelliklerinden belirlenen sabit yüzey basınç değerine kadar yavaş yavaş kapatılır. Şekil 7.4.1.1 b'de sağ taraftan başlayan grafik, A noktasına kadar gelir ve bu noktada istenilen yüzey basınç değerine ulaşılmıştır. Molekül için belirlenen sabit basınç değerine ulaşıldığında bariyerler sıkıştırma işlemi otomatik olarak durdururlar. A noktasına kadar cam yüzey hareketsiz ve suyun altında bulunmaktadır. Bu noktadan sonra transfer işlemi başlatılır.



Şekil 7.4.1.1: Çift vagonlu teknede a) katı yüzeyin pozisyonuna bağlı yüzey alanındaki değişim b) transfer grafiği

Cam yüzey saat yönünün tersine dönerek, A noktasından B noktasına sabit hızla getirilir ve suyun yüzeyine yaklaşmaya başlayınca hızı azaltılır. B ve C noktaları arasında daha düşük bir hızla ilerler. Cam yüzey A ve C pozisyonları arasında iken herhangi bir molekül transferi olmadığı için yüzey alanı sabittir. C noktasında cam yüzey ince tabakaya temas eder ve hızını daha da azaltır. İlk ince tabakanın transferi bu noktada başlamıştır. Bu noktadan sonra eğer moleküller düzenli bir şekilde su yüzeyinden katı yüzey üzerine transfer oluyorsa yüzey basıncı da düzenli olarak azalacaktır. Sistem yüzey basıncını belirlenen sabit katı faz değerinde tutmak için, çok yavaş bir şekilde bariyeri kapatmaya başlar. Cam yüzey üzerine molekül transferi devam ettiği sürece, bariyer kapanacaktır. Böylece transfer işlemi bariyer kapandıkça yüzey alanında meydana gelen azalmadan takip edilebilir. Cam yüzey D pozisyonuna geldiğinde sudan tamamen çıkmış, ince tabaka transferi bitmiştir. Şekil 7.4.1.1 b'de C ve D pozisyonları arasında yüzey alanında düzenli bir azalmanın gözlenmesi, bir ince tabakanın katı yüzeye transfer olduğunu ve tek tabaka LB filmi üretiminin gerçekleştirildiğini gösterir. Alandaki bu azalmanın lineer olması, ince tabakanın düzenli olduğunun göstergesidir. D noktasında transfer işlemi durduğu için, yüzey alanındaki azalma da duracaktır. E noktasına kadar sabit hızla gelen cam yüzey artık en üst konumdadır. Yarım dairelik dönüşünü tamamladığından bu noktadan sonra F noktasına ilerleyerek teknenin diğer vagonunun sınırına girer. 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-tipi ve Z-tipi LB filmi için tek vagonlu LB ince film teknesi kullanılabileceği gibi çift vagonlu teknenin sadece bir vagonuna molekül konulmasıyla da bu tip filmler üretilebilir. Bu sebeple cam yüzeyin A vagonundaki hareketleri ve buna bağlı olarak yüzey alanındaki değişim, Şekil 7.4.1.1 b'ye benzeyen farklı bir grafikte elde edilir. Cam yüzeyin A vagonundaki hareketi Şekil 7.4.1.1 b'de, F noktasından sonraki X ve Y noktalarına karşılık gelir. Bu noktalar arasında transfer işlemi varsa grafiği A vagonunun transfer grafiği olarak elde edilir. Şekil 7.4.1.1 b'deki B vagonu transfer grafiğinde, sadece B vagonunun transfer işlemi görüntülenmektedir.

Şekil 7.4.1.1 b'deki G noktası cam yüzeyin Şekil 7.4.1.1 a'daki A pozisyonuna karşılık gelir. Cam yüzey tekrar suyun en altındaki pozisyonundadır ve B vagonu sınırları içerisinde. G ve H noktaları arasında su yüzeyine doğru hareket eden cam yüzey, H pozisyonunda ikinci kez teknenin B vagonunda bulunan ince tabaka ile karşılaşır. Bu noktada transfer işlemi tekrar başlar ve azalan yüzey basıncını sabit değere ulaştırmak isteyen bariyer yavaş yavaş kapanır. İkinci (veya üçüncü) tabaka transferinin gerçekleştiği, H ve I noktaları arasındaki yüzey alanındaki azalmadan gözlenmektedir. I noktasında cam yüzey ince tabakayı terk ederek bu tabakanın transferi sona ermektedir. Transfer edilen ilk tabaka ile ikinci tabaka bu grafik yardımıyla karşılaştırılabilir. Grafikte gözlenen su yüzeyindeki azalma miktarı, transfer edilen madde miktarı ile doğru orantılıdır. Eğer her iki tabakanın transfer esnasında yüzey alanında eşit miktarda azalma meydana geliyorsa bu, tabakaların özdeş ve düzenli olduğunu göstermektedir. Cam yüzeyin bu şekilde 360° döndürülmesi ve yukarıda açıklanan işlemlerin tekrar edilmesiyle istenilen tipte ve tabaka sayısında LB ince filmi üretilebilir.

#### 7.4.2 Kuartz Kristal Üzerine Transfer İşlemi

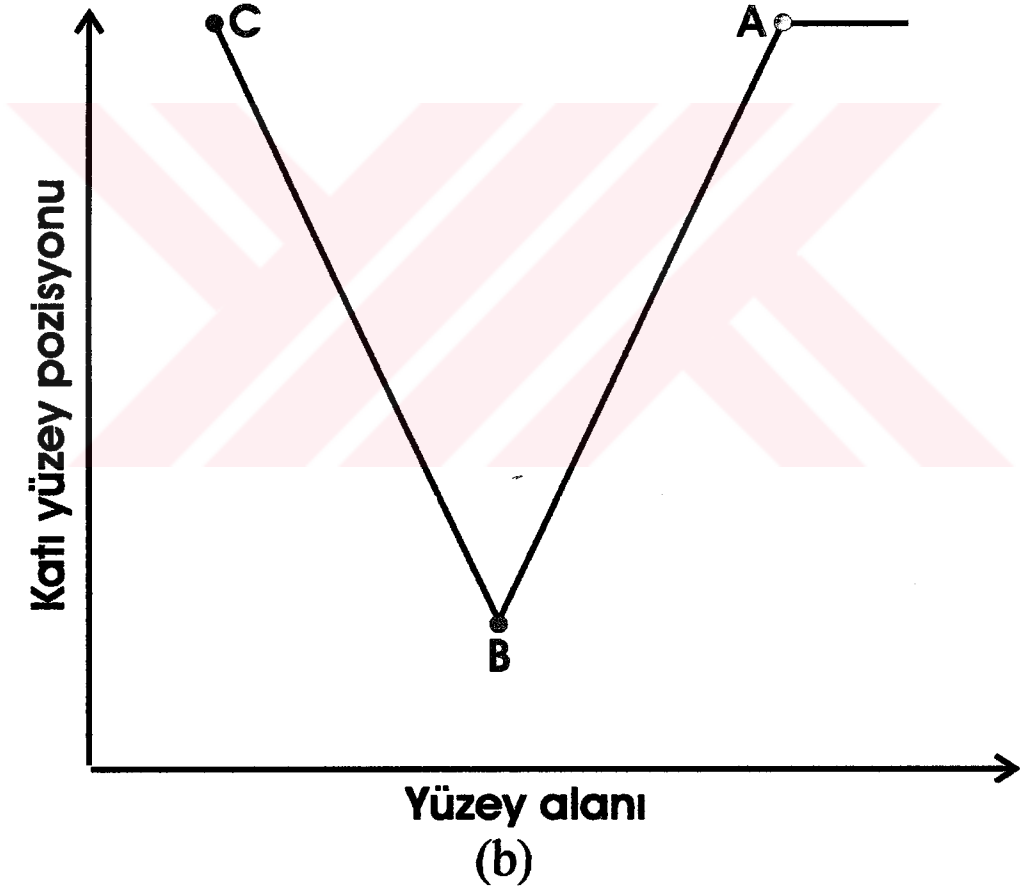
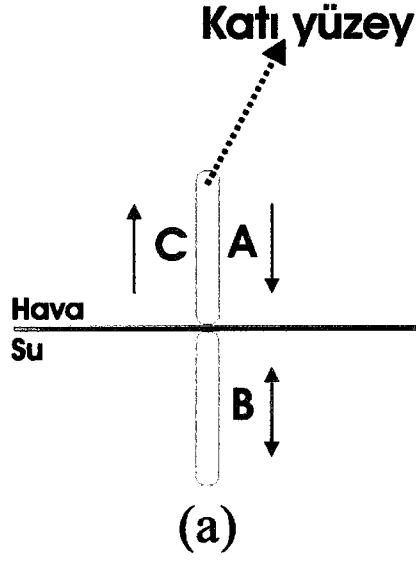
Şekil 3.5.1'de gösterilen kuartz kristal yüzey üzerine LB film transfer işlemi, Nima 622 LB ince film teknesinin tek vagonlu modu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistem ile üretilen filmler Y-tipi LB filmleridir. 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (HN29) maddesi kullanılarak 35 tabaka LB filmi üretilmiş ve her iki tabaka transferi sonrası kuartzın frekansı ölçülmüştür. N-Dodesilftalimit (HN0) maddesiyle 23 tabaka üretilen LB filmi frekans değişimi kontrolü için kullanılmıştır. Organik buhar ölçümlerinde kullanılacak LB filmleri 3 tabaka 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (HN29) ve 9 tabaka N-Dodesilftalimit (HN0) olarak ayrı üretilmiştir.

Tek vagonlu LB ince film teknesinde, katı yüzey aynı doğrultu üzerinde su yüzeyine dik olarak hareket etmektedir. Şekil 7.4.2.1 a'da gösterilen bu sistemde, bir kısıka tutturulan kuartz kristalin suya giriş ve çıkışı esnasında transfer işlemi verilmiştir. Şekil 7.4.2.1 b'de ise katı yüzey pozisyonuna bağlı yüzey alanını veren

transfer grafiği gösterilmektedir. Burada 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, yukarı doğru hareket etmeye başlar. İkinci tabakanın transferi B noktasında başlayıp, kuartz kristal suyun yüzeyine, C noktasına çıkana kadar devam eder. Bu işlemlerin tekrarlanması sonucu farklı tabaka sayılarına sahip LB filmleri üretilir. Yüzey alanında meydana gelen azalmaların düzenli ve simetrik oluşu, düzenli ve birbirleriyle özdeş tabakalar transfer edildiğini göstermektedir.







Şekil 7.4.2.1: Tek vagonlu LB film teknesinde a) katı yüzeyin pozisyonuna bağlı yüzey alanındaki değişim b) transfer grafiği

## 7.5 Üretilen Langmuir-Blodgett Filmlerin Karakterizasyonunun Gerçekleştirilmesi

LB film tekniğinde film üretimi ile eşzamanlı olarak elde edilen transfer grafiği, cam ve kuartz yüzeyler üzerine üretilen filmlerin kontrolü için kullanılan ilk sonuçtur. Daha sonra bu filmler QCM sistemi, UV-görünür spektroskopisi ve AFM fotoğrafları ile de incelenmiştir.

Bölüm 3’de QCM tekniğinin çalışma prensibi verilmiştir. Bu tekniğin çok küçük kütle değişimlerine duyarlı olması, onun çok katlı LB ince filmlerinin üretilebilirlik kontrolünde kullanılmasına olanak sağlar. Kuartz kristalin üzerine LB filmi kaplanmasıyla değişen kütle sonucunda, rezonans frekansında da değişiklik meydana gelir. Tabaka sayısına bağlı frekans değişimi belirlenerek çok katlı LB filminin üretilebilirlik kontrolü yapılabilir. Bu sistemle 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (HN29) ve N-Dodesilftalimit (HN0) maddeleri ile kuartz kristal üzerine üretilen çok katlı LB filmlerinin üretilebilirliği incelenmiştir.

Çok katlı LB film üretimi UV-görünür spektroskopisi kullanılarak da takip edilmiştir. Ancak N-Dodesilftalimit (HN0) maddesinin ultraviyole ve görünür bölgede spektrumu gözlenememiştir. Bu sebeple UV-görünür spektroskopisi sadece 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (HN29) maddesi ile üretilen LB ince filmlerin üretilebilirlik kontrolünde kullanılmıştır.

Kullanılan her iki madde ile cam yüzey üzerine üretilen LB filmlerinin atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak film yüzeylerine ait topografik görüntüleri elde edilmiş ve sonuçlar incelenmiştir.

## 7.6 Üretilen Langmuir-Blodgett Filmlerin Zararlı Organik Buharlarla Etkileşmesi

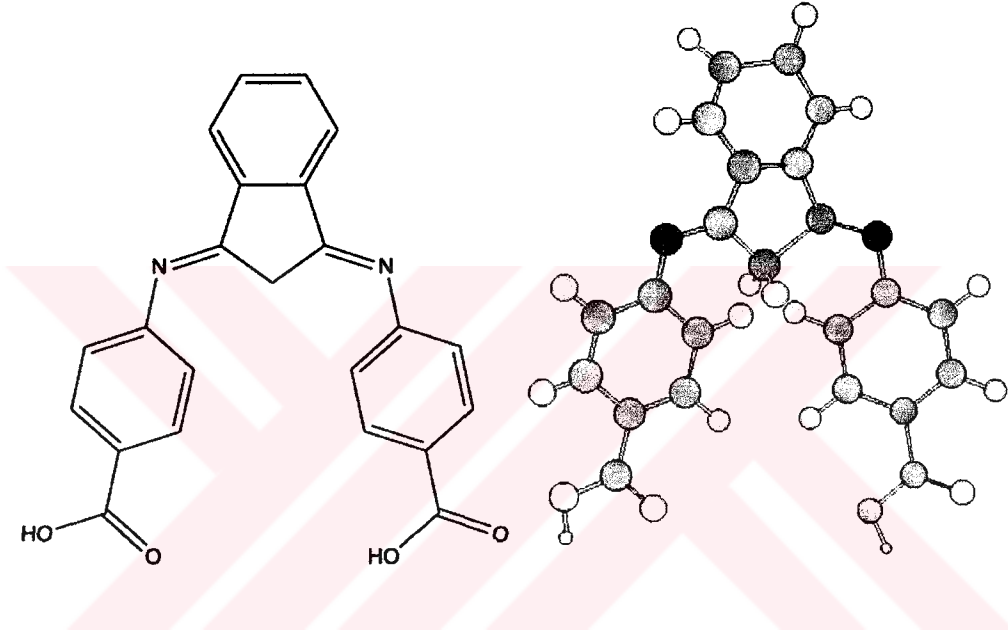
Hava ve gaz ortamında alınan ölçümlerin karşılaştırılması ile LB filmlerinin organik buhara karşı olan duyarlılığı hakkında bilgi edinilmiştir. 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (HN29) ve N-Dodesilftalimit (HN0) maddeleri ile kuartz kristal üzerine kaplanan LB ince filmleri, benzen, izopropil alkol, etil alkol ve toluen gibi organik buharlara maruz bırakılarak QCM sistemi ile tepkileri ölçülmüştür. Bu organik buharlar çok çabuk buharlaşabilmekte ve insan sağlığı için oldukça zararlıdır. LB filmlerinin organik buharlarla olan etkileşmelerinin incelenmesinde QCM sisteminin kütle duyarlılığından yararlanılmıştır. Ortamda zararlı organik buhar varken ve yokken kuartz kristalin rezonans frekansı ölçülmüştür.

LB ince filmi ile kaplanmış kuartz kristalin bulunduğu ortama 2 dakika aralıklarla hava ve organik buhar verilmiştir. LB ince filminin organik buharla etkileşmesi, kuartz kristalin rezonans frekansında değişiklik meydana getirir. Bu etkileşme ince film tarafından gaz moleküllerinin tutulması şeklindedir. Bu olaya gazın ince film tarafından absorpsiyonu da denilmektedir. Gazın absorpsiyonu ile artan kütle, kuartzın rezonans frekansının değişmesine neden olur. Tutulan gaz moleküllerin bir kısmı ince filmin yüzeyi ile etkileştiği gibi, bir kısmının da LB filmi oluşturulan ince tabakaların aralarına girdiği düşünülmektedir [43]. Organik buharın moleküler yapısı ve büyüklüğü ince film tabakaları arasına girmesini etkileyen özellikleridir. Bu sebeple üretilen LB filmleri bazı organik buharlara karşı daha hassas olabilir. Böyle bir LB filmi, seçiciliği dolayısıyla gaz sensörleri uygulamalarında kullanılabilir.

Organik buhar etkileşmelerinin incelendiği bölümde, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (HN29) ve N-Dodesilftalimit (HN0) maddeleri ile üretilmiş LB ince filmlerinin çeşitli organik buharlara karşı duyarlılıkları incelenmiştir. Farklı buharlara verilen tepkiler karşılaştırılarak filmin seçiciliği belirlenmiştir. Bu buharlarla olan etkileşmelerden, üretilen filmlerin algılayıcı tabaka olarak kullanılıp kullanılamayacağı hakkında bilgi edinilmiştir.

## 7.7 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan

Kimyasal formülü Şekil 7.7.1'de gösterilen 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesine HN29 kodu verilmiştir ve bu madde ile ilgili bilgiler Tablo 7.7.1'de gösterilmiştir. Bu madde ilk defa sentezlenmiş bir madde olup, hidrofilik -COOH kafa kısmı ve hidrofobik - $C_{21}H_{14}N_2$  kuyruk kısmından oluşmaktadır.



Şekil 7.7.1: 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesi kimyasal formülü

Tablo 7.7.1: 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesi özellikleri

| Maddenin adı                                 | Verilen kod | Molekül ağırlığı<br>( $\text{kgmol}^{-1}$ ) | Kimyasal formülü     |
|--|-------------|---|----------------------|
| 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan | HN29        | 384   | $C_{23}H_{16}N_2O_4$ |

HN29 maddesine benzer bazı indandion maddeleri ile literatürde elektrik özellikleri, ikinci harmonik ve optik uygulamalarda çalışılmıştır [77]. Ancak bu tip maddeler ile üretilen ince filmlerin gaz sensörü uygulamaları ile ilgili literatürde fazla bir bilgi bulunmamaktadır.

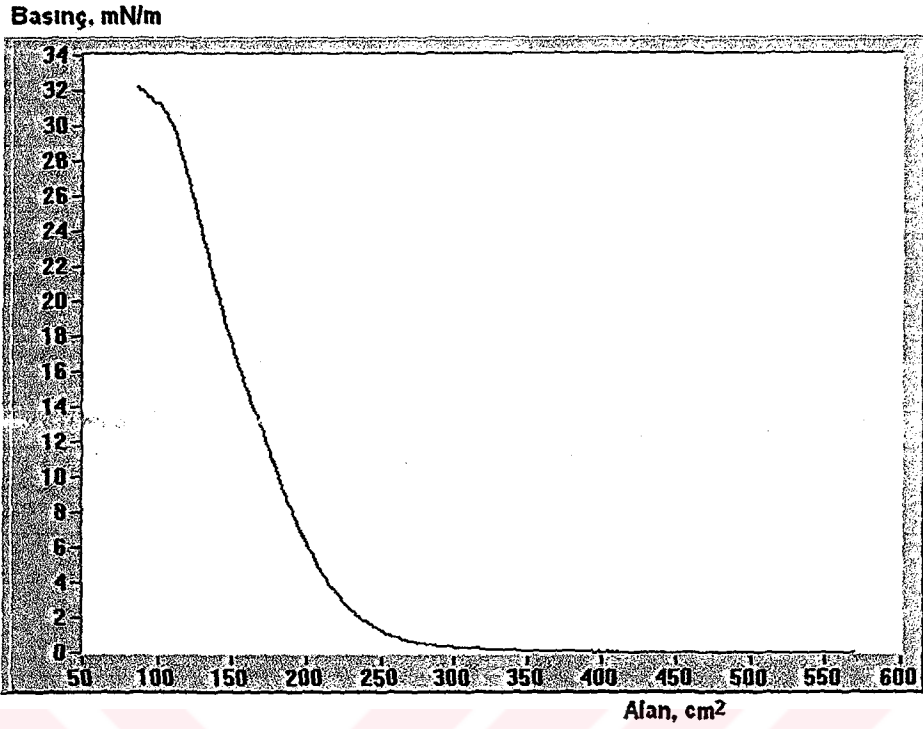
HN29 maddesi kullanılarak hazırlanan çözeltiye ait bilgiler Tablo 7.7.2'de verilmiştir.

Tablo 7.7.2: 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesine ait çözelti bilgileri

| Kullanılan maddenin kodu | Kullanılan çözücüler ve oranları    | Madde miktarı (mg) | Çözelti miktarı (ml) | Konsantrasyon oranı ( $mgml^{-1}$ ) |
|--------------------------|-------------------------------------|--------------------|----------------------|-------------------------------------|
| HN29                     | Kloroform % 90<br>+<br>Metanol % 10 | ~5                 | ~10                  | ~0,5                                |

#### 7.7.1 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan İzoterm Grafiği

Mikrolitrelik şırınga kullanılarak 500  $\mu$ l çözelti, su yüzeyi üzerine yavaşça yayılmıştır. Kloroform ve metanolden oluşan çözücünün buharlaşması için ~15-20 dakika beklendikten sonra HN29 molekülleri hareketli bariyer yavaş yavaş kapatılarak, sıkıştırılmış ve bu maddeye ait izoterm grafiği elde edilmiştir. Aynı işlemler birkaç kez tekrarlanarak izoterm grafiği alınmış ve sonuçlar HN29 maddesinin su yüzeyindeki davranışının aynı olduğunu göstermiştir. Bu işlemler esnasında su sıcaklığı bir soğutma sistemi yardımıyla oda sıcaklığında tutulmuştur. HN29 maddesine ait izoterm grafiği Şekil 7.7.1.1'de verilmiştir.



Şekil 7.7.1.1: 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesine ait izoterm grafiği

HN29 maddesinin izoterm grafiği incelendiğinde Bölüm 2'de detayları verilen ideal izoterm grafiğine benzediği görülmektedir. Maddeye ait gaz, sıvı ve katı faz geçişlerinden sonra dağılma gözlenmiştir. Tablo 7.7.1.1 bu maddeye ait Langmuir özelliklerini özetlemektedir. İzoterm grafiğinden elde edilen sonuçlar HN29 maddesinin bir LB film maddesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

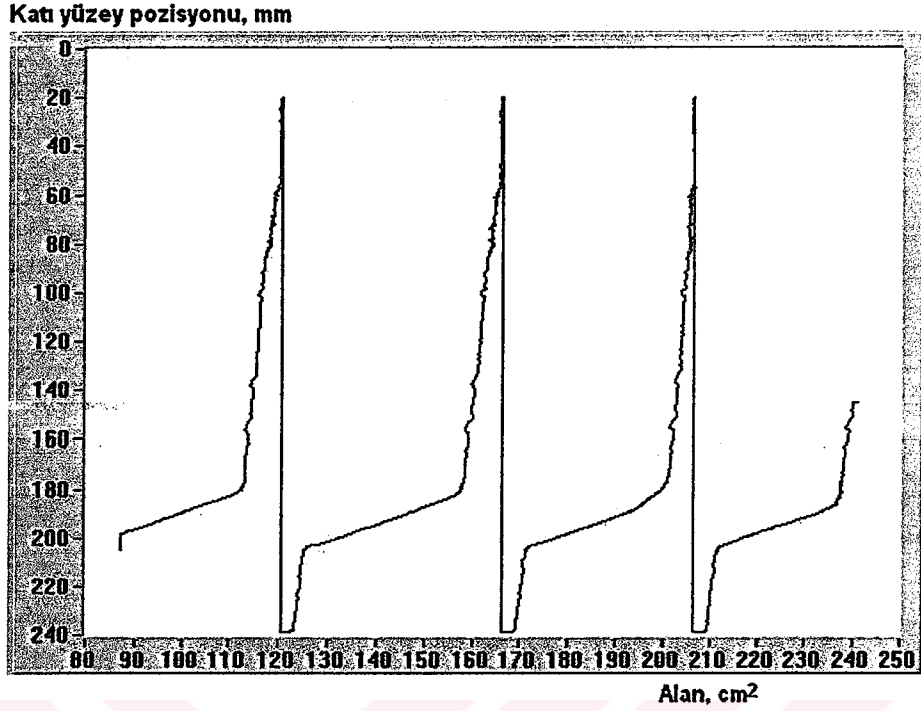
Tablo 7.7.1.1: 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesine ait Langmuir özellikleri

| HN29                            | Gaz fazı  | Sıvı faz  | Katı faz  | Dağılma |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|---------|
| Yüzey basıncı<br>( $mNm^{-1}$ ) | ~ 0-1     | ~ 1-18    | ~ 18-30   | > 30    |
| Yüzey alanı<br>( $cm^2$ )       | ~ 500-250 | ~ 250-150 | ~ 150-115 | < 115   |

HN29 maddesi için LB film üretimi  $\sim 18-30 mNm^{-1}$  yüzey basınç değerleri arasındaki katı faz aralığında gerçekleştirilebilir. Bu çalışmada HN29 maddesi kullanılarak LB filmleri,  $22,5 mNm^{-1}$  yüzey basınç değerinde üretilmiştir.

#### 7.7.2 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan Maddesinin Cam Yüzeye Transferi

Şekil 7.7.2.1 deneysel sonuçlardan elde edilen HN29 maddesinin cam yüzeye transfer grafiğini göstermektedir. Su yüzeyine serpilen 1000  $\mu l$ 'lik HN29 çözeltisi ile, dört tabaka LB filmi elde edilmiştir.



Şekil 7.7.2.1: 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesine ait cam yüzeye transfer grafiği

Transfer grafiğine bakıldığında  $\sim 240 \text{ cm}^2$ 'ye kadar bariyer belirlenen sabit yüzey basınç değerini sağlamak için sıkıştırılmıştır. Yaklaşık bu değerde cam yüzey suyun altından yüzeye doğru döndürülmeye başlamıştır.  $\sim 237 \text{ cm}^2$  yüzey alanında cam yüzey  $\sim 180 \text{ mm}$  pozisyonunda ince tabaka ile temas etmiş ve transfer işlemi başlamıştır. Cam yüzey pozisyonunun  $\sim 200 \text{ mm}$  olduğu noktaya kadar devam eden transfer işlemi  $\sim 237\text{-}211 \text{ cm}^2$ 'ler arasındaki düzenli yüzey alanı azalmasından rahatlıkla görülmektedir. Bu yüzey alanı azalması, moleküllerin katı yüzeye transferi ile su yüzeyindeki molekül sayısının azalması ve bariyerin kapanması sonucu oluşur. Grafikteki lineer azalma, birim yüzeye düşen molekül sayısının sabit olduğunu ve düzenli bir ince tabaka elde edildiğini gösterir.  $\sim 211 \text{ cm}^2$ 'de cam yüzey su yüzeyini tamamen terk etmiştir.

$\sim 210\text{-}200 \text{ cm}^2$  yüzey alan değerleri arasında cam yüzey üzerine transfer işlemi olmamasına karşın yüzey alanında azalma görülmektedir. Bu azalmanın iki



sebepten kaynaklandığı düşünölmektedir. Birincisi deneysel ortamdan kaynaklanan bir etkidir. Cam yüzeyin 360° dönmesini sağlayan mekanizmanın hareketi esnasında bu hareketi sağlayan zincirin yüzeydeki moleküllere teması sonucu moleköl sayısında azalma meydana gelmektedir. Bu sebeple bariyer kapanarak yüzey alanı azalmaktadır. Diğer bir etken ise cam yüzeyin ince tabaka ile temasının kesilmesine rağmen bariyerin belirlenen yüzey basınç değerini korumak amacıyla kapanmaya devam etmesi gösterilebilir.

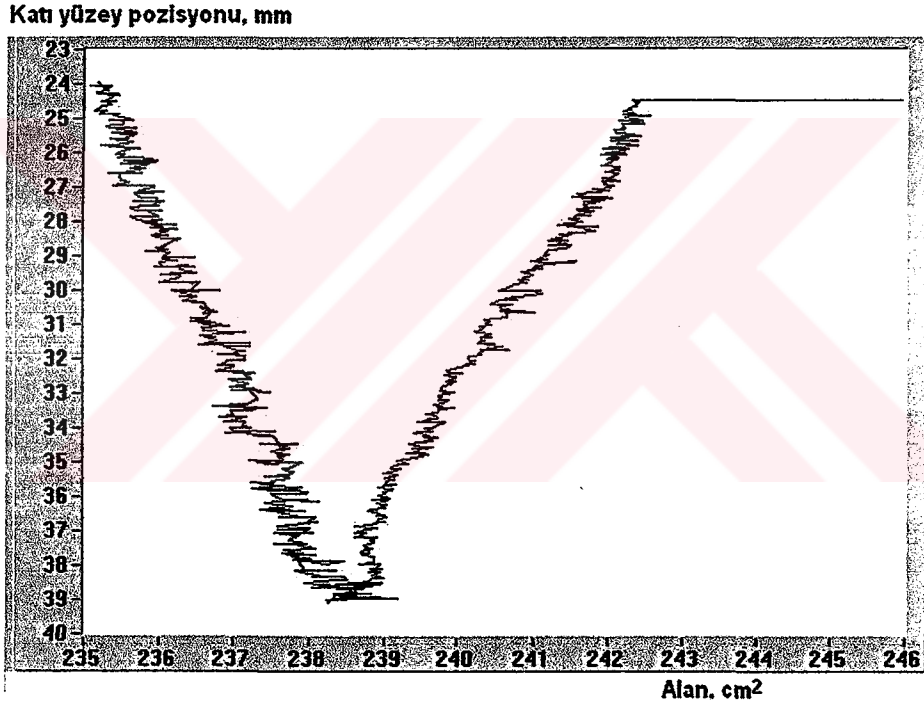
~ 200 cm<sup>2</sup> yüzey alanında cam yüzey tekrar ince tabaka ile temas durumuna gelmiştir. Bu yüzey alan değerinde başlayan transfer işlemi ~ 171 cm<sup>2</sup>'ye kadar devam etmiştir. Grafikte gözlenen bu düzgün azalma, düzenli ikinci tabakanın transferinin gerçekleştiğini göstermektedir. İlk tabakanın transferi esnasındaki yüzey alanındaki azalma ile ikinci tabaka transferinde meydana gelen azalma miktarları karşılaştırıldığında iki tabakanın yaklaşık özdeş olduğu görölmektedir. Şekil 7.7.2.1'deki grafikten gözlenen dört tabakanın transferinde de yüzey alanında meydana gelen azalma miktarları birbirine çok yakındır. Bu da her tabakada yaklaşık eşit miktarda molekölün cam yüzeyine transfer olduğunu göstermektedir.

### 7.7.3 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan Maddesinin Kuartz Kristale Transferi

HN29 maddesi ile kuartz kristal yüzey üzerine iki ince tabaka farkı (1, 3, 5, ...35) olacak şekilde LB filmi üretilmiş ve QCM sisteminde karakterizasyon amacıyla kullanılmıştır. Transfer edilen her iki tabakanın ardından kuartz kristalin frekansı ölçölmüş ve film oluşumu incelenmiştir.

HN29 maddesinin kuartz kristal yüzeye transfer grafiğı Şekil 7.7.3.1'de gösterilmektedir. Bu grafik kristalin suya bir kez giriş ve çıkışı sonucu transfer edilen iki tabakaya aittir. ~ 242 cm<sup>2</sup> yüzey alan değerine kadar sıkıştırılan moleküller, burada istenilen katı faz durumuna gelmiş ve transfer işlemi başlatılmıştır. Kuartz kristal bu noktada ~ 25 mm pozisyonundan ~ 39 mm pozisyonuna, hava-ince tabaka-su doğrultusunda hareket ederek ilk tabakanın

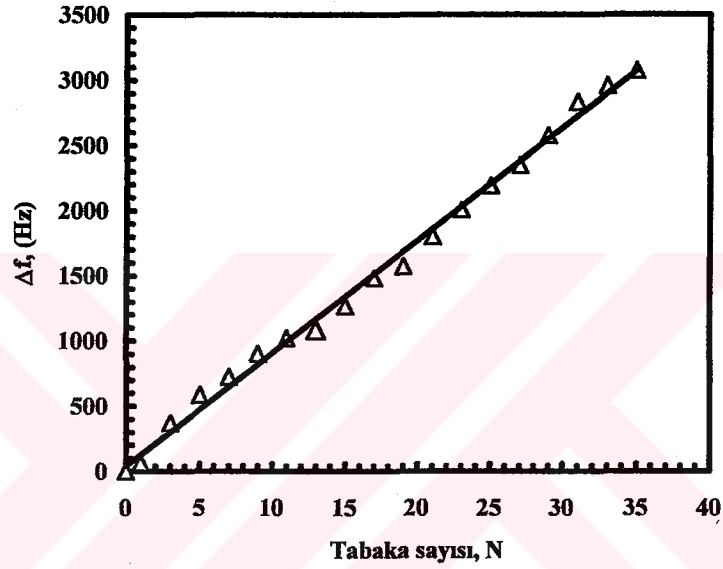
transferini gerçekleştirmiştir. İlk tabakanın transferi esnasındaki alan değişimi, ~ 242 ile ~ 238  $cm^2$  şeklindedir. Su yüzeyindeki moleküllerin kuartz yüzeye transferi sonucu, düşen yüzey basıncını bariyer kapanarak sabit katı faz değerinde tutmaktadır. Transfer işlemi eşzamanlı olarak azalan yüzey alanı ile takip edilebilmektedir. ~ 39 mm pozisyonunda duran kuartz kristal buradan, su-ince tabaka-hava doğrultusunda yukarıya doğru çıkarak ikinci tabakanın transferini gerçekleştirmiştir. Transfer edilen iki tabaka bu grafik yardımıyla karşılaştırılabilir. Şekil 7.7.3.1'deki grafiğe bakıldığında grafiğin simetrik olduğu görülmektedir. Burada transfer edilen iki tabakanın özdeş olduğu sonucu ortaya çıkar.



Şekil 7.7.3.1: 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesine ait kuartz kristal yüzeye transfer grafiği

#### 7.7.4 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan Kuartz Kristal Mikrobalsans Sonuçları

Kuartz kristal üzerine HN29 maddesi ile kaplanan 35 tabaka LB filminin kütleyle bağlı frekans değişimi incelenmiştir. Şekil 7.7.4.1 HN29 maddesi ile 9 MHz kuartz üzerine üretilen LB filmine ait kuartzın rezonans frekansının, tabaka sayısına bağlı meydana getirdiği değişimi göstermektedir.

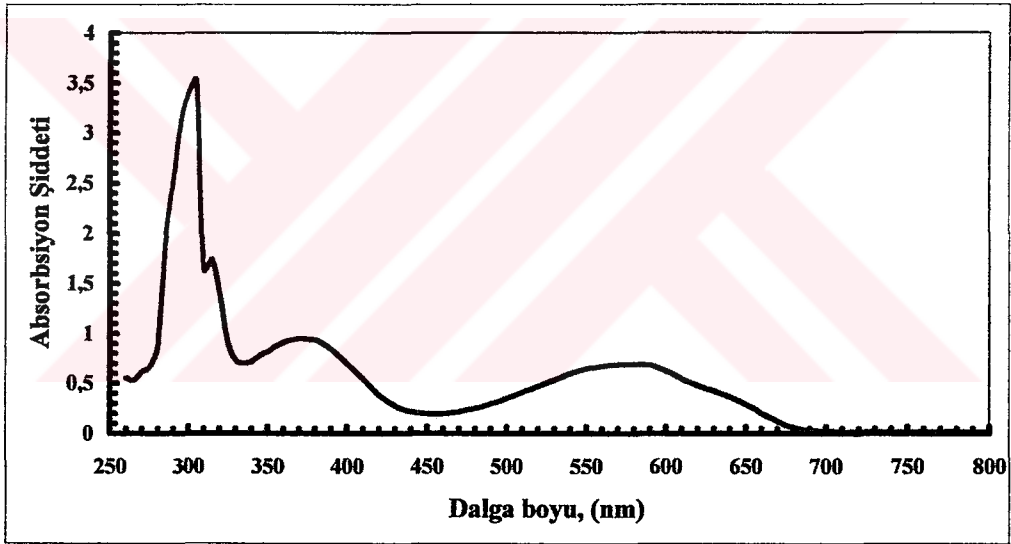


Şekil 7.7.4.1: LB filmi için tabaka sayısına bağlı frekans değişimi

Şekil 7.7.4.1'den görüldüğü gibi tabaka başına frekansta meydana gelen değişimler yaklaşık eşit ve lineer bir grafik elde edilmiştir. Grafikteki lineer ilişki her tabakanın transfer işlemi esnasında, kuartz kristal üzerine eşit miktarda kütle transfer edildiğini göstermektedir. Grafiğin eğiminden tabaka başına frekanstaki değişim hesaplanabilir. Şekil 7.7.4.1'deki grafiğin eğiminden tabaka başına yaklaşık ~ 194 Hz frekans değişimi meydana geldiği görülmektedir. Kütle değişimi Denklem 3.7.1.1 kullanılarak 224 ng olarak hesaplanmıştır.

### 7.7.5 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan UV-Görünür Spektroskopisi Sonuçları

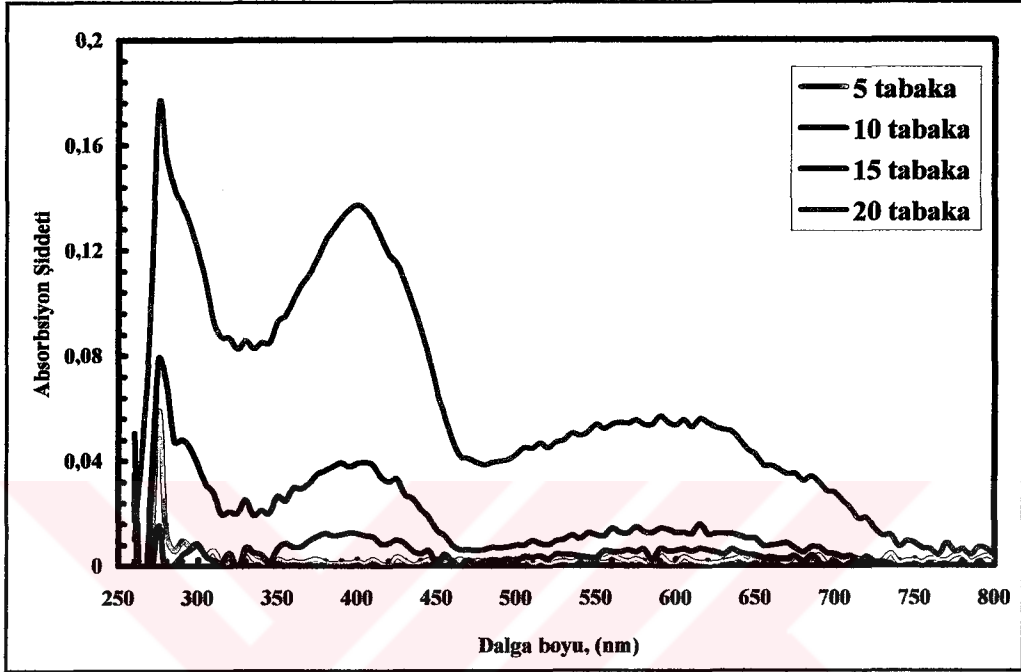
1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (HN29) maddesi ile LB ince film üretiminin homojen olarak gerçekleşip gerçekleşmediği UV-görünür spektroskopisiyle de kontrol edilmiştir. Öncelikle film üretimi için hazırlanan çözeltinin UV-görünür spektrumu alınmıştır. % 90 Kloroform ve % 10 metanol karışımı ile hazırlanan HN29 çözeltisinin UV-görünür spektrumu Şekil 7.7.5.1'de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi 314, 382 ve 590 nm'lerde absorpsiyon bantları gözlenmiştir. 314 nm'deki ilk pik aromatik  $\pi-\pi^*$  geçişinden, diğer 382 ve 590 nm'lerdeki piklerin ise C=N yapısındaki  $\pi-\pi^*$  ve  $n-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.7.5.1: 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan çözeltisine ait UV-görünür spektrumu

HN29 maddesi ile cam üzerine hazırlanan 5, 10, 15 ve 20 tabaka LB ince filmlerin dalga boyuna bağlı absorpsiyon şiddetleri ölçülmüştür. Eğer LB ince filmi üretilmiş ise, aynı dalga boylarında piklerin gözlenmesi beklenmektedir. Ancak çözelti ile karşılaştırıldığında ince filmlerdeki madde miktarının az olmasından

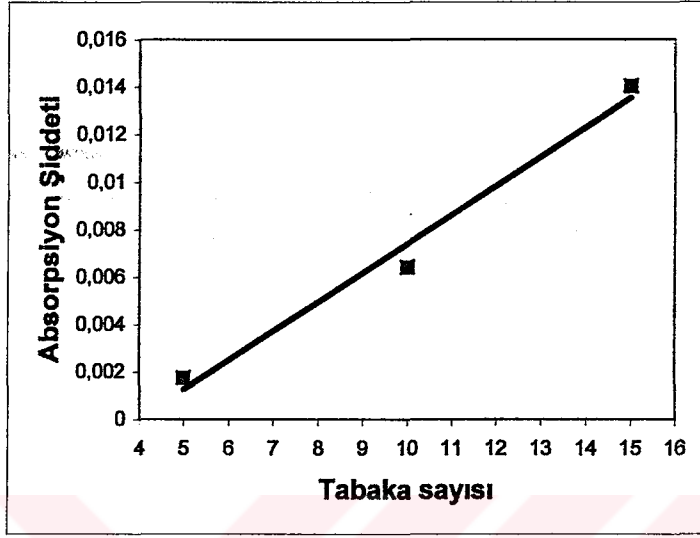
dolaylı piklerin şiddeti çok düşük olacaktır. Şekil 7.7.5.2 HN29 maddesi kullanılarak üretilen LB filmlerine ait UV-görünür spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 7.7.5.2: 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları

UV-görünür spektrumlarından da görüleceği gibi çözelti ile aynı dalga boylarında ve beklendiği gibi çözelti ile karşılaştırıldığında düşük şiddetli pikler gözlenmektedir. Gözlenen bu pikler, HN29 maddesi ile LB ince filmi üretilebileceğini göstermektedir. Üretilen LB filmlerinin düzeni ve üst üste transfer edilen tabakaların yapısı hakkında bilgi edinebilmek için tabaka sayısına bağlı absorpsiyon şiddetinin incelenmesi gerekir. Bölüm 4.5’de detayları verilen Beer-Lambert yasasına göre, tabaka sayısı ile absorpsiyon şiddetinin doğru orantılı olarak artması gerekmektedir. 5, 10 ve 15 tabaka ince filmler için 590 nm’de bu ilişkiye bakıldığında Şekil 7.7.5.3’de gösterilen grafik elde edilir. Grafiğin Beer-Lambert yasasına uyduğu görülmektedir. Buradan da 5, 10 ve 15 tabaka LB ince filmleri

üretimi esnasında her tabakanın düzenli ve birbirleriyle özdeş olarak transfer edildiği sonucuna varılabilir.



Şekil 7.7.5.3: LB ince filmleri için tabaka sayısına bağlı absorpsiyon şiddeti değişimi

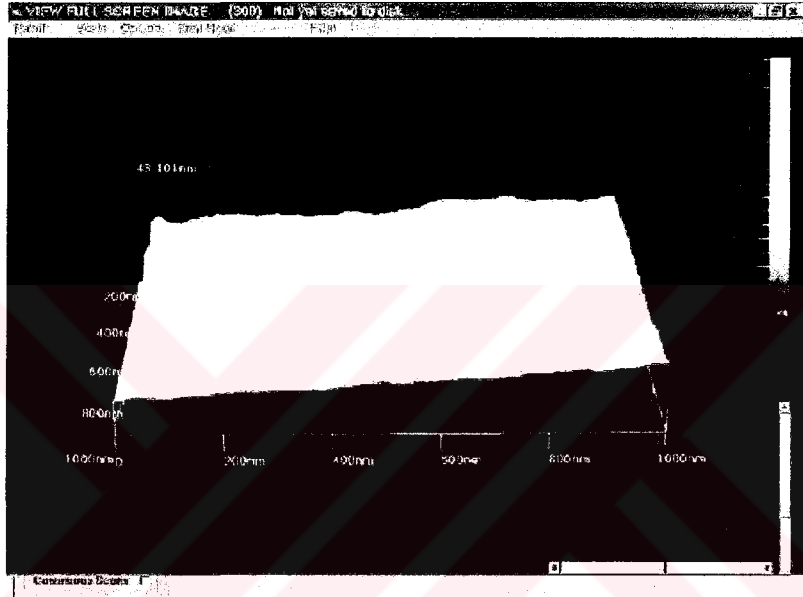
Tabaka sayısının artışı ile ilk tabakalardaki düzenin korunamadığı Bölüm 7.7.6'da verilen AFM sonuçlarından da bahsedilmiştir. UV-görünür spektrumları incelendiğinde de yüksek tabakalarda Beer-Lambert yasasından sapmalar gözlenmiştir. Üretilen 20 tabaka LB filmlerinin AFM fotoğraflarından, düşük tabaka sayılı filmlere oranla daha düzensiz yüzeylere sahip olduğu anlaşılmaktadır. UV-görünür spektrumlarından elde edilen sonuçlar da bu doğrultudadır. Tabaka sayısının artışı ile absorpsiyon şiddeti de artmakta ancak yüksek tabakalarda bu ilişki lineerlikten sapmaktadır. UV-görünür spektrumlarından elde edilen veriler doğrultusunda HN29 maddesi ile düşük sayılı tabakalar için oldukça homojen ve düzenli LB ince filmleri üretilebildiği söylenebilir. Yüksek tabaka sayılı filmler için ise ilk tabakalardaki düzenli yapı tamamen korunmasa da boşluksuz ve düzenli çok katlı LB filmleri üretildiği sonucuna varılır.

### 7.7.6 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları

HN29 maddesi kullanılarak cam yüzey üzerine 5, 10, 15, 20 ve 25 tabaka LB ince filmleri üretilmiş ve bu filmlerin atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak görüntüleri elde edilmiştir. Üç boyutlu olan bu görüntülerde renkler yükseklik farkını göstermektedir. Şekillerin yanında verilen renk ölçeği yardımıyla filmlerin yüksekliği hakkında bilgi edinilebilir. Film transferinin gerçekleşmediği veya cam yüzey üzerindeki LB filminde herhangi bir bozukluk olduğu durumda renk 0 nm'ye karşılık gelen siyah olmaktadır. Cam yüzey üzerinde film oluşturulmuşsa, bu filmin uniform olmadığı durumlarda yüzeydeki iniş ve çıkışlar AFM fotoğrafında renk dalgalanması olarak gözlenmektedir. Düzenli bir ince filme sahip olarak üretilen LB filmine ait AFM fotoğrafında, tüm bölgeler birbirine çok yakın renklerden oluşarak fotoğrafta hemen hemen tek renk hakim olmaktadır.



Şekil 7.7.6.1 HN29 maddesi ile cam yüzey üzerine üretilen 5 tabaka LB filminin AFM fotoğrafıdır. Bu fotoğraf 1000 nm X 1000 nm boyutlarında kare alana aittir. Şekle bakıldığında öncelikle boşluk ve düzensizlik görülmemektedir. Şekilde filmin sol bölgesindeki renk dağılımının farklı olması bu bölgeye daha az madde depozit olduğunu göstermektedir. Her bölgenin tamamen aynı renkte olmamasına karşın, 5 tabaka olan bu film yaklaşık homojen bir yapıya sahiptir denilebilir.



Şekil 7.7.6.1: Cam yüzey üzerine kaplanan 5 tabaka LB ince filmine ait AFM fotoğrafı

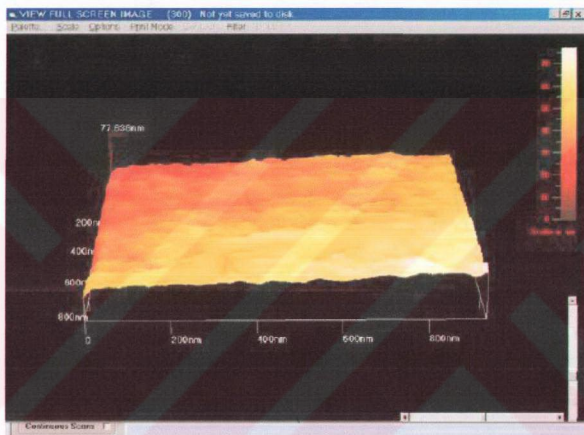


HN29 maddesi ile cam yüzey üzerine kaplanan 10 tabaka LB ince filmin, AFM ile elde edilmiş görüntüsü Şekil 7.7.6.2'de verilmiştir. İnce filmin yüzey morfolojisini gösteren bu fotoğraf,  $3.5 \mu\text{m} \times 3.5 \mu\text{m}$  yüzey alanına sahiptir. 5 tabaka LB filminin AFM görüntüsü ile karşılaştırıldığında büyük bir alana ait olan bu fotoğraftan, filmin ön ve arkası arasında yükseklik farkı olduğu görülmektedir. Ancak şekle göre filmin ön tarafının homojen ve düzenli bir yapısı olduğu söylenebilir. Buradan camın büyük bir bölümüne homojen ve düzenli 10 tabaka LB ince filmi kaplandığı anlaşılmaktadır.



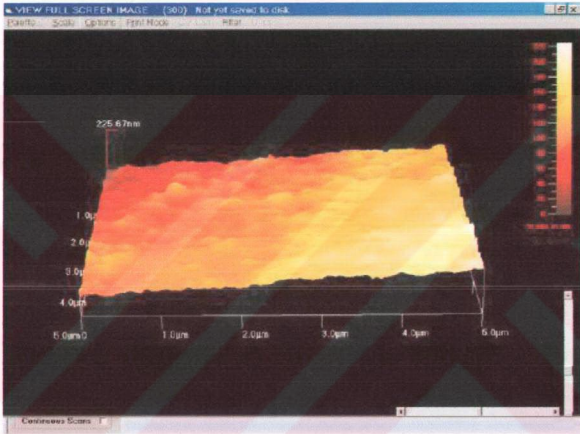
Şekil 7.7.6.2: Cam yüzey üzerine kaplanan 10 tabaka LB ince filmine ait AFM fotoğrafı

Şekil 7.7.6.3 HN29 maddesi ile üretilen 15 tabaka LB ince filminin AFM fotoğrafını göstermektedir. AFM fotoğrafı, LB ince filmine ait 900 nm x 900 nm yüzey alanına aittir. Oldukça küçük bir alana ait olan bu fotoğraftan 15 tabaka LB filminin her noktasının yaklaşık aynı yükseklikte olduğu görülmektedir. Bu da üretilen diğer filmlere oranla 15 tabaka LB filminin daha düzenli, uniform ve homojen olduğunu gösterir.



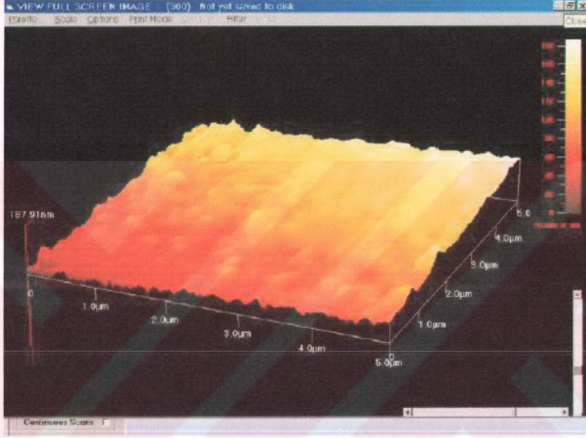
Şekil 7.7.6.3: Cam yüzey üzerine kaplanan 15 tabaka LB ince filmine ait AFM fotoğrafı

HN29 maddesi ile üretilen 20 tabaka LB ince filmine ait yüzey morfolojisi Şekil 7.7.6.4'deki AFM fotoğrafı ile verilmiştir. 20 tabaka LB filmin  $6 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  yüzey alanına ait bu fotoğraftan camın farklı bölgelerinde film kalınlığının çok az değişiklik gösterdiği anlaşılmaktadır. Buradan eşit miktarda madde transfer olduğu renk dağılımının homojenliğinden anlaşılmaktadır. HN29 maddesi kullanılarak 20 tabaka LB ince filmi, camın büyük bir bölümünde düzenli olarak üretilmiştir.



Şekil 7.7.6.4: Cam yüzey üzerine kaplanan 20 tabaka LB ince filmine ait AFM fotoğrafı

Şekil 7.7.6.5'de 25 tabaka LB ince filmin  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  alanına ait AFM fotoğrafı gösterilmektedir. Tabaka sayısının artışı ile filmin düzensizliğinin arttığı Şekil 7.7.6.5'den görülmektedir. Genel olarak HN29 maddesi ile homojen ve düzenli 25 tabaka LB ince filmi üretilmiştir.



Şekil 7.7.6.5: Cam yüzey üzerine kaplanan 25 tabaka LB ince filmine ait AFM fotoğrafı

Atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak farklı tabakalarda cam yüzey üzerine üretilen LB filmlerin yüzey morfolojisi incelendiğinde, genel olarak homojen ve düzenli yapıda ince filmler üretildiği görülmektedir. Bu bize HN29 maddesi ile LB ince filmi üretilebildiğini göstermektedir. Ayrıca üretilen farklı tabaka LB filmleri için tabaka sayısı arttıkça film kalınlığının da artması, bu madde ile çok katlı LB ince filmi üretilebildiğinin göstergesidir. Tabaka sayısı arttıkça film kalınlığı yaklaşık lineer olarak artmaktadır. Buradan her tabakanın yaklaşık birbiriyle özdeş yapıda olduğu sonucuna varılabilir. Çok yüksek tabakalara çıktığında ilk tabakalardaki düzenin buralarda da gözlenmesi beklenmez. Çünkü bir tabakanın düzensizliği,



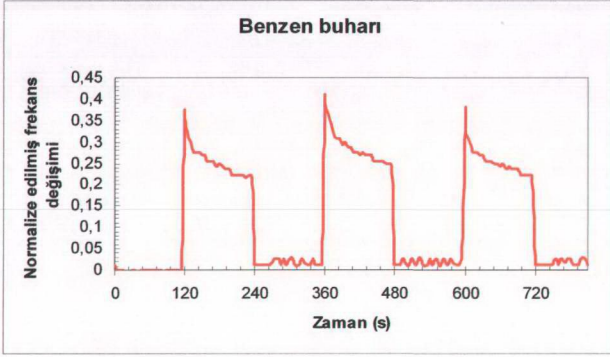
üzerine kaplanan diğer tüm tabakaları da etkiler. Bu sebeple tabaka sayısı arttıkça yüzey düzensizliğinin artması da doğaldır. Önemli olan bu düzensizliklerin filmin düzenli yapısını bozmamasıdır. Ürettiğimiz çok tabakalı filmlerde görülen yüzey bozuklukları filmin yapısını etkilememekte ve kabul edilebilir boyuttadır. Ayrıca AFM sonuçları, Bölüm 7.7.4'de verilen QCM sonuçları ile iyi bir uyum içinde olup, QCM sonuçlarını desteklemektedir. AFM fotoğraflarından HN29 maddesi ile homojen, düzenli ve çok katlı LB ince filmi üretilebildiği görülmüştür.

### **7.7.7 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan Organik Buhar Etkileşmeleri**

HN29 molekülünün zararlı organik buharlarla olan etkileşmesini incelemek amacıyla 9 MHz'lik kuartz kristal üzerine 3 tabaka ince film üretilmiştir. Üretilen bu film, dört farklı organik buhar (benzen, izopropil alkol, etil alkol ve toluen ) için LB gaz sensör denemelerinde kullanılmıştır.

#### **7.7.7.1 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan Maddesinin Benzen Buharı ile Etkileşmesi**

Şekil 7.7.7.1.1'de 3 tabaka HN29 kaplı kuartz kristalin bulunduğu ortama benzen buharının verilmesi sonucu rezonans frekansının zamana bağlı değişimi gösterilmektedir. Ortama iki dakika aralıklarla hava ve benzen buharı verilerek bu buhara karşı kinetik çalışma elde edilmiştir.



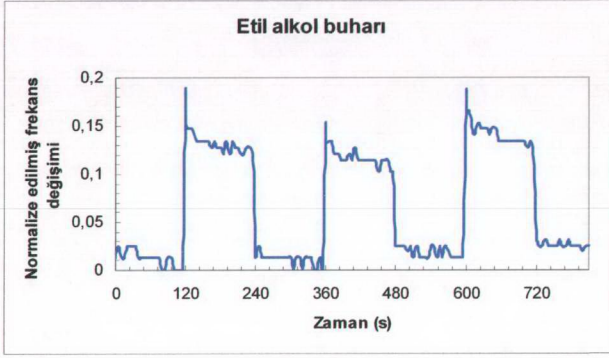
Şekil 7.7.7.1.1: 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan LB filmin benzen buharı ile etkileşmesi

0 ile 120 saniye arasında ortamda hava bulunmaktadır. 120. saniyede benzen buharı gönderildiğinde kristalin rezonans frekansındaki değişim Şekil 7.7.7.1.1'deki grafikten görülmektedir. Ortama buhar molekülleri girdiğinde frekans hızla artmakta ve bir maksimum değere çıkmaktadır. Daha sonra azalarak belli bir değerden sonra frekans, yaklaşık olarak sabit bir değer almaktadır. Frekanstaki bu değişimin organik buhar verilir verilmez gerçekleşmesi, ince filmin benzene karşı hızlı tepki verdiğini göstermektedir. Frekansta meydana gelen değişimin miktarı ise benzen moleküllerinin ince film tarafından absorplanma miktarı ile ilişkilidir. Benzen moleküllerinin ne kadarı yüzey tarafından tutulur ve ince film tabakaları arasında girerse, kuartz üzerinde o kadar kütle artışı olacak ve frekans o miktarda değişecektir. Benzen buharı 2 dakika ortamda kalmış, 240. saniyede ortama hava verilmiş ve kristalin rezonans frekansının da eski değerine döndüğü gözlenmiştir. Böylece sensör yeni bir ölçüm için hazır hale gelmiştir. Bu ise kullanılan ince film sensörünün geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde ortama üç kez benzen 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.

Sonuç olarak HN29 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 HN29 molekülü kullanılarak üretilen LB gaz sensörü benzen buharının tespitinde kullanılabilir.

#### **7.7.7.2 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan Maddesinin Etil Alkol Buharı ile Etkileşmesi**

Şekil 7.7.7.2.1’de HN29 molekülü ile üretilen LB filmin etil alkol buharı ile etkileşmesi verilmiştir. 0-120. saniyeler arasında ortamda hava molekülleri bulunmaktadır. 120. saniyede ortama etil alkol buharı verilmiş ve frekans değişimi gözlenmiştir. Etil alkol 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 etil alkol molekülleri ile etkileştiğini anlaşılmaktadır. Ayrıca ortamdaki gaz moleküllerinin uzaklaştırılması sonucu rezonans frekansının eski değerine geri dönmesi, etil alkol buharı için de sistemin geri dönüşümlü olduğunu gösterir.

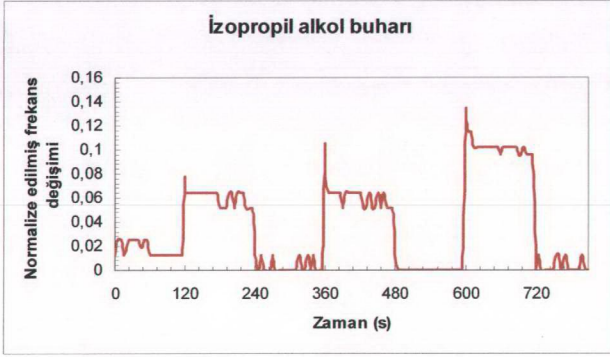


Şekil 7.7.7.2.1: 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan LB filmin etil alkol buharı ile etkileşmesi

### 7.7.7.3 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan Maddesinin İzopropil Alkol Buharı ile Etkileşmesi

HN29 molekülü ile üretilen LB gaz sensörünün izopropil alkol buharı ile etkileşmesi Şekil 7.7.7.3.1'de gösterilmektedir.





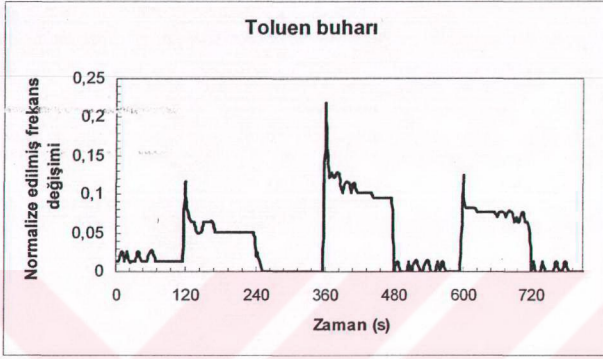
Şekil 7.7.7.3.1: 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan LB filmin izopropil alkol buharı ile etkileşmesi

Ortama üç kez verilen izopropil alkol buharı sistemde farklı tepkilere neden olmuştur. Bu tepkilerin birbirinden farklı olması ince filmin izopropil alkol buharıyla etkileştiğini ancak bu buhara karşı elde edilen sonuçların güvenilir olmadığını gösterir. Ortama hava verilip gaz molekülleri uzaklaştırıldığında sistem eski frekans değerine dönebilmektedir. HN29 maddesi ile üretilen bu LB gaz sensörü, izopropil alkol buharı için geri dönüşümlü olmasına karşın hassas bir gaz sensörü olarak kullanılması uygun olmayabilir.

#### 7.7.7.4 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan Maddesinin Toluen Buharı ile Etkileşmesi

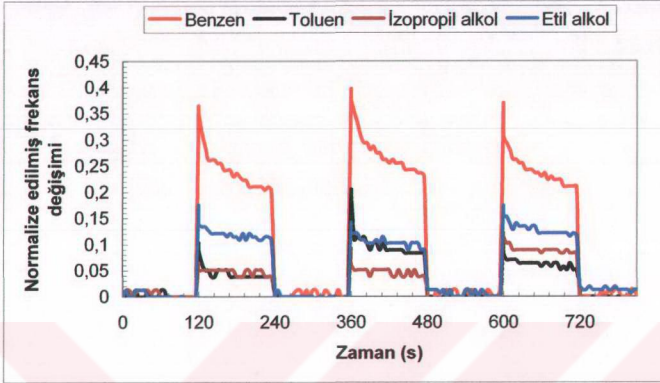
Şekil 7.7.7.4.1 HN29 molekülü ile üretilen LB filminin toluen buharıyla etkileşmesini göstermektedir. Diğer buharlarda olduğu gibi toluen buharı da üç kez 2 dakikalık sürelerle LB filminin bulunduğu ortama gönderilmiştir. Gaz molekülleri ile ince filmin etkileşmesi sonucu kristalin rezonans frekansında değişiklikler gözlenmiştir. Ancak ortama her gaz molekülü girdiğinde frekansta farklı değişiklikler meydana gelmiştir. İzopropil alkol buharında olduğu gibi toluen buharı

için de, HN29 molekülü ile üretilen gaz sensörünün bu buharın tespiti için kullanılması uygun değildir.



Şekil 7.7.7.4.1: 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan LB filmin toluen buharı ile etkileşmesi

### 7.7.7.5 Organik Buhar Etkileşmelerinin Değerlendirilmesi

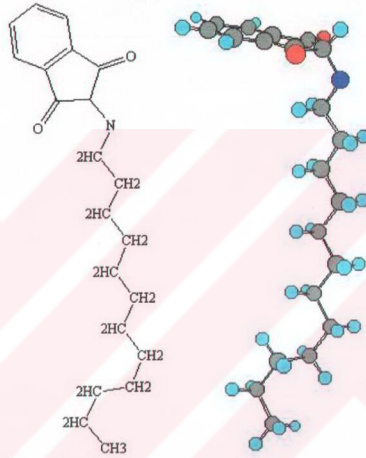


Şekil 7.7.7.5.1: Üretilen LB filminin tüm organik buharlar için kinetik çalışması

Şekil 7.7.7.5.1'de üretilen LB gaz sensörünün dört buhar ile olan etkileşmeleri karşılaştırılmaktadır. Tüm buharlar için, üretilen bu ince filmin geri dönüşümlü olduğu grafikten görülmektedir. Buharlara verilen tepkiler karşılaştırıldığında HN29 maddesi ile üretilen LB filminin en fazla benzen buharı ile etkileştiği görülür. İdeal bir gaz sensöründen beklenen, sensör maddesinin seçici olmasıdır. Bu nedenle HN29 maddesi benzen buharı için uygun bir gaz sensör maddesidir. Ancak etil alkol, izopropil alkol ve toluen buharları için iyi bir sensör maddesi olmaz. Çünkü etil alkol, izopropil alkol ve toluen ile gerçekleşen etkileşmeler yaklaşık birbirine yakındır. Bu sebepten gaz sensörü bu üç gaz arasında bir ayırım yapamaz. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda LB ince filmin benzen buharına karşı diğer buharlardan daha duyarlı olduğu gözlenmiş ve HN29 molekülü ile LB gaz sensörü üretilerek benzen buharının tespitinde kullanılabilir.

## 7.8 N-Dodesilftalimit

Bu çalışmada kullanılan diğer bir madde HN0 kodu verilen N-Dodesilftalimit maddesidir ve kimyasal formülü Şekil 7.8.1’de verilmiştir. İlk kez sentezlenmiş bir madde olan HN0 maddesi ile ilgili bilgileri Tablo 7.8.1’de gösterilmektedir.



Şekil 7.8.1: N-Dodesilftalimit maddesi kimyasal formülü

Tablo 7.8.1: N-Dodesilftalimit maddesi özellikleri

| Maddenin adı      | Verilen kod | Molekül ağırlığı<br>( $\text{kgmol}^{-1}$ ) | Kimyasal formülü   |
|-------------------|-------------|---|--------------------|
| N-Dodesilftalimit | HN0         | 315   | $C_{20}H_{29}NO_2$ |



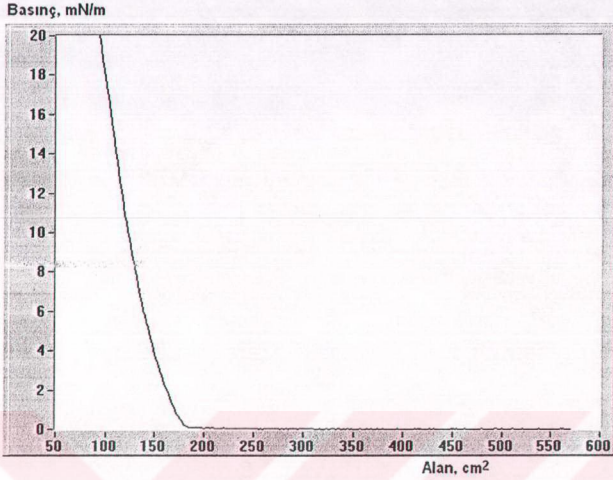
HN0 çözeltisine ait değerler Tablo 7.8.2’de verilmiştir.

Tablo 7.8.2: N-Dodesilfталimit maddesine ait çözelti bilgileri

| Kullanılan maddenin kodu | Kullanılan çözücü | Madde miktarı (mg) | Çözelti miktarı (ml) | Konsantrasyon oranı ( $mgml^{-1}$ ) |
|--------------------------|-------------------|--------------------|----------------------|-------------------------------------|
| HN0                      | Kloroform         | ~4                 | ~10                  | ~0,4                                |

### 7.8.1 N-Dodesilfталimit İzoterm Grafiği

450 µl çözelti mikrolitrelik şırınga ile sadece B vagonundaki su yüzeyi üzerine yayılmış ve kloroform çözücüsünün buharlaşması için ~ 15-20 dakika beklenmiştir. Çözücünün buharlaşmasının ardından bariyer yavaş yavaş kapatılarak HN0 molekülleri sıkıştırılmış ve oda sıcaklığında izoterm grafiği elde edilmiştir. Bu madde için de izoterm grafiği birkaç kez tekrarlanmış ve birbirine çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 7.8.1.1 HN0 maddesine ait izoterm grafiğini göstermektedir. HN0 maddesi için gaz, sıvı ve katı faz geçişleri gözlenmekte ancak dağılım durumu grafikte görülememektedir. Bu maddeye ait Langmuir özellikleri Tablo 7.8.1.1’de özetlenmiştir. Şekil 7.8.1.1’deki grafik incelendiğinde HN29 maddesine oranla daha dik ve faz geçişlerinin kesin olmadığı bir izoterm grafiği görülmektedir.



Şekil 7.8.1.1: N-Dodesilftalimit maddesine ait izoterm grafiği

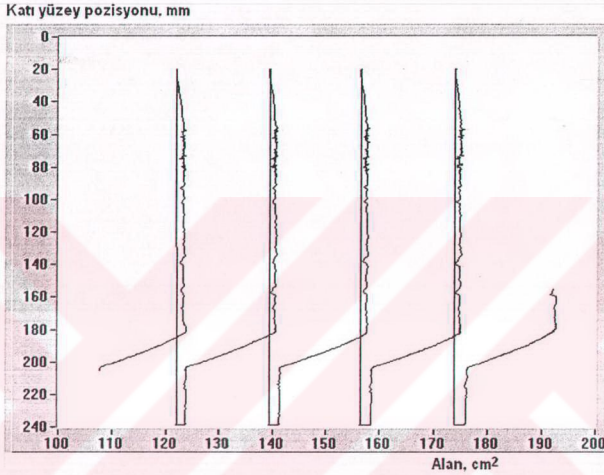
Tablo 7.8.1.1: N-Dodesilftalimit maddesine ait Langmuir özellikleri

| HN0                             | Gaz fazı  | Sıvı faz  | Katı faz |
|---------------------------------|-----------|-----------|----------|
| Yüzey basıncı<br>( $mNm^{-1}$ ) | ~ 0-1     | ~ 1-11    | ~ 11-20  |
| Yüzey alanı<br>( $cm^2$ )       | ~ 570-170 | ~ 170-120 | ~ 120-85 |

HN0 maddesi için katı faz aralığı ~ 11-20  $mNm^{-1}$  yüzey basınç değerleri arasındadır. LB ince film üretiminin bu aralıkta gerçekleştirilmesi mümkündür. Bu çalışmada HN0 maddesi kullanılarak LB film üretimi 15  $mNm^{-1}$  yüzey basıncında gerçekleştirilmiştir.

## 7.8.2 N-Dodesilftalimit Maddesinin Cam Yüzeve Transferi

HN0 maddesinin cam yüzeve transfer grafiği Şekil 7.8.2.1'de verilmiştir. Bu grafiğ HN0 kullanılarak üretilen LB ince filmin 5 tabakasına karşılık gelmektedir.



Şekil 7.8.2.1: N-Dodesilftalimit maddesine ait cam yüzeve transfer grafiği

Molekülleri katı faz durumuna getirmek için bariyer  $\sim 192 \text{ cm}^2$  yüzeve alan değerine kadar sıkıştırılmıştır. Bu yüzeve alanında, belirlenen sabit yüzeve basıncına ulaşılmış ve transfer işlemi başlatılmıştır. Transfer işlemi başlatıldığında cam yüzeve suyun altında  $\sim 160 \text{ mm}$  pozisyonundan yukarı  $\sim 180 \text{ mm}$  pozisyonuna doğru dönmeye başlar.  $\sim 180 \text{ mm}$  pozisyonunda ince tabaka ile karşılaşan cam yüzeve moleköl transferi bu noktada başlar ve  $\sim 205 \text{ mm}$  pozisyonunda yüzeve alanı  $\sim 176 \text{ cm}^2$  olana kadar transfer işlemi devam eder. Su yüzeyindeki moleküllerin cam yüzeve transferi  $\sim 192\text{-}176 \text{ cm}^2$  yüzeve alan değerleri arasındaki azalmadan

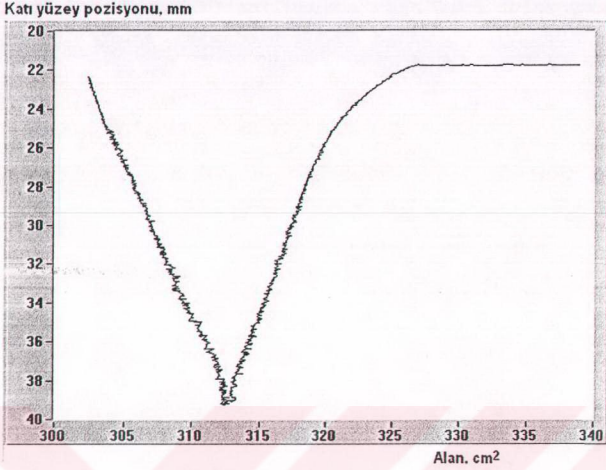


görülmektedir. Bu azalmanın düzenli olması aynı zamanda homojen bir ince tabaka elde edildiğini de göstermektedir.  $\sim 176-174 \text{ cm}^2$  yüzey alanları arasında cam yüzey suyun dışında bulunmaktadır ve kesinlikle cam yüzeye molekül transferi yoktur. Ancak bu bölgede alanda bir azalma olduğu görülmektedir. HN29 maddesinin cam yüzeye transfer işleminde bahsedildiği gibi burada da deneysel ortamdan kaynaklanan bir kayıp ve azalan yüzey basıncından dolayı kapanmaya devam eden bariyer bu bölgedeki azalmanın sebepleridir.  $\sim 174 \text{ cm}^2$  yüzey alan değerinde cam yüzey tam bir tur atmış ve su yüzeyindeki ince tabaka ile tekrar temas etmiştir. İkinci tabakanın transferi bu noktada başlamış ve yüzey alanının  $\sim 158 \text{ cm}^2$  olduğu noktada son bulmuştur.  $\sim 174-158 \text{ cm}^2$ 'ler arasındaki lineer azalma ikinci tabakanın da homojen olarak transfer edildiğini göstermektedir. Grafiğin tamamına bakıldığında, 5 tabaka transferi esnasında da yüzey alanında yaklaşık eşit miktarda azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu sonuç doğrultusunda, üretilen 5 tabaka LB ince filminin birbirleriyle özdeş tabakalardan oluştuğu kabul edilir.

### 7.8.3 N-Dodesilfitalimit Maddesinin Kuartz Kristale Transferi

Şekil 7.8.3.1 HNO maddesi kullanılarak, kuartz kristal üzerine üretilen LB filmine ait transfer grafiğini göstermektedir.  $\sim 325 \text{ cm}^2$  yüzey alanına kadar bariyer katı faz durumunu sağlamak için sıkıştırılmıştır. Bu yüzey alanında belirlenen basınç değeri sağlanmış ve transfer işlemi başlatılmıştır. Suyun üzerinde bulunan kuartz kristal aşağı doğru sırasıyla hava-ince tabaka-su doğrultusunda hareket ederek ilk tabakanın transferini gerçekleştirmiştir. Grafikte bu tabaka  $\sim 325-313 \text{ cm}^2$  yüzey alanları arasındaki azalmadan görülmektedir. Kuartz kristalin 39 mm pozisyonu suyun altında olduğu ve durduğu pozisyonudur. Bu noktadan sonra kuartz kristal geri dönerek, yukarı doğru su-ince tabaka-hava doğrultusundaki hareketi ile ikinci tabaka transferini gerçekleştirmiştir.  $\sim 313-302 \text{ cm}^2$  yüzey alanları arasındaki azalma ikinci tabaka transferine karşılık gelir. Şekil 7.8.3.1'deki grafikten de görüldüğü gibi alanlarda lineer azalmalar meydana gelmiş ve üretilen tabakaların homojen olduğu gözlenmiştir. Alandaki azalmaların simetrik olması ise iki tabaka için de yaklaşık eşit miktarda molekülün su yüzeyinden kuartz yüzeye transfer olmasının sonucudur.

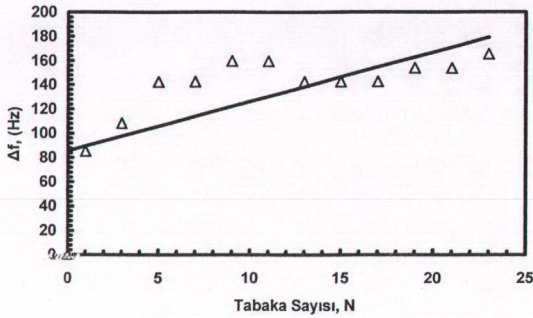




Şekil 7.8.3.1: N-Dodesilfitalimit maddesine ait kuartz kristal yüzeye transfer grafiği

#### 7.8.4 N-Dodesilfitalimit Kuartz Kristal Mikrobalans Sonuçları

Kuartz üzerine transfer edilen filmler, transfer grafiğinin yanında, QCM sistemi ile de karakterize edilmişlerdir. 9 MHz kuartz kristal üzerine HN0 maddesi ile transfer edilen 23 tabaka LB ince filmin, kuartzın rezonans frekansında meydana getirdiği değişiklik takip edilmiştir ve Şekil 7.8.4.1'de verilmiştir.



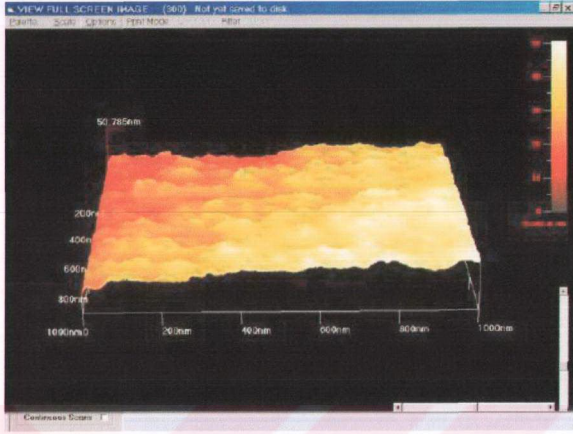
Şekil 7.8.4.1: LB filmi için tabaka sayısına bağlı frekans değişimi

Şekil 7.8.4.1'den görüldüğü gibi, her tabaka transferi, frekansta farklı değişikliklere sebep olmuştur. Frekansta değişim gözlenmesi, HN0 maddesi ile film üretilebildiğini ancak frekanstaki lineer olmayan değişim üretilen film tabakalarının özdeş olmadığını göstermektedir. QCM sonuçları doğrultusunda, bu madde ile LB filmi üretilebildiği ancak homojen bir film için tabaka sayısının fazla olmaması gerektiği sonucuna varılmıştır.

### 7.8.5 N-Dodesilfitalimit Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları

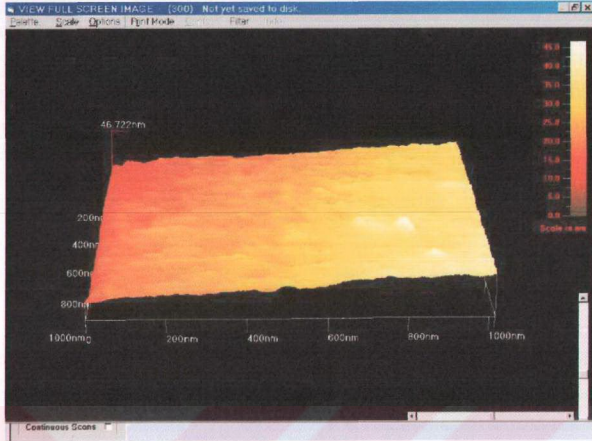
HN0 maddesi ile atomik kuvvet mikroskobu görüntüsü alınmak üzere cam yüzey üzerine 14 ve 17 tabaka LB ince filmleri üretilmiştir. Üç boyutlu olarak elde edilen AFM fotoğraflarındaki renk dağılımlarından yararlanarak üretilen filmlerin yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinilmiştir.

Şekil 7.8.5.1'de HN0 maddesi kullanılarak üretilen 14 tabaka LB ince filmine ait AFM fotoğrafı gösterilmektedir. Bu fotoğraf 1000 nm x 1000 nm yüzey alanına sahiptir. Şekilden görüldüğü gibi filmin sol üst köşesi hariç bölgelerin renk dağılımı birbirine çok yakındır. Böylece HN0 LB filmin cam yüzey üzerine transfer olduğu gözlenmiştir.



Şekil 7.8.5.1: Cam yüzey üzerine kaplanan 14 tabaka LB ince filmine ait AFM fotoğrafı

Şekil 7.8.5.2'de ise HNO maddesi ile cam yüzey üzerine üretilen 17 tabaka LB ince filmine ait AFM görüntüsü verilmiştir. Görüntü 1000 nm x 1000 nm yüzey alanına sahiptir. LB filmine ait renk dağılımı yaklaşık aynıdır. Bu da homojen ve düzenli LB filminin üretildiğini göstermektedir.



Şekil 7.8.5.2: Cam yüzey üzerine kaplanan 17 tabaka LB ince filmine ait AFM fotoğrafı

HN0 maddesi ile cam yüzey üzerine üretilen 14 ve 17 tabaka LB ince filmlerinin yüzey morfolojisi AFM fotoğrafları yardımıyla incelendiğine, bu madde kullanılarak üretilen LB filmin yüzey renk dağılımları arasında fazla fark olmaması, yükseklik farkının çok az olduğunu ve yaklaşık homojen filmlerin üretildiğini göstermektedir. Sonuç olarak üretilen iki film doğrultusunda HN0 maddesi ile homojen ve düzenli LB ince filmi üretilebileceği söylenebilir.

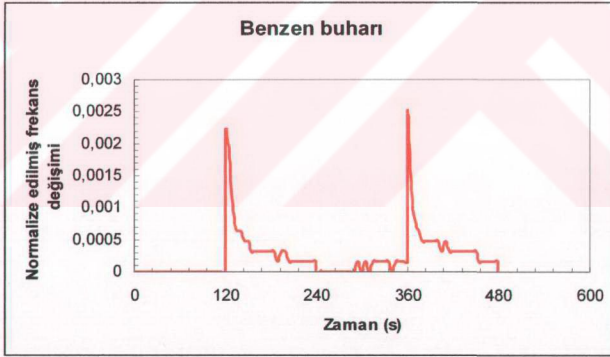
### 7.8.6 N-Dodesilfталimit Organik Buhar Etkileşmeleri

HN0 molekülü kullanılarak üretilen LB filmin zararlı organik buharlarla olan etkileşmesini incelemek amacıyla 3.6 MHz'lik kuartz kristal üzerine 9 tabaka ince film üretilmiştir. Üretilen film, transfer grafiği ve QCM sisteminde kuartzın frekans değişiminden kontrol edilmiştir. Dört farklı organik buhar (benzen, izopropil alkol, etil alkol ve toluen) kullanılarak LB filminin gaz sensör denemeleri gerçekleştirilmiştir.



### 7.8.6.1 N-Dodesilftalimit Maddesinin Benzen Buharı ile Etkileşmesi

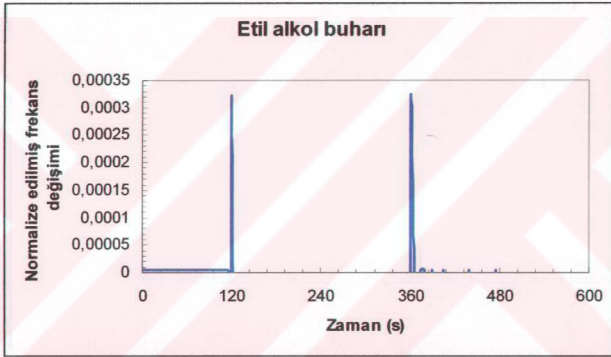
Şekil 7.8.6.1.1'de HNO molekülü ile üretilen LB ince filminin, benzen buharı ile etkileşmesi verilmiştir. LB ince filmin bulunduğu ortamda başlangıçta hava vardır. 2 dakika sonra ortama benzen buharı gönderilmiştir. Benzen buharı ortama gönderildiği anda kuartzın rezonans frekansında ani bir değişim gözlenmiş, ancak frekans hızlı bir şekilde yaklaşık eski değerine geri dönmüştür. Yaklaşık 2 dakika ortamda kalan benzen buharı ile ince film arasında herhangi bir etkileşme olmadığı buradan anlaşılmaktadır. İlk değerine geri dönen rezonans frekansı, 360 s sonra ortama hava gönderildiğinde yaklaşık sabit değerini korumuştur. Benzen buharı ortama ikinci kez verildiğinde, tekrar ani frekans değişikliğinden sonra hızlı bir şekilde rezonans frekansı eski değerine geri dönmüştür. HNO molekülleri ile benzen molekülleri arasında hiçbir etkileşme olmamasından dolayı bu madde ile üretilen LB ince filmi benzen tespitinde kullanılamaz.



Şekil 7.8.6.1.1: N-Dodesilftalimit LB filmin benzen buharı ile etkileşmesi

### 7.8.6.2 N-Dodesilftalimit Maddesinin Etil Alkol Buharı ile Etkileşmesi

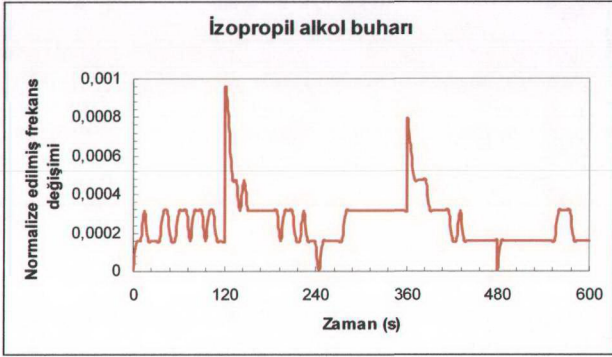
Şekil 7.8.6.2.1 HN0 kullanılarak üretilen LB filmin etil alkol buharına karşı kinetik çalışmasını göstermektedir. Benzen buharında olduğu gibi ortama gaz moleküllerinin ilk girişi esnasında ani frekans değişimi gözlenmiş, ancak frekans tekrar eski değerine geri dönmüştür. Ortama bir kez daha gönderilen etil alkol buharı, rezonans frekansını değiştirmemektedir. Buradan da görüldüğü gibi LB filminin etil alkol molekülleri ile etkileşme yapmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle HN0 kullanılarak üretilen LB filmi etil alkolün tespitinde kullanılamaz.



Şekil 7.8.6.2.1: N-Dodesilftalimit LB filmin etil alkol buharı ile etkileşmesi

### 7.8.6.3 N-Dodesilftalimit Maddesinin İzopropil Alkol Buharı ile Etkileşmesi

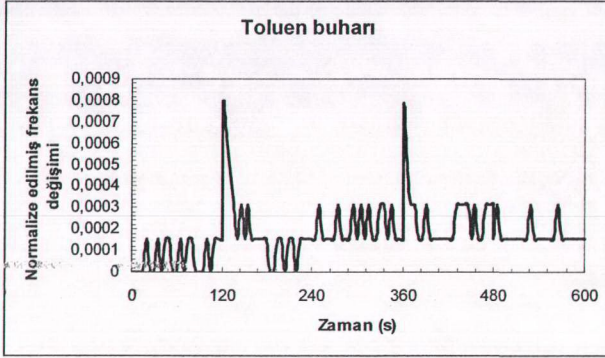
HN0 ile üretilen LB filmin izopropil alkol buharına bağlı kinetik çalışması Şekil 7.8.6.3.1'de gösterilmiştir. Grafikten izopropil alkol buharının diğer organik buharların olduğu gibi ince film ile etkileşmediği ve ortamda büyük bir gürültü olduğu görülmektedir. Sonuç olarak bu LB ince filmi, izopropil alkol buharı tespitinde de kullanılamaz.



Şekil 7.8.6.3.1: N-Dodesilftalimit LB filmin izopropil alkol buharı ile etkileşmesi

#### 7.8.6.4 N-Dodesilftalimit Maddesinin Toluen Buharı ile Etkileşmesi

Şekil 7.8.6.4.1’de toluen ile HN0 molekülü kullanılarak üretilen LB filmine ait, zamana bağlı etkileşimi gösterilmektedir. Diğer buharlarla elde edilen grafiğe benzer bir grafik toluen buharında da gözlenmiştir. Grafiğe bakıldığında, toluen buharının da LB filmiyle etkileşmediği görülmektedir. Kısaca HN0 molekülü ile üretilen LB ince filmi toluen buharı tespiti için de kullanılamaz.

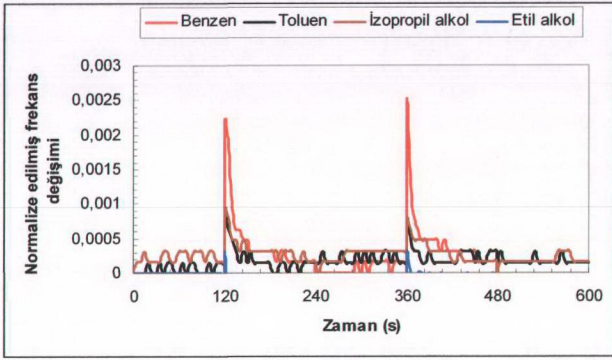


Şekil 7.8.6.4.1: N-Dodesilftalimit LB filmin toluen buharı ile etkileşmesi

#### 7.8.6.5 Organik Buhar Etkileşmelerinin Değerlendirilmesi

Şekil 7.8.6.5.1’de tüm buharlarla olan etkileşimler karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Ortama gaz verildiğinde frekansta meydana gelen ani dalgalanmanın gazın ortama gönderilirkenki basıncından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak alınan veriler doğrultusunda bu madde ile üretilen LB gaz sensörünün kullanılan buharlardan hiçbirin tespitinde kullanılamayacağı kanısına varılmıştır.





Şekil 7.8.6.5.1: Üretilen LB filminin tüm organik buharlar için kinetik çalışması

## 8.SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında, LB ince filmleri için Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümünde ilk kez sentezlenmiş 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan ve N-Dodesilfitalimit maddeleri kullanılmıştır. Bu maddeleri kullanarak ilk kez bu tip bir çalışma yapılmaktadır.

Öncelikle bu maddeler için Tablo 7.7.2 ve Tablo 7.8.2'de verilen uygun çözücü ve konsantrasyon oranları belirlenerek çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler su yüzeyine yayılarak Şekil 7.7.1.1 ve Şekil 7.8.1.1'de gösterilen izoterm grafikleri elde edilmiştir. Bu grafikler yardımıyla 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan ve N-Dodesilfitalimit maddeleri için katı faz aralıkları belirlenerek LB ince film üretimi için uygun yüzey basınç değerleri bulunmuştur. 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan için katı faz aralığı  $\sim 18-30 \text{ mNm}^{-1}$  basınç değerleri arasında olup bu çalışmada film üretimi  $22.5 \text{ mNm}^{-1}$  basınç değerinde gerçekleştirilmiştir. N-Dodesilfitalimit için katı faz aralığı  $\sim 11-20 \text{ mNm}^{-1}$  basınç değerleri arasında tespit edilerek, LB filmleri  $15 \text{ mNm}^{-1}$  yüzey basıncında üretilmiştir.

Üretilen LB ince filmleri, kullanılacağı ölçümlere bağlı olarak cam ve kuartz kristal olmak üzere iki farklı katı yüzey üzerine transfer edilmişlerdir. Üretilen tüm filmler, eşzamanlı olarak transfer grafiklerinden kontrol edilmiştir. Ayrıca cam yüzey üzerine transfer edilen filmler, atomik kuvvet mikroskobu ve UV-görünür spektroskopisiyle, kuartz kristal üzerine transfer edilen filmler, kuartz kristal mikrobals sistemiyle karakterize edilmişlerdir.

1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesi ile üretilen filmlerin, UV-görünür spektroskopisi ile analizinde öncelikle hazırlanan çözeltinin UV-görünür spektrumu alınmış ve spektrumda aromatik  $\pi-\pi^*$  geçişinden 314 nm ve C=N

yapısındaki  $\pi-\pi^*$  ve  $n-\pi^*$  geçişlerinden 382 ve 590 nm'lerde toplam üç pik gözlenmiştir. Daha sonra, bu madde ile cam yüzey üzerine üretilen 5, 10, 15 ve 20 tabaka LB filmlerinin UV-görünür spektrumlarında da bu üç pikin gözlenmesi, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesinin cam yüzeye transfer olduğunu göstermektedir. UV-görünür spektroskopisi ile yapılan benzer çalışmalarda olduğu gibi [36] Şekil 7.7.5.3'deki tabaka sayısına bağlı absorpsiyon şiddeti belirlenmiştir. Burada gösterilen grafik 5, 10 ve 15 tabakalar içindir. Bu filmleré ait absorpsiyon şiddeti, tabaka sayısı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu da üretilen filmlerde, her tabakada yaklaşık eşit miktarda maddenin su yüzeyinden cam yüzeyine transfer olduğunu gösterir. Ayrıca cam üzerine üretilen bu filmlerin, yüzey morfolojisini incelemek amacıyla atomik kuvvet mikroskobu ile fotoğrafları alınmıştır. Alınan bu fotoğraflar da UV-görünür spektroskopisiyle paralel sonuçlar vermiştir. Fotoğraflardan özellikle Şekil 7.7.6.3'de verilen 15 tabaka LB filmin oldukça uniform ve düzenli yapıda olduğu görülmüştür.

Kuartz kristal mikrobals sistemi kullanılarak 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesi ile LB ince film üretilebilirliği kontrol edilmiştir. Kuartz kristal üzerine 35 tabaka LB filmi transfer edilmiştir. Her iki tabaka transferinde kuartzın rezonans frekansı ölçülerek o tabakaların frekansta meydana getirdiği değişim tespit edilmiştir. Şekil 7.7.4.1'deki tabaka sayısına, bağlı frekans değişim grafiği arasında lineer bir ilişki elde edilmiştir. Bu lineer ilişki, her tabakada yaklaşık eşit miktarda maddenin kuartz kristal yüzeyine transfer olması sonucu, frekansta meydana gelen eşit değişimlerdir. UV-görünür spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu ve kuartz kristal mikrobals sonuçları bize, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesi ile çok katlı homojen LB ince filmi üretilebildiğini göstermiştir.

Benzen, etil alkol, izopropil alkol ve toluen olmak üzere dört farklı organik buharla, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan ile kuartz kristal üzerine üretilen 3 tabaka LB filmin etkileşimi kuartz kristal mikrobals sistemiyle incelenmiştir. Şekil 7.7.7.1.1, Şekil 7.7.7.2.1, Şekil 7.7.7.3.1 ve Şekil 7.7.7.4.1'de verilen etkileşim grafikleri, zamana bağlı kuartz kristalin rezonans frekans değişimini göstermektedir. Bu sistemle hava ve gaz ortamındaki frekans farkından zararlı gaz tespit edilmektedir. Elde edilen sonuçlardan, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesi



ile üretilecek gaz sensörünün bu dört organik buhara da tepki verdiği ve tepkilerin geri dönüşümlü olduğu görülmüştür. Ancak etil alkol, izopropil alkol ve toluen buharlarına verilen tepkiler Şekil 7.7.7.5.1'de gösterildiği gibi birbirlerine çok yakındır. Bu madde ile üretilecek bir gaz sensörü, bu üç buharı birbirinden ayıramamaktadır. Sonuç olarak, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesi ile üretilecek gaz sensörü bu buharlara karşı seçici değildir. Benzen buharına verilen tepki ise diğerlerine oranla daha fazladır. Bu, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesinin bir avantajı olarak görülmektedir. Bu madde ile üretilecek bir gaz sensörü, benzen buharına karşı seçici olacaktır. Ayrıca bir gaz sensöründen beklenen, hızlı ve geri dönüşümlü tepki de bu sensörün özellikleri olarak görülmektedir. 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesi ile üretilen bu filmin benzen buharının tespiti için gaz sensörü uygulamasında kullanılabileceği sonucu ortaya çıkmıştır.

Bu tez kapsamında, kullanılan diğer bir madde N-Dodesilftalimittir. Üretilen LB filmi transfer grafiğinin yanında, kuartz kristal mikrobals ve atomik kuvvet mikroskobu ile karakterize edilmiştir.

N-Dodesilftalimit maddesi ile kuartz kristal üzerine 23 tabaka LB filmi üretilmiş, her iki tabaka üretiminde kuartzın rezonans frekansı ölçülmüştür. Böylece 23 tabaka LB filmi için Şekil 7.8.4.1'de verilen, tabaka sayısına bağlı frekans değişimi elde edilmiştir. Film üretimi esnasında 11 tabakaya kadar frekans değişimi her tabaka için yaklaşık eşit olup, bu bölgede grafik lineer gözükmektedir. Ancak tabaka sayısı arttırıldıkça ilk tabakalardaki düzenli yapının bozulduğu frekans değişiminden görülmüştür. Kuartz kristal üzerine N-Dodesilftalimit maddesi ile 23 tabaka LB filmi kaplanmış ancak bu maddenin yüksek tabaka sayıları için kuartz yüzeyine ilk tabakalardaki kadar iyi transfer olmadığı sonucuna varılmıştır.

N-Dodesilftalimit ile cam yüzey üzerine 14 ve 17 tabaka LB filmleri üretilerek atomik kuvvet mikroskobu ile yüzey morfolojileri incelenmiştir. Elde edilen fotoğraflardan, bu madde ile düzenli yapıda LB ince filmi üretilebildiği görülmüştür.

Kuartz kristal üzerine N-Dodesilfalimit ile 9 tabaka transfer edilen LB filmi benzen, etil alkol, izopropil alkol ve toluen buharlarına maruz bırakılarak kuartz kristal mikrobalsan sisteminde tepkisi ölçülmüştür. Dört buhar için de frekans değişimi gözlenmiş ancak ortamda gaz olmasına karşın sistem eski haline geri dönmüştür. Bu sonuç üretilen filmin bu dört organik buhara karşı duyarlı olmadığını göstermektedir. Alınan veriler doğrultusunda N-Dodesilfalimit maddesi ile LB ince filmi üretilmediği ancak kullanılan dört organik buharın tespiti için bir gaz sensörü uygulamasında kullanılamayacağı sonucuna varılmıştır.

## 9.KAYNAKÇA

- [1] Giles C.H., Forrester S.D. and Roberts G.G., Historical Introduction, Editor Roberts G., Langmuir-Blodgett Films, Plenum Press, New York, (1990)
- [2] Çapan İ., Organik ince filmlerin Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği ile üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, (2003)
- [3] Worsfold O., Malins C., Forkan M.G., Peterson I.R., MacCraith B.D., Walton D.J., Sensors and Actuators, B56, 15-21, (1999)
- [4] Hann R.A., Molecular Structure and Monolayer Properties, Langmuir-Blodgett Films, Editor Roberts G., Plenum Press, New York, (1990)
- [5] Petty M.C., Monolayer Materials, Langmuir-Blodgett films, Cambridge University Press, Cambridge, (1996)
- [6] Çapan R., Başaran İ., Richardson T.H., Lacey D., Materials Science and Engineering, C22, 245-249, (2002)
- [7] Petty M.C., Film deposition, Langmuir-Blodgett films, Cambridge University Press, Cambridge, (1996)
- [8] Ulman A. Langmuir-Blodgett Films, An Introduction to Ultrathin Organic Films From Landmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press Inc, San Diego, (1991)
- [9] Çapan R., Pyroelectric effect in Langmuir-Blodgett films containing linear polysiloxanes, PhD. Thesis, Department of Physics, University of Sheffield, (1998)
- [10] Hemakanthi G., Dhathathreyan A. And Ramasami T., Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 1, 1-5, (2002)
- [11] Çapan R., Richardson T., Lacey D., Thin Solid Films, 327-329, 369-372, (1998)
- [12] Matsuzawa Y., Seki T., Ichimura K., Ikegami K., Thin Solid Films, 327-329, 87-89, (1998)
- [13] Agbor N.E., Cresswell J.P., Petty M.C., Monkman A.P., Sensors and Actuators, B41, 137-141, (1997)
- [14] Çapan R., Aydın A., Gökden S., Okur S., Tübitak Proje No. T BAG\_1940 (100T047), (2003)
- [15] Gang Z., Yanze Z., Pingsheng H., Thin Solid Films, 468, 268-272, (2004)



- [16] Singhal R., Chaubey A., Srihirin T., Aphivantrakul S., Pandey S.S., Malhotra B.D., *Current Applied Physics*, 3, 275-279, (2003)
- [17] Petty M.C., *Characterization and Properties*, Editor Roberts G., Langmuir-Blodgett Films, Plenum Press, New York, (1990)
- [18] Swami A., Kumar A. and Sastry M., *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, Vol. 115, No.4, 185-193, (2003)
- [19] Liu Y., Gong A., Liu M. and Xi F., *New J. Chem.*, 25, 970-974, (2001)
- [20] Zhang Y., Firestone M.A., Rauchfuss T.B. and Bohn P.W., *J. Phys. Chem.*, 100, 13804-13810, (1996)
- [21] Rabolt J.F., Santo R., Schlotter N.E., Swalen J.D., *IBM J. RES DEVELOP.*, Vol.26, No.2, (1982)
- [22] Nabok A.V., Richardson T., McCartney C., Cowlam N., Davis F., Stirling C.J.M., Ray A.K., Gacem V., Gibaud A., *Thin Solid Films*, 327-329, 510-514, (1998)
- [23] Lü R., Rao Y., Zhang W., Wang H., *Proceedings of the SPIE Conference on Nonlinear Spectroscopy*, No. 4812-15, 115-124, Seattle (2002)
- [24] Richter C.A., Stewart D.R., *Metrology for Molecular Electronics*, Gomactech, (2003)
- [25] Çapan R., Richardson T.H., Lacey D., *Thin Solid Films*, 415, 236-241, (2002)
- [26] Roberts G.G., *Potential Applications of Langmuir-Blodgett Films*, Editor Roberts G., Langmuir-Blodgett Films, Plenum Press, New York, (1990)
- [27] Çapan R., Alp İ., Richardson T.H., Davis F., *Materials Letters*, 59, 1945-1948, (2005)
- [28] Ulman A. *Applications of LB and SA Films, An Introduction to Ultrathin Organic Films From Landmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press Inc, San Diego, (1991)
- [29] Armitage N.P., Gabriel J.C.P. and Grüner G., *arxiv:cond-mat/0307712*, V1, (2003)
- [30] Nagamura T., *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 68, No. 7, 1449-1454, (1996)
- [31] Alp İ., *Langmuir-Blodgett (LB) İnce Filmlerin Pyroelektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Balıkesir Üniversitesi*, (2004)
- [32] *Türk Gıda Kodeksi-İnsan Tüketimine Sunulan Şekerlerin Analiz Metodları Tebliği, Resmi Gazete, Sayı 24722, (10.04.2002)*

- [33] Kang K.H., Kim J.M., Kim D.K., Jung S.B., Chang J.S., Kwon Y.S., Sensors and Actuators, B77, 293-296, (2001)
- [34] Craig V.S.J., Plunkett M., Journal of Colloid and Interface Science, 262, 126-129, (2003)
- [35] Theory, Operation and Calibration, Stanford Research Systems, Operation and Service Manual, (2004)
- [36] Haliza Abd. Majid W., Pyroelectric Activity in Cyclic and Linear Polysiloxane Langmuir-Blodgett Films, PhD. Thesis, Department of Physics, University of Sheffield, (1994)
- [37] Altında A., Organik Yarıiletken Filmlerin Karakterizasyonu ve Gaz Sensörü Olarak Kullanılması, Doktora Tezi, Fizik Bölümü, Marmara Üniversitesi. (1999)
- [38] Hayderer G., Schmid M., Varga P., Winter H.P. and Aumayr F., American Institute of Physics, Vol. 70, 9, (1999)
- [39] Holloway A.F., Nabok A., Thompson M., Ray A.K., Crowther D. and Siddiqi J., Sensors, 3, 187-191, (2003)
- [40] [http://sci.ege.edu.tr/~eubio/yaz\\_okulu/biyosensor.htm](http://sci.ege.edu.tr/~eubio/yaz_okulu/biyosensor.htm), (20.06.2005)
- [41] [http://www.surface.mat.ethz.ch/research/biointerfaces/instrumental\\_developments/quartz\\_crystal/index](http://www.surface.mat.ethz.ch/research/biointerfaces/instrumental_developments/quartz_crystal/index), (22.14.2004)
- [42] Kreth J., Hagerman E., Tam K., Merritt J., Wong D.T.W., Wu B.M., Myung N.V., Shi W. and Qi F., Quantitative Analyses of Streptococcus Mutans Biofilms with Quartz Crystal Microbalance, Microjet Impingement and Confocal Microscopy, Biofilms, 1, 277-284, (2004)
- [43] Shiratori S.S., Kohno K., Yamada M., Sensors and Actuators, B64, 70-75, (2000)
- [44] Zhang S., Chen Z.K., Bao G.W., Li S.F.Y., Talanta, 45, 727-733, (1998)
- [45] Xu L., Hu X., Lim Y.T., Subramanian V.S., Thin Solid Films, 417, 90-94, (2002)
- [46] Erdik E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, Ankara, (1993)
- [47] Yıldız A., Genç Ö., Bektaş S., Enstrümantal Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, (1993)
- [48] [http://web.visionlearning.com/custom/chemistry/overheads/CHE1.3-online\\_spectra.shtml](http://web.visionlearning.com/custom/chemistry/overheads/CHE1.3-online_spectra.shtml), (15.12.2004)



- [49] Gündüz T., *İnstrümental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, (1993)
- [50] Perkampus H.H., *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Springer-Verlog Berlin Heidelberg, Germany, (1992)
- [51] Ewing G.W., *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, McGraw-Hill Inc., Singapore, (1985)
- [52] Lange R., Balny C., *Biochimica et Biophysica Acta*, 1595, 80-93, (2002)
- [53] Taher M.A., Dehzoeei A.M., Puri B.K., Puri S., *Analytica Chimica Acta*, 367, 55-61, (1998)
- [54] 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, 285-305, (1998)
- [55] Nagata Y., Matsumoto Y., Kanazawa H., *Journal of Chromatography A*, 1036, 177-182, (2004)
- [56] Şahin H.T., *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, Seri A, Sayı 2*, 1302-7085, 57-70, (2002)
- [57] Borrás C., Laredo T., Mostany J., Scharifker B.R., *Electrochimica Acta*, 49, 641-648, (2004)
- [58] Cui Y., Wang M., Chen L., Qian G., *Dyes and Pigments*, 65, 61-66, (2005)
- [59] Ünver H., Karakaş A., Elmali A., Durlu T.N., *Journal of Molecular Structure*, 737, 49-55, (2004)
- [60] Laurenti E., Ghibaudi E., Ardisson S., Ferrari R.P., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 95, 171-176, (2003)
- [61] Cui Y., Wang M., Chen L., Qian G., *Dyes and Pigments*, 62, 43-47, (2004)
- [62] Parry D.A., Sallah M.M., Miller L.S., Peterson I.R. and Hollyoak R., *Supramolecular Science*, 4, 427-435, (1997)
- [63] Miura Y.F., Kurashige Y., Hirano Y., Kawata J., Sugi M., *Thin Solid Films*, 327-329, 443-445, (1998)
- [64] Brook R.A., Dooling C.M., Jones L.T., Richardson T.H., *Materials Science and Engineering*, C22, 427-432, (2002)
- [65] Liu Y., Gong A., Liu M. and Xi F., *New J. Chem.*, 25, 970-974, (2001)
- [66] Singhal R., Chaubey A., Srihirin T., Aphivantrakul S., Pandey S.S., Malhotra B.D., *Current Applied Physics*, 3, 275-279, (2003)
- [67] [http://yunus.hacettepe.edu.tr/~emrecan/stm/afm\\_ve\\_tar.htm](http://yunus.hacettepe.edu.tr/~emrecan/stm/afm_ve_tar.htm), (09.02.2005)

- [68] <http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/afm/introdn.htm>, (23.06.2005)
- [69] Cochran P., Nanometer-Scale Lithography Using an Atomic Force Microscope, University of Pennsylvania, NNIN REU Research Accomplishments, (2004)
- [70] <http://www.asmicro.com/phase.htm>, (20.06.2005)
- [71] Öztürk Z.Z., Kimyasal Sensör Teknolojileri ve Sensör Malzemeleri, Savunma Sanayiindeki Teknolojik Gelişmeler Sempozyumu, Kara Harp Okulu, Ankara, (1997)
- [72] Smith V.C., Chlorine Sensing Properties of Thin Porphyrin Films, PhD. Thesis, Department of Physics, University of Sheffield, (1997)
- [73] Stetter J.R., Penrose W.R. and Yao S., Journal of The Electrochemical Society, 150 (2), 11-16, (2003)
- [74] Walter E.C., Penner R.M., Liu H., Ng K.H., Zach M.P. and Favier F., Surface and Interface Analysis, 34, 409-412, (2002)
- [75] Control Instruments Corporation (973) 575-9114, Fairfield NJ07004 USA, (2004)
- [76] Schöning M.J., Arzdorf M., Mulchandani P., Chen W., Mulchandani A., Sensors and Actuators, B91, 92-97, (2003)
- [77] Çapan R., Evyapan M., Namlı H., Turhan O. and Stanciu A., Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Basımda, Kabul Edilme Tarihi 15 March 2005, Bakınız EK A.
- [78] Otsuki S., Adachi K. and Taguchi T., Analytical Sciences, 14, 633-635, (1998)
- [79] Karlık B., Tehlikeli ve Zararlı Kokuları Gerçek-Zamanlı Tanıma ve Koku Bilgisinin İletimi, Havacılık İleri Teknolojiler ve Uygulamaları Sempozyumu, Hava Harp Okulu, İstanbul, (2004)
- [80] Petty M.C., Biosensors and Bioelectronics, 10, 129-134, (1995)
- [81] Shin H.K., Choi Y.S., Lee B.J., Kwon Y.S., Synthetic Metals, 86, 2253-2254, (1997)
- [82] Nabok A.V., Aseel K., Ray H.K., and Ray A.K., Journal of Materials Chemistry, 10, 189-194, (2000)

# Characterization of a Novel 1,3-Bis(*p*-iminobenzoic acid)indane Langmuir-Blodgett Film for Organic Vapor Sensing

R. Çapan,<sup>1,\*</sup> M. Evyapan,<sup>1</sup> H. Namlı,<sup>2</sup> O. Turhan,<sup>2</sup> and G. A. Stanciu<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Physics Department, and <sup>2</sup>Chemistry Department, Balikesir University, Science Faculty, 10100 Balikesir, Turkey

<sup>3</sup>Center of Microscopy-Microanalysis and Information Processing, University 'Politehnica' of Bucharest,  
 313 Splaiul Independentei, 060032 Bucharest, Romania

In the present paper we report about the Langmuir-Blodgett thin film characterization and organic vapor sensing properties of a novel 1,3-bis(*p*-iminobenzoic acid)indane (IBI) containing polar carboxylic acid groups. LB film properties of IBI material is characterized by UV-visible spectroscopy, atomic force microscopy, and quartz crystal microbalance. Our results show that high-quality and uniform LB films can be prepared with the transfer ratio of over 0.95. Organic vapor sensing properties are studied using quartz crystal microbalance measurement system. IBI film is found to be significantly more sensitive to benzene and the response of LB sample is fast, large, and reversible. The sensitivity of detection of toluene, ethyl alcohol, and isopropyl alcohol is much smaller than that of benzene. This newly synthesized IBI is a suitable molecule for the fabrication of an LB film and can be regarded as a promising sensing material in the development of a room temperature gas sensor for benzene vapor applications.

**Keywords:** Langmuir-Blodgett Thin Film, 1,3-Bis(*p*-iminobenzoic acid)indane, Organic Vapor Sensing, Quartz Crystal Microbalance.

## 1. INTRODUCTION

Different types of organic materials were extensively studied using several thin film deposition techniques for their gas sensing properties such as porphyrin,<sup>1-2</sup> calixarene,<sup>3-5</sup> phthalocyanine,<sup>6,7</sup> poly(methyl methacrylate),<sup>8</sup> polysiloxane,<sup>9,10</sup> poly(3-butoxythiophene) mixed with stearic acid,<sup>11</sup> 5,5'-methylenebis(*N*-hexadecylsilylideneamine).<sup>12</sup>

There is not much information in the literature on the study of indanedione-based materials as a gas sensing application using thin film deposition techniques. However, several indanedione materials are studied for electrical properties,<sup>13,14</sup> second harmonic generation,<sup>15-17</sup> and photonics applications.<sup>18</sup> Novel red electroluminescent (EL) materials using indanedione derivatives were designed and synthesized for emission layer in EL devices by Kim.<sup>19</sup>

A new type of intermolecular charge-transfer dye incorporating indanedione molecules is studied for its optical properties.<sup>20</sup> 2-(*p*-*N*-Hexadecyl-*N*-methylamino)benzylidene-1,3-indanedione is used to the preparation of nonlinear optically active Langmuir-Blodgett layers, and UV-visible spectra indicate that a successive uniform LB film layer was prepared for the investigation of second harmonic generation.<sup>17</sup> Similar investigations using Langmuir-Blodgett thin film deposition techniques have been studied for amphiphilic indanedione-1,3 pyridinium betaine by several researchers.<sup>15,16,21</sup> Another good example of the potential application for indanediones is photoinduced intramolecular electron transfer, studied with a 1,3-indanedione anion and a *N*-pyridinium cation LB film designed as an electron donor/acceptor system.<sup>22</sup>

In the present work, LB film characterization of a novel 1,3-bis(*p*-iminobenzoic acid)indane (IBI) material will be reported using UV-visible, AFM, and QCM measurements. The organic vapor sensing properties of an LB film using

\*Author to whom correspondence should be addressed.



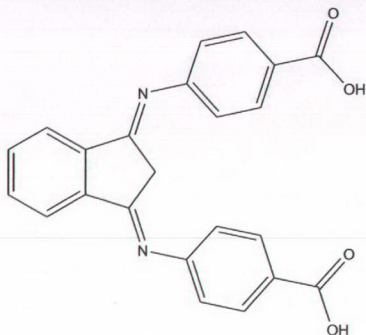


Fig. 1. Chemical structure of material.

an indanedione material have been observed will be given here.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

IBI was synthesized using 1,3-indanedione and *p*-aminobenzoic acid in hexane with a catalytic amount of glacial acetic acid, and the chemical structure of IBI material is shown in Figure 1. IBI was dissolved in a 9 : 1 ratio of chloroform and methanol. The solution,  $0.5 \text{ mg ml}^{-1}$ , was used to take an isotherm and to produce an LB film by spreading on the pure water surface. A time period of 15 min was allowed for the solvent to evaporate before the area enclosed by the barriers was reduced. The  $\Pi$ -A isotherm of IBI was recorded as a function of surface area at pH 6.0, and the compression speed for the monolayer was controlled at  $1000 \text{ mm min}^{-1}$ . The isotherm graph was repeated several times, and the results were found to be reproducible. The temperature of the water subphase was controlled by using a Lauda Ecoline RE 204 model temperature control unit, and all experimental data were taken at room temperature.

LB film deposition on a glass substrate for UV-visible and AFM, on a quartz crystal for QCM measurements was performed at room temperature on a NIMA LB Trough 622 type (Coventry, England) with an area of  $1200 \text{ cm}^2$ . The different numbers of monolayer were deposited on these substrates under a pressure of  $22.5 \text{ mN m}^{-1}$ . The deposition mode for the LB film was Y-type. The UV-visible spectra of LB films were recorded in the ultraviolet and visible spectral region from 250 to 800 nm using a VARIAN CARY 1E UV-visible spectrophotometer in the absorbance mode. Atomic force microscopy analysis was performed by using a Quesant 350 scanning probe microscope. The scale is set in such a way that light colors correspond to higher structures. The images were taken by

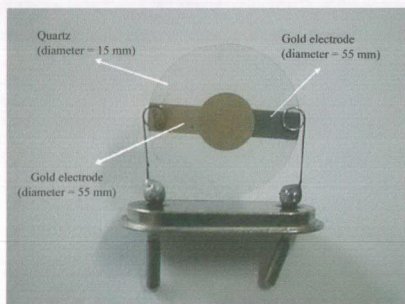


Fig. 2. QCM quartz crystal sandwiched between two electrodes.

using a standard silicon nitride tip (constant force  $12 \text{ N/m}$ ) in the contact mode.

A thinly cut wafer of raw quartz sandwiched between two electrodes in an overlapping keyhole design was used for the QCM measurements and is shown in Figure 2. QCM measurements were performed at room temperature using an in-house designed oscillating circuit and standard quartz crystal with a nominal resonance frequency of 9 MHz. The frequency was measured with a MOTEC FG-513 model function generator and TEKTRONIX TDS 210 model digital oscilloscope.

## 3. EXPERIMENTAL RESULTS

### 3.1. Langmuir Characterization

The measurements of the surface pressure-area ( $\Pi$ -A) isotherms were carried out by the use of a Langmuir trough with a Wilhelmy-type balance. The  $\Pi$ -A isotherm graph of IBI was obtained by reducing the surface area and is shown in Figure 3. The surface pressure starts rising at an area around  $0.8 \text{ nm}^2$  and gradually increases upon compression until the surface pressure rises to nearly  $32 \text{ mN m}^{-1}$  when collapse of the monolayer occurs.

### 3.2. Deposition Process

From the analysis of the isotherm, a surface pressure of  $22.5 \text{ mN m}^{-1}$  was chosen for all deposition processes and the transfer ratio is  $\sim 0.95$  for Y-type LB films deposited onto glass and the QCM substrates. These results indicate that a stable monolayer of IBI formed on the water subphase and a uniform LB deposition occurred onto a glass or QCM crystal substrates.

Figure 4 shows typical UV-visible absorption spectra of a solution in mixture of 90% of chloroform and 10% methanol. The solution exhibits absorption bands at 314, 382, and 590 nm. The absorption peak at 314 nm is from

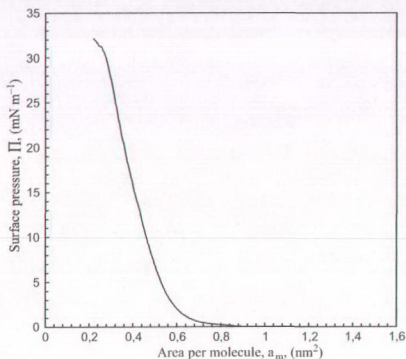


Fig. 3. Isotherm graph of IBI.

the aromatic  $\pi-\pi^*$  transition and the other two peaks with lower intensities are related to  $\pi-\pi^*$  and  $n-\pi^*$  transitions from the imine structure ( $C=N$ ) of the IBI molecule.

Figure 5 displays the UV-visible absorption spectra of the IBI LB films with different numbers of layers, in which three obvious bands at 280, 400, and 615 nm are associated with electronic transitions within the molecular structure. When the number of layers increased, the wavelength of the absorption peaks of the LB films remained unchanged, while the intensities of the absorption peaks increased. The absorbance peaks taken from LB films have a similar feature to the absorbance peaks for the solution.

A linear dependence of the absorbance on the number of layers can be obtained, indicating the reproducible film deposition onto glass substrate. The inset in Figure 5 shows a plot of the absorbance at 615 nm of the deposited LB films versus the number of LB film layers. The three

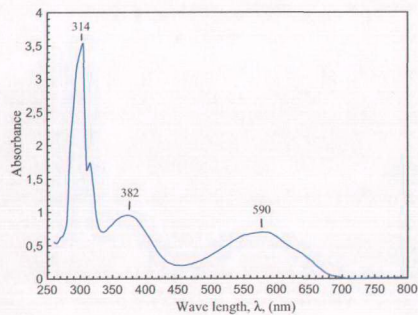


Fig. 4. UV-visible absorption spectra of IBI in a solution.

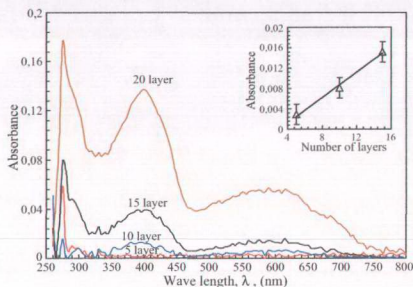


Fig. 5. UV-visible absorption spectra of IBI LB film with a different number of layer.

points indicate a trend for a linear increase, which is actually confirmed with the QCM data. In the latter, indeed it is shown that the amount of material deposited is the same in each deposition step.

In an attempt to determine the quality of LB film multilayers on the QCM crystal, the relationship between the frequency change and mass change is investigated. A quartz crystal with electrodes on both sides will resonate at an extremely well-defined frequency when placed in a suitable electronic control unit. The resonant frequency depends on the area of the electrode and thickness of the quartz crystal. The resonant frequency of the crystal is extremely sensitive to small mass changes. The change in resonant frequency,  $\Delta f$ , has been shown to be directly proportional to the mass deposition on the quartz crystal and this relation can be given by<sup>23</sup>

$$\Delta f = \frac{2f_0^2 \Delta m}{\rho_q v_q A} \quad (1)$$

where  $f_0$  is the initial oscillation frequency,  $\rho_q$  is the density of piezoelectric slab,  $v_q$  is the propagation speed of acoustic waves in the quartz,  $\Delta m$  is the change in mass associated with the deposition, and  $A$  is the electrode area.

In LB films,  $\Delta f$  should be related directly to the mass of the bilayer and the change in resonant frequency for LB films may be written by

$$\Delta f = \frac{2f_0^2 \Delta m N}{K_q} \quad (2)$$

where  $N$  is the number of deposition layers,  $\Delta m$  is the mass per unit area per layer, and  $K_q = \rho_q v_q$ . It is clear that the linear relationship confirms that the transfer process of the LB film is highly reproducible. Figure 6 shows a plot of the change in the resonant frequency against the number of deposited layers for IBI LB film. From the Figure 6, this linear relationship suggests that equal mass per unit area is deposited onto the quartz crystal during the transfer



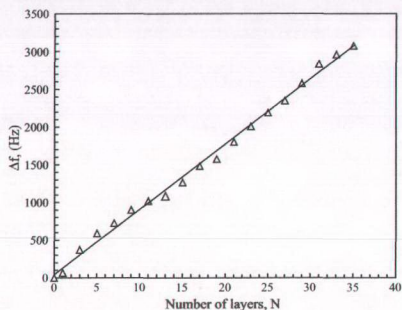


Fig. 6. Plot of the change in the resonant frequency, as a function of number of layer.

of each bilayer. The gradient of this graph shows that the typical frequency shift,  $\Delta f$ , is  $\sim 194$  Hz per bilayer. The mass deposited on the quartz crystal per bilayer can be calculated as 224 ng by using Eq. 2.

The morphological examination of IBI LB film was carried out using atomic force microscope in contact mode. Figure 7 depicts an atomic force microscope image of a 15 layer IBI assembly deposited at a rate of 1000  $\text{mm min}^{-1}$  onto an optically flat hydrophilic glass substrate. LB film exhibited a smooth, compact, uniform, and void-free morphology with a root-mean-square (rms) value between 0.3 and 0.5 nm. This measurement was repeated using LB film samples with a different number of layers and the surface roughness of the film increases when the number of layer increased. The thickness obtained from AFM measurements is almost linearly increasing with the number of layers. The thickness per layer for IBI LB films is obtained in the range 1.5–2.5 nm using an AFM picture and the

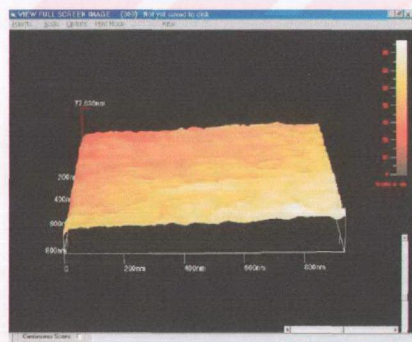


Fig. 7. AFM image for a 15-layer LB film sample.

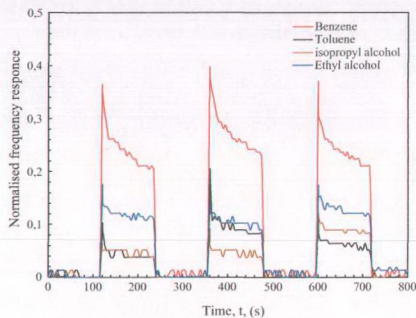


Fig. 8. Kinetic response IBI LB films to organic vapors.

molecular thickness of IBI is calculated as 1.8 nm by using Corey-Pauling-Koltun (CPK) model.

### 3.3. Organic Vapor Properties

The kinetic response of the LB sample to the benzene ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), toluene ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ), ethyl alcohol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), and isopropyl alcohol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) vapors was recorded by measuring the frequency changes. Figure 8 shows the variation of the frequency changes as a function of time when the sample was periodically exposed to the organic vapors for 2 min followed by the injection of dry air for a further 2 min period. The LB film sample from IBI material is found to be significantly more sensitive to benzene vapor than other organic vapors, and as soon as air was injected to the gas cell, the LB sample was found to recover almost fully. The response in terms of frequency changes in the graph to the exposure of benzene vapor is fast, large, and

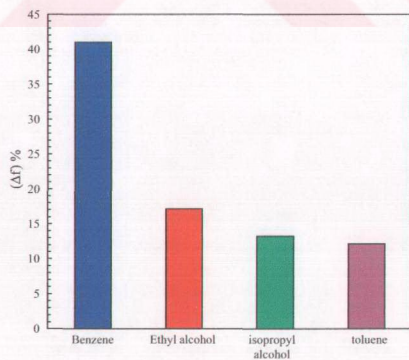


Fig. 9. Frequency change of LB films for organic vapors.

reproducible, and full recovery was observed after flushing the gas cell with fresh air, the facts typically observed for adsorption of organic vapors of high concentration in IBI LB film. Values of  $\Delta f$ , which indicates the degree of response, are measured with an accuracy of 1% Hz. The change in frequency is altered by 41% when benzene is present and similar calculations were carried out for the other vapors shown in Figure 9. According to the degree of frequency change, IBI is reasonably selective for benzene. Benzene is a nonpolar solvent and toluene, ethyl alcohol, and isopropyl alcohol are expected to show stronger solvation than benzene.

#### 4. CONCLUSION

Novel 1,3-bis(*p*-iminobenzoic acid)indane molecules were successfully deposited onto glass and quartz crystal substrates by Langmuir-Blodgett thin film deposition technique. UV-visible, AFM, and QCM results show that a high quality and uniform LB film is produced with a transfer ratio of over 0.95. IBI film is found to be significantly more sensitive to benzene vapor than other vapors. The response in terms of frequency change to the exposure of benzene vapor is fast, large, and reversible. The IBI LB film may find potential applications in the development of room temperature gas sensors for benzene vapor.

**Acknowledgment:** We thank Mustafa Karapinar for his useful discussion on the QCM system.

#### References and Notes

1. T. H. Richardson, C. M. Dooling, O. Worsfold, L. T. Jones, K. Kato, K. Shinbo, F. Kaneko, R. Tregonning, M. O. Vysotsky, and C. A. Hunter, *Colloids Surf. A* 198, 843 (2002).
2. J. M. Pedrosa, C. M. Dooling, T. H. Richardson, R. K. Hyde, C. A. Hunter, M. T. Martin, and L. Camacho, *Mater. Sci. Eng.: C* 22, 433 (2002).
3. A. K. Hassan, A. K. Ray, A. V. Nabok, and T. Wilkop, *Appl. Surf. Sci.* 182, 49 (2001).
4. A. K. Hassan, A. K. Ray, A. V. Nabok, and F. Davis, *Sens. Actuators B* 77, 638 (2001).
5. R. A. Brook, C. M. Dooling, L. T. Jones, and T. H. Richardson, *Mater. Sci. Eng.: C* 22, 427 (2002).
6. S. Capone, R. Rella, P. Siciliano, L. Vasanelli, L. Valli, and L. Troisi, *Thin Solid Films* 327, 465 (1998).
7. R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, A. Tepore, L. Valli, and A. Zocco, *Thin Solid Films* 286, 256 (1996).
8. R. Çapan, A. K. Ray, A. K. Hassan, and T. Tanrisever, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, 1115 (2003).
9. R. Casalini, J. N. Wilde, J. Nagel, U. Oertel, and M. C. Petty, *Sens. Actuators B* 57, 28 (1999).
10. S. Zhang, Z. K. Chen, G. W. Bao, and S. F. Y. Li, *Talanta* 45, 727 (1998).
11. X. Lingge, H. Xiao, T. L. Yee, and V. S. Subramanian, *Thin Solid Films* 417, 90 (2002).
12. M. C. Petty, C. Pearson, A. P. Monkman, R. Casalini, S. Capaccioli, and J. Nagel, *Colloids Surf. A* 171, 159 (2000).
13. I. Muzikante, E. Fonavs, and E. A. Silinsh, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 6, 283 (1996).
14. I. Muzikante, E. Fonavs, E. A. Silinsh, B. Yang, F. Ciuchi, B. Dubini, and D. Honig, *Supramolecular Sci.* 4, 399 (1997).
15. M. A. Rutkis, E. Wistus, S. E. Lindquist, E. Mukhtar, G. Liberts, V. A. Zauls, A. B. Klimkans, and E. A. Silinsh, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 6, 39 (1996).
16. D. Ding, T. Kaambre, S. Ljungstrom, Y. Chen, K. Siegbahn, E. Wistus, P. Swenson, and E. Mukhtar, *Appl. Surf. Sci.* 96, 581 (1996).
17. H. Schwartz, R. Mazor, V. Khodorkovsky, L. Shapiro, J. T. Klug, E. Kovalev, G. Meshulam, G. Berkovic, Z. Kotler, and S. Efrima, *J. Phys. Chem. B* 105, 5914 (2001).
18. O. Dubrovich, M. Utiinans, V. Zauls, and O. Neilands, *Mater. Sci. Eng. C*, 8 (1999).
19. D. U. Kim, S. H. Paik, S. H. Kim, Y. H. Tak, Y. S. Han, S. D. Kim, K. B. Kim, H. J. Ju, and T. J. Kim, *Mater. Sci. Eng. C* 24, 147 (2004).
20. P. Maslak, A. Chopra, C. R. Moylan, R. Wortmann, S. Lebus, A. L. Rheingold, and G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 1471 (1996).
21. G. J. Ashwell, *J. Mater. Chem.* 9, 1991 (1999).
22. M. Utiinans and O. Neilands, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 9, 19 (1999).
23. G. Sauerbrey, *Z. Phys.* 155, 206 (1959).

Received: 24 February 2005. Revised/Accepted: 15 March 2005.



## 1,3-İNDANDİON AMİN TÜREVLERİNE AİT LANGMUIR ÖZELLİKLERİ

*RİFAT ÇAPAN\**, *MURAT EVYAPAN\**, *HİLMİ NAMLI\*\**, *ONUR TURHAN\*\**

\*Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 10100 Balıkesir, Türkiye,  
[rcapan@balikesir.edu.tr](mailto:rcapan@balikesir.edu.tr), [muratevyapan@yahoo.com](mailto:muratevyapan@yahoo.com)

\*\*Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 10100 Balıkesir, Türkiye,  
[hnamli@balikesir.edu.tr](mailto:hnamli@balikesir.edu.tr), [oturhan@balikesir.edu.tr](mailto:oturhan@balikesir.edu.tr)

Aşırı ince Langmuir-Blodgett (LB) film, su yüzeyi üzerinde yüzen ve nanometre mertebesindeki kalınlıkta olan, organik ince tabakanın katı bir yüzeye aktarılması ile üretilmektedir. LB filmin üretim aşamasından önce, organik maddenin su yüzeyindeki Langmuir özellikleri (isoterm grafiği) incelenmelidir. Bu çalışmada 1,3-indandion dodesil amin ve 1,3-indandion fenilhidrazin türevlerinin isoterm grafikleri elde edilmiş ve katı yüzeye transfer edilmesi UV-görünür spektrofotometresi kullanılarak takip edilmiştir. 1,3-indandion dodesil amin maddesinde gaz, katı, sıvı fazları gözlenmiş ve 15 mN/m değerinde de su yüzeyindeki düzenli tabakanın dağıldığı (collapse) gözlenmiştir. 1,3-indandion fenilhidrazin maddesinde ise iki faz geçişi gözlenmiş ve ince tabakaya ait dağılma gözlenmemiştir. Elde edilen isoterm grafikleri ve alınan UV-görünür spektrumları detaylı bir şekilde verilecektir.

1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit)ından Langmuir-Blodgett filmlerinin karakterizasyonu ve organik buhar duyarlılığı

MURAT EYİAPAN<sup>\*</sup>, RİFAT ÇAPAN<sup>\*</sup>, HİLMİ NAMLI<sup>\*\*</sup>, ONUR TURHAN<sup>\*\*</sup>  
GEORGE STANCIU<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 10100 Balıkesir, Türkiye,  
[rcapan@balikesir.edu.tr](mailto:rcapan@balikesir.edu.tr), [murateyapan@yahoo.com](mailto:murateyapan@yahoo.com)

<sup>\*\*</sup>Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 10100 Balıkesir, Türkiye,  
[hnamli@balikesir.edu.tr](mailto:hnamli@balikesir.edu.tr), [oturhan@balikesir.edu.tr](mailto:oturhan@balikesir.edu.tr)

<sup>\*\*\*</sup>University "Politehnica" of Bucharest, Department of Physics, Bükreş/Romanya

Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri su yüzeyi üzerinde yüzen organik ince tabakaların katı bir yüzeye aktarılması ile üretilmektedir. Üretilen bu ince filmler zararlı gazlara karşı üretilen gaz sensörlerinde duyarlı bölge olarak kullanılabilir. Bu çalışmada 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit)ından maddesi ile LB filmleri üretilerek bazı organik buharlara karşı tepkisi incelenmiştir. 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit)ından maddesinin önce su yüzeyi üzerindeki davranışlarını gösteren isotherm grafiği elde edilmiştir. Isotherm grafiğinden alınan bilgiler doğrultusunda LB ince filmleri üretilmiştir. Katı yüzey olarak kullanılan cam ve kuartz yüzeyler üzerine transfer edilen LB filmlerinin, UV-görünür spektrofotometresi, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve kuartz kristal mikrobalsans (QCM) sistemi kullanılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. QCM sisteminde, kuartz yüzey üzerine üretilen LB filmi, organik buharlara (benzen, etil alkol, metanol, izopropil alkol) maruz bırakılarak gazlara karşı duyarlılığı ölçülmüştür. Elde edilen karakterizasyon ve organik buhar işlemi sonuçları ayrıntılı bir şekilde verilecektir.