

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

**KENDİLİĞİNDEN YIĞILMA VE DÖNEL KAPLAMA YÖNTEMLERİ İLE  
ÜRETİLEN ORGANİK İNCE FİMLERİN GAZ ALGILAYICI  
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**İnci ÇAPAN**

**Balıkesir, Haziran-2008**

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

KENDİLİĞİNDEN YIĞILMA VE DÖNEL KAPLAMA YÖNTEMLERİ İLE  
ÜRETİLEN ORGANİK İNCE FİLMERİN GAZ ALGILAYICI  
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

DOKTORA TEZİ

İnci ÇAPAN

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Çelik TARIMCI

Sınav Tarihi: 20.06.2008

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Çelik TARIMCI (Danışman-AÜ)

Doç. Dr. Matem ERDOĞAN (BAÜ)

Doç. Dr. Asuman AYDIN (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Hüseyin SARI (AÜ)

Yrd. Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ (ÇÜ)

Balıkesir, Haziran-2008

## ÖZET

### KENDİLİĞİNDEN YIĞILMA VE DÖNEL KAPLAMA YÖNTEMLERİ İLE ÜRETİLEN ORGANİK İNCE FİMLERİN GAZ ALGILAYICI ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

İnci ÇAPAN

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Fizik Anabilim Dalı

(Doktora Tezi / Tez Danışmanı : Prof. Dr. Çelik TARIMCI)

Balıkesir, 2008

Bu çalışmada, kendiliğinden yığılma ve dönel kaplama yöntemleri kullanılarak üretilen PMMA polimer ince filmlerin karakterizasyonu UV-Görünür Bölge Spektroskopisi, Atomik Kuvvet Mikroskobu ve Spektroskopik Elipsometri kullanılarak incelenmiştir. Üretilen bu ince filmlerin gaz etkileşme özellikleri Kuartz Kristal Mikrobals ve Yüzey Plazmon Rezonansı teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

İnce filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi sonucu her iki ince film üretim yöntemi ile üretilen ince filmlerin de alttaş üzerine üretiminin gerçekleştirilebildiği anlaşılmış ve elde edilen sonuçların daha önce PMMA polimer ince filmleri için elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Kendiliğinden yığılma yöntemiyle üretilen ince filmlerin her tabakanın kalitesinin birbirine benzer olduğu sonucuna Kuartz Kristal Mikrobals incelemeleri sonucu varılmıştır. Dönel kaplama ince film üretim yöntemi ile üretilen ince filmlerin üretimi esnasında uygulanan dönme hızının film kalınlığına etki ettiği UV-Görünür Bölge spektroskopisi sonuçları ile belirlenmiştir.

Gaz etkileşme özellikleri incelenen ince filmlerin test edilen gazların incelenen derişim aralıklarında bu gazlara karşı duyarlı, geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir tepkiler verdiği gözlenmiştir. Gaz etkileşme özellikleri incelenen gazların dipol momentleri, çözünürlük parametreleri ve molar hacimleri cinsinden yorumlanmıştır. Gazların önce ince filmin yüzeyinde adsorplanarak ince bir film tabakası oluşturması ve daha sonra ince flmin içine doğru nüfuz etmesi ile açıklanan iki aşamalı bir gaz etkileşme mekanizması önerilmiştir.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER :** İnce film / İnce film karakterizasyonu / dönel kaplama ince film üretim tekniği / kendiliğinden yığılma ince film üretim tekniği / gaz algılayıcı / gaz etkileşme mekanizması

## **ABSTRACT**

### **DETERMINATION OF GAS SENSING PROPERTIES OF ORGANIC THIN FILMS FABRICATED USING SELF ASSEMBLY AND SPIN COATING THIN FILM FABRICATION TECHNIQUES**

**İnci ÇAPAN**

**Balıkesir University, Institute of Science, Department of Physics**

**(Ph. D. Thesis / Supervisor : Prof. Dr. Çelik TARIMCI)**

**Balıkesir- Turkey, 2008**

In this work, characterisation of PMMA polymer thin films that have been fabricated using self assembly and spin coating thin film fabrication techniques has been investigated using UV-Visible Spectroscopy, Atomic Force Microscopy and Spectroscopic Ellipsometry. Gas sensing properties of these thin films have been investigated using Quartz Crystal Microbalance and Surface Plasmon Resonance techniques.

The structural characterisation of thin films showed that thin films have been successfully fabricated onto substrates using both thin film fabrication methods and obtained results were found to be in agreement with the previous results obtained for PMMA polymer thin films. Quartz Crystal Microbalance results showed that all individual self assembled thin film layers were similar with each other. UV-Visible Spectroscopy results showed that the spin speed of the substrates which is applied during the fabrication of spin coated thin films influence the thicknesses of the spin coated thin films.

Thin films which the gas sensing properties have been investigated were found to be sensitive to these analyte gases within the investigated range of concentration, and were giving reversible and reproduceable responses. Gas sensing properties were investigated in terms of dipole moments, solubility parameters and molar volumes of the analyte gases. A gas sensing mechanism has been proposed that in the first step of the mechanism gas molecules form a wet layer on top of the polymer thin film as a result of adsorption and in the second step gas molecules diffuse within the thin film structure.

**KEY WORDS :** Thin film / Thin film characterisation / Spin coating thin film fabrication technique / Self Assembly thin film fabrication technique / gas sensor / gas sensing mechanism

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER</b>	ii
<b>ABSTRACT, KEY</b>	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b>	iv
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	vii
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b>	xiii
<b>ÖNSÖZ</b>	xv
<b>1. GİRİŞ</b>	1
1.1 Hava Kirliliğine Neden Olan Faktörler	2
1.1.1 Hava Kirliliğine Neden Olan Kirleticiler	3
1.1.2 Bu Çalışmada İncelenmek Üzere Seçilen Hava Kirletici Gazlar	5
1.1.2.1 Benzen Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına olan Zararlı Etkileri	5
1.1.2.2 Toluen Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına olan Zararlı Etkileri	6
1.1.2.3 n-Hekzan Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına olan Zararlı Etkileri	7
1.1.2.4 Ksilen Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına olan Zararlı Etkileri	9
1.1.2.5 İzopropil Alkol Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına olan Zararlı Etkileri	10
1.1.2.6 Butanol Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına olan Zararlı Etkileri	11
1.1.2.7 Etanol Gazının Özellikleri Ve İnsan Sağlığına olan Zararlı Etkileri	11
1.1.2.8 Kloroform Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına olan Zararlı Etkileri	12
1.1.2.9 Diklorometan Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına olan Zararlı Etkileri	13
1.1.2.8 Trikloroetilen Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına olan Zararlı Etkileri	14
1.2 Gaz Algılayıcılar	18
1.2.1 Gaz Algılayıcılarının Temel Çalışma İlkeleri	19
1.2.2 Kullanımda Olan Gaz Algılayıcı Çeşitleri	20
1.2.3 Kimyasal Etken Maddeler	22
1.2.4 İdeal Bir Gaz Algılayıcıda Bulunması Beklenen Özellikler	23
1.3. Doktora Çalışmasının Amacı ve Tezde Ele Alınan Başlıca Konular	24
<b>2. KURAMSAL İLKELER</b>	26
2.1 Kuartz Kristal Mikrobalans (KKM) Tekniği	26
2.1.1 Piezoelektrik Olay	26
2.1.2 Piezoelektrik Olayın Kuartz Kristal Mikrobalans Tekniğinde Kullanılması	28
2.1.3 Kuartz Kristal Mikrobalans Yönteminin Gaz Algılayıcı Uygulamalarında Kullanımı	31
2.2 Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) Yöntemi	36
2.2.1 Yüzey Plazmonları ve Yüzey Plazmon Rezonansı	36

2.2.2	Yüzey Plazmon Rezonans Yönteminin Gaz Algılayıcı Uygulamalarında Kullanılması	40
2.2.1.1	Yüzey Plazmon Rezonansı Eğrileri (SPR eğrileri)	42
2.2.2.2	Yüzey Plazmon Rezonansı Düzenegi Kullanılarak Yapılan Kinetik Çalışmalar	44
<b>3.</b>	<b>MATERYAL VE YÖNTEM</b>	<b>45</b>
3.1	Örnek hazırlama	45
3.1.1	Kendiliğinden Yığılma İnce Film Üretim Tekniği	45
3.1.2	Dönel Kaplama İnce Film Üretim Yöntemi	46
3.2	İnce Filmlerin Özelliklerinin Belirlenmesi	48
3.2.1	Mor Ötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi	49
3.2.2	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM)	51
3.2.3	Spektroskopik Elipsometri (SE)	54
3.2.4	Kuartz Kristal Mikrobals (KKM)	56
3.2.5	Yüzey Plazmon Rezonansı (SPR)	56
3.3	Kullanılan Kimyasallar	58
3.3.1	Poli metil (metakrilat) (PMMA) maddelerinin özellikleri	58
3.3.2	Antrasen Etiketlenmiş Poli Metil (Metakrilat) (PMMA) Maddelerinin Özellikleri	59
3.3.3	Çalışma Sırasında Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	60
<b>4.</b>	<b>İNCE FİLMLEİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ</b>	<b>61</b>
4.1	Kendiliğinden Yığılma (SA) İnce Film Üretim Yöntemi Kullanılarak Üretilen Filmlere ait Sonuçlar	61
4.2	Dönel Kaplama İnce Film Üretim Yöntemi Kullanılarak Üretilen İnce Filmlere ait Sonuçlar	65
4.2.1	UV-Görünür Bölge sonuçları	66
4.2.2	Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri	68
4.2.2.1	P1 Polimeri Kullanılarak Üretilen İnce Filme ait AKM Görüntüleri	68
4.2.2.2	P5 Polimeri Kullanılarak Üretilen İnce Filme ait AKM Görüntüleri	70
4.2.2.3	Ant2-PMMA Polimeri Kullanılarak Üretilen İnce Filme ait AKM Görüntüleri	75
4.2.3	Spektroskopik Elipsometri ve SPR Eğrileri Kullanılarak Elde Edilen Kalınlık Ölçümü Sonuçları	81
4.2.3.1	P1-P5 Polimeri ile Üretilen İnce Filmlere ait Kalınlık Ölçümü Sonuçları	81
4.2.3.2	Ant1-PMMA - Ant3-PMMA Polimeri ile Üretilen İnce Filmlere ait Kalınlık Ölçüm Sonuçları	82
4.2.3.3	P5 Polimeri ile Farklı Alttaş Dönme Hızlarında Üretilen İnce Filmlere ait SPR Kalınlık Ölçüm Sonuçları	82
<b>5.</b>	<b>İNCE FİLMLEİN GAZLARLA ETKİLEŞMESİ</b>	<b>84</b>
5.1	Kendiliğinden Yığılma İnce Film Üretim Tekniği ile Üretilen İnce Filmlerin Gaz Etkileşme Özellikleri	84

5.2	Dönel Kaplama İnce Film Üretim Tekniği ile Üretilen İnce Filmlerin Gaz Etkileşme Özellikleri	88
5.2.1	P1-P5 İnce Filmlerin Gaz Etkileşme Özellikleri	88
5.2.1.1	P1-P5 İnce Filmlerin BTEX Gazları ile Etkileşme Özellikleri	88
5.2.1.1.1	SPR Eğrileri	88
5.2.1.1.2	Kinetik Çalışmalar	92
5.2.1.2	P1-P5 İnce Filmlerin Kloroform, DCM ve TCE Gazları ile Etkileşme Özellikleri	97
5.2.1.2.1	SPR Eğrileri	97
5.2.1.2.2	Kinetik Çalışmalar	99
5.2.1.3	P1-P5 ince filmlerin alkol gazları ile etkileşme özellikleri	103
5.2.1.3.1.	SPR eğrileri	103
5.2.1.3.2.	Kinetik çalışmalar	105
5.2.1.4	Farklı Kalınlıklarda Üretilen P5 İnce Filmlerin Gaz Etkileşme Özellikleri	108
5.2.1.4.1	SPR Eğrileri	108
5.2.1.4.2	Kinetik Çalışmalar	110
5.2.2	Ant1-PMMA – Ant3-PMMA İnce Filmlerin Gaz Etkileşme Özellikleri	114
5.2.2.1	SPR Eğrileri	114
5.2.2.2	Kinetik Çalışmalar	115
<b>6.</b>	<b>SONUÇ VE TARTIŞMA</b>	<b>119</b>
<b>7.</b>	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>122</b>
<b>EK A:</b>	<b>FRESNEL YANSIMA VE GEÇİRME KATSAYILARI</b>	<b>132</b>
<b>EK B:</b>	<b>PARTİSYON KATSAYISININ TANIMI VE ÇIKARILIŞI</b>	<b>133</b>
<b>EK C:</b>	<b>SAUERBREY DENKLEMİNİN ÇIKARILIŞI</b>	<b>134</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 1.1	Benzen molekülünün kimyasal yapısı	6
Şekil 1.2	Toluen molekülünün kimyasal yapısı	7
Şekil 1.3	n-hekzan molekülünün kimyasal yapısı	8
Şekil 1.4	Ksilen molekülünün kimyasal yapısı	9
Şekil 1.5	İzopropil alkol molekülünün kimyasal yapısı	10
Şekil 1.6	Butanol molekülünün kimyasal yapısı	11
Şekil 1.7	Etanol molekülünün kimyasal yapısı	12
Şekil 1.8	Kloroform molekülünün kimyasal yapısı	12
Şekil 1.9	Diklorometan molekülünün kimyasal yapısı	13
Şekil 1.10	Trikloroetilen molekülünün kimyasal yapısı	15
Şekil 1.11	Kullanımda olan bazı gaz algılayıcılar	19
Şekil 1.12	Gaz algılayıcılarının çalışma ilkelerinin şematik gösterimi	20
Şekil 2.1	Farklı modlarda titreşen kuartz kristal	27
Şekil 2.2	(a) Doğal, (b) AT-kesim ve (c) BT-kesim kuartz kristali	28
Şekil 2.3	Elektronik devreye bağlanan kuartz kristalinin (a) önden (b) yandan görünümü	29
Şekil 2.4	Kuartz kristal mikrobalans sisteminin düzeneği	29
Şekil 2.5	Kalınlık makaslama modunda titreşim yapan rezonans durumundaki kuartz titreşicinin Butterworth-Van Dyke eşdeğer devresi	30
Şekil 2.6	Yüzeyine kütle eklenen kuartz kristale ait eşdeğer devre	32
Şekil 2.7	İdeal bir ince film üretimi sırasında tabaka sayısına bağlı olarak rezonans frekanstaki değişim	33



Şekil 2.8	İdeal bir gaz algılayıcıya ait kinetik çalışma (a) ve ideal gaz algılayıcıda bulunması beklenen kimyasal seçicilik (b), geri dönüşümlülük (c), tekrarlanabilirlik (d) ve hızlı tepki (e) gibi özellikleri taşımayan gaz algılayıcılara ait kinetik çalışma	35
Şekil 2.9	Yüzey plazmonlarına eşlik eden optik alanın manyetik bileşeninin metal-dielektrik arayüzeyindeki davranışı	37
Şekil 2.10	(a) İç tam yansıma kullanılarak oluşturulan yüzey plazmonlarının hareket doğrultusu (b) Üç tabakalı Kretschmann modeli	38
Şekil 2.11	Yansıyan ışık şiddetinin s ve p bileşenlerinin ( $R_s$ ve $R_p$ ) gelme açısına bağlı değişimi	40
Şekil 2.12	Yüzey plazmon rezonansı deneysel düzeneğinin şematik şekli ve gaz hücresi	41
Şekil 2.13	(a) Cam alttaş üzerine büyütülen altın tabaka, altın tabaka üzerine kaplanan ince film, gaz ile etkileşen ince film ve ince filmin gaz ile etkileşme sonrasında geri dönüşümüne ait SPR eğrileri (b) aynı SPR eğrisinin rezonans açısı civarındaki görünümü	43
Şekil 3.1	Dönel kaplama ince film üretim sisteminin şematik şekli	47
Şekil 3.2	Deneysel çalışmalarda kullanılan dönel kaplama sisteminin bir görünümü	48
Şekil 3.3	Işığın madde ile etkileşimi	49
Şekil 3.4	Mor ötesi-Görünür bölge spektrofotometrelerinin temel elemanları	50
Şekil 3.5	Atomik kuvvet mikroskobunun temel elemanları	52
Şekil 3.6	(a) Büyük ve (b) küçük konik açılara sahip iğnelerin oluşturdukları yüzey görüntüleri	52
Şekil 3.7	Elipsometrik ölçüm sisteminin çalışma ilkesi ile birlikte şematik şekli	54
Şekil 3.8	Elipsometri hesapları için oluşturulan model	55
Şekil 3.9	SPR deneysel düzeneğinin bir görüntüsü	57
Şekil 3.10	Gaz ölçümü deneylerinde kullanılan gaz hücresi	58
Şekil 3.11	PMMA maddesinin kimyasal yapısı	58

Şekil 3.12	Antrasen etiketlenmiş poli(metil metakrilat) (Ant-PMMA) polimerinin kimyasal yapısı	59
Şekil 4.1	PMMA serisinin (P1-P5) kloroform çözeltilerine ait UV-görünür bölge spektroskopisi sonuçları	62
Şekil 4.2	Kendiliğinden yığılma ince film üretim yöntemi kullanılarak kuartz cam alttaş üzerine farklı tabaka sayılarında üretilen P3 ince filmlerine ait UV-Görünür bölge sonuçları	63
Şekil 4.3	Kuartz cam üzerine kendiliğinden yığılma ince film yöntemi ile üretilmiş 8 tabakadan oluşan ince filmin 5 µm x 5 µm ölçekli 3 boyutlu AKM görüntüsü	63
Şekil 4.4	1 µm x 1 µm ebadlarında kuartz cam üzerine kendiliğinden yığılma ince film tekniği ile üretilmiş 8 tabakadan oluşan ince filmin 2 boyutlu AFM görüntüsü	64
Şekil 4.5	Üretilen tabaka sayısına bağlı olarak rezonans frekansındaki değişim	65
Şekil 4.6	Sabit dönme hızında üretilen P1-P5 polimer ince filmlerine ait UV-Görünür Bölge sonuçları	66
Şekil 4.7	Farklı dönme hızlarında üretilen P1 polimer ince filmlerine ait UV-Görünür Bölge sonuçları	67
Şekil 4.8	Ant1-Ant3 PMMA polimerinin 2000 rpm alttaş dönme hızında üretilen ince filmlerine ait UV-Görünür Bölge spektroskopisi sonuçları	67
Şekil 4.9	P1 ince filminin 5 µm x 5 µm ebadında iki boyutlu bir yüzey görüntüsü	69
Şekil 4.10	P1 ince filminin 5 µm x 5 µm ebadında iki boyutlu bir yüzey görüntüsünün parçacık analizi	69
Şekil 4.11	P5 ince filmine ait iki boyutlu (a) 10 µm x 10 µm (b) 5 µm x 5 µm ve (c) 1 µm x 1 µm ebadlarındaki AKM görüntüleri	71
Şekil 4.12	P5 ince filmine ait (a) 10 µm x 10 µm (b) 5 µm x 5 µm ve (c) 1 µm x 1 µm ebadlarındaki parçacık analizleri	72
Şekil 4.13	P5 ince filmine ait 1 µm x 1 µm ebadlarındaki AKM görüntüsünün kesit analizi	74
Şekil 4.14	P5 ince filmine ait 10 µm x 10 µm ebadlarındaki AKM görüntüsünün pürüzlülük analizi	74

Şekil 4.15	Ant2-PMMA ince filmine ait (a) 10 µm x 10 µm ve (b) 1 µm x 1 µm ebadlarındaki 3 boyutlu AKM görüntüleri	76
Şekil 4.16	Ant2-PMMA ince filmine ait (a) 10 µm x 10 µm ve (b) 1 µm x 1 µm ebadlarındaki iki boyutlu AKM görüntüsü	77
Şekil 4.17	Ant2-PMMA ince filmine ait (a) 10 µm x 10 µm ve (b) 1 µm x 1 µm ebadlarındaki kesit analizleri	78
Şekil 4.18	Ant2-PMMA ince filmine ait (a) 10 µm x 10 µm ve (b) 1 µm x 1 µm ebadlarındaki pürüzlülük analizleri	80
Şekil 4.19	1 µm x 1 µm ebadlarındaki Ant2-PMMA ince filmine ait parçacık analizi	81
Şekil 5.1	10 tabakalı PMMA ince filminin KKM gaz hücresine enjekte edilen 20'şer mikrolitre benzen, toluen, kloroform ve izopropil alkole karşı verdiği tepkiler	85
Şekil 5.2	10 tabakalı P3 ince filminin KKM gaz hücresine enjekte edilen 20 µl kloroform ile ardışık etkileşmesine ait kinetik etkileşme grafiği	85
Şekil 5.3	16 tabakalı P3 ince filmin 20 µl toluen ile 600 s süre etkileşmesine ait kinetik çalışma	87
Şekil 5.4	16 tabakalı P3 ince filmin 20 µl ve 40 µl toluen ile 600 s süre etkileşmesine ait kinetik çalışma	87
Şekil 5.5	P1 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, P1 ince filmi, P1 ince filminin doymuş benzen gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen SPR eğrileri	89
Şekil 5.6	P1 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, P1 ince filmi, P1 ince filminin doymuş toluen gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen SPR eğrileri	90
Şekil 5.7	P1 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, P1 ince filmi, P1 ince filminin doymuş n-hekzan gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen SPR eğrileri	90
Şekil 5.8	P1 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, P1 ince filmi, P1 ince filminin doymuş ksilen gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen SPR eğrileri	91
Şekil 5.9	P1-P5 filmleri ile benzen gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar	93

Şekil 5.10	P1-P5 filmleri ile toluen gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar	93
Şekil 5.11	P1-P5 filmleri ile n-hekzan gazı kullanılarak yapılan kinetik Çalışmalar	94
Şekil 5.12	P1-P5 filmleri ile ksilen gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar	94
Şekil 5.13	P2 filmine ait kalibrasyon eğrileri	95
Şekil 5.14	P1 filminin doymuş benzen gazı ile kinetik çalışma	97
Şekil 5.15	P1 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, P1 ince filmi, P1 ince filminin doymuş kloroform gazı ile etkileşmesi esnasında ve etkileşmesi sonrasında elde edilen SPR eğrileri	98
Şekil 5.16	P1-P5 filmleri ile kloroform gazı kullanılarak yapılan kinetik Çalışmalar	99
Şekil 5.17	P1-P5 filmleri ile DCM gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar	100
Şekil 5.18	P1-P5 filmleri ile TCE gazı kullanılarak yapılan kinetik Çalışmalar	100
Şekil 5.19	P1 filminin kloroform, DCM ve TCE gazlarının farklı derişimleri ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kalibrasyon eğrileri	101
Şekil 5.20	P5 ince filminin 3 kez arka arkaya doymuş kloroform gazı ile etkileşmesine ait kinetik çalışma	102
Şekil 5.21	P1 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, P1 ince filmi, P1 ince filminin doymuş propanol gazı ile etkileşmesi esnasında ve etkileşmesi sonrasında elde edilen SPR eğrileri	104
Şekil 5.22	P1-P5 filmleri ile butanol gazı kullanılarak yapılan kinetik Çalışmalar	105
Şekil 5.23	P1-P5 filmleri ile propanol gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar	105
Şekil 5.24	P1-P5 filmleri ile etanol gazı kullanılarak yapılan kinetik Çalışmalar	106
Şekil 5.25	P1 filminin 3 farklı alkol gazının farklı derişimleri ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kalibrasyon eğrileri	107

Şekil 5.26	P5 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, P5 ince filmi, P5 ince filminin doymuş kloroform gazı ile etkileşmesi esnasında ve etkileşmesi sonrasında elde edilen SPR eğrileri	109
Şekil 5.27	P5 ince filmlerinin farklı alttaş dönme hızlarında üretilen filmleri ile kloroform gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar	111
Şekil 5.28	P5 ince filmlerinin farklı alttaş dönme hızlarında üretilen filmleri ile DCM gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar	111
Şekil 5.29	P5 ince filmlerinin farklı alttaş dönme hızlarında üretilen filmleri ile TCE gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar	112
Şekil 5.30	Farklı alttaş dönme hızlarında üretilen P5 ince filminin DCM gazının farklı derişimleri ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kalibrasyon eğrileri	112
Şekil 5.31	Ant2-PMMA ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, Ant2-PMMA ince filmi, Ant2-PMMA ince filminin doymuş kloroform gazı ile etkileşmesi esnasında ve etkileşmesi sonrasında elde edilen SPR eğrileri	114
Şekil 5.32	Ant1-PMMA – Ant3-PMMA ince filmleri ile kloroform gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar	116
Şekil 5.33	Ant1-PMMA – Ant3-PMMA ince filmleri ile benzen gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar	116
Şekil 5.34	Ant1-PMMA – Ant3-PMMA ince filmleri ile n-hekzan gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar	117
Şekil 5.35	Ant3-PMMA ince filminin incelenen tüm gazlara ait kinetik çalışmalar kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrileri	117
Şekil A.1	Modelde kullanılan 4 tabakalı sistem	132

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge Numarası	Adı	Sayfa
Çizelge1.1	Benzen molekülünün fiziksel özellikleri	6
Çizelge1.2	Toluen molekülünün fiziksel özellikleri	7
Çizelge1.3	n-hekzan molekülünün fiziksel özellikleri	8
Çizelge1.4	Ksilen molekülünün fiziksel özellikleri	9
Çizelge1.5	İzopropil alkol molekülünün fiziksel özellikleri	10
Çizelge1.6	Butanol molekülünün fiziksel özellikleri	11
Çizelge1.7	Etanol molekülünün fiziksel özellikleri	12
Çizelge1.8	Kloroform molekülünün fiziksel özellikleri	13
Çizelge1.9	Diklorometan molekülünün fiziksel özellikleri	14
Çizelge1.10	Trikloroetilen molekülünün fiziksel özellikleri	15
Çizelge 1.11	Tez çalışmasında incelenen gazların maruz kalınabilecek limit derişimleri ve etkileşme durumunda ortaya çıkabilecek ilk belirtiler	16
Çizelge 1.12	Gaz algılayıcı uygulamalarında kullanılan polimer maddeler ve uygulama alanları	24
Çizelge 3.1	Çalışmada kullanılan PMMA maddelerinin kimyasal özellikleri	59
Çizelge 3.2	Antrasen etiketlenmiş PMMA maddelerinin kimyasal özellikleri	60
Çizelge 3.3	Çözelti hazırlanması ve gaz algılayıcı özelliklerinin incelenmesi için kullanılan kimyasal maddeler	60
Çizelge 4.1	P1-P5 polimerleri kullanılarak üretilen ince filmlerin spektroskopik elipsometri kullanılarak elde edilen kalınlıkları	82
Çizelge 4.2	Ant1-PMMA - Ant3-PMMA polimerleri kullanılarak üretilen ince filmlerin spektroskopik elipsometri kullanılarak elde edilen kalınlıkları	83

Çizelge 4.3	P5 polimerlerinin farklı alttaş dönme hızlarında üretilen ince filmlerinin SPR kullanılarak elde edilen kalınlıkları	83
Çizelge 5.1	P1-P5 ince filmlerin gaz etkileşmesi sonucu elde edilen SPR eğrileri kullanılarak hesaplanan kalınlık değişimi ve partiyon katsayıları	92
Çizelge 5.2	Kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen duyarlılık değerleri	96
Çizelge 5.3	P1-P3 ince filmlerin gaz etkileşmesi sonucu elde edilen SPR eğrileri kullanılarak hesaplanan kalınlık değişimi ve partiyon katsayıları	98
Çizelge 5.4	P1-P5 filmlerinin kloroform, DCM ve TCE gazları ile etkileşmesiyle oluşturulan kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen duyarlılık değerleri	101
Çizelge 5.5	P1-P3 ince filmlerin gaz etkileşmesi sonucu elde edilen SPR eğrileri kullanılarak hesaplanan kalınlık değişimi ve partiyon katsayıları	104
Çizelge 5.6	Kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen duyarlılık değerleri	107
Çizelge 5.7	P5 ince filmlerin gaz etkileşmesi sonucu elde edilen SPR eğrileri kullanılarak hesaplanan kalınlık değişimi ve partiyon katsayıları	110
Çizelge 5.8	Farklı kalınlıklarda üretilen P5 ince filmlerinin kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen duyarlılık değerleri	113
Çizelge 5.9	Ant1-PMMA – Ant3-PMMA ince filmlerin gaz etkileşmesi sonucu elde edilen SPR eğrileri kullanılarak hesaplanan kalınlık değişimi ve partiyon katsayıları	115
Çizelge 5.10	Ant1-PMMA – Ant3-PMMA ince filmlerinin kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen duyarlılık değerleri	118

## ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen, bana her aşamada rehber olan danışman hocam Prof. Dr. Çelik TARIMCI'ya teşekkür ederim. Tez çalışmamın başından itibaren beni her aşamada destekleyen hocalarım Doç. Dr. Matem ERDOĞAN ve Yrd. Doç. Dr. Hüseyin SARI'ya ise tez çalışması boyunca gösterdikleri özverili katkıları nedeniyle teşekkürü bir borç biliyorum.

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin temini konusunda bana yardımcı olan Balıkesir Üniversitesi öğretim üyeleri Doç. Dr. Matem ERDOĞAN ve Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER'e; tez çalışmalarımın bir kısmını gerçekleştirebilmem için Sheffield Hallam Üniversitesi Madde Mühendisliği İnceleme Enstitüsü'ndeki laboratuvar imkanlarını sunan ve çalışmalar boyunca yardımını esirgemeyen Dr. Aseel K. HASSAN'a; Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntülerinin elde edilmesine yardımcı olan Prof. Dr. George STANCIU ve Dr. Anna TSARGORODSKAYA'ya ve Kuartz Kristal Mikrobalans sisteminin geliştirilmesini sağlayan Mustafa KARAPINAR'a teşekkür ederim.

Ayrıca Balıkesir Üniversitesi LB İnce Film Üretimi ve Karakterizasyonu Laboratuvarında birlikte çalıştığım grup arkadaşlarım Arş. Gör. Sibel ŞEN, Arş. Gör. Murat EVYAPAN, Yaser AÇIKBAŞ ve Zikriye ÖZBEK'e çalışma ortamımızda paylaşımcı ve dayanışmacı bir atmosfer oluşmasını sağladıkları ve tez çalışmam boyunca gösterdikleri manevi destek için teşekkür ederim.

Her aşamada yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



## 1. GİRİŞ

Çevre kirliliği sorunları 1900'lü yılların başlarından bugüne dek artan bir ilgi ile ele alınmış ve bu konu ile ilgili önlemlerin alınması için geniş çalışmalar sürdürülmüştür. Ancak çevre kirliliğinin önlenmesi için gerekli tedbirler ilgili taraflarca uygulanmadığı için yerküremiz hızla kirlenmektedir. 1997'de imzalanan ve 2005'de yürürlüğe giren Kyoto protokolünde de belirtildiği gibi orman tahribatları, toprak erozyonları ve çölleşme, ozon tabakasının delinmesi ve hava kirliliği dünyayı tehdit eder boyutlara ulaşmıştır.

Biyosferdeki canlıların hemen hemen tümü hayatlarını solunum yaparak sürdürmektedirler. Ancak canlıların soludukları havayı seçme şansları yoktur. Bu nedenle çevre sorunları içerisinde en çok üzerinde durulması gereken sorunlardan biri hava kirliliğidir. Kirlenmiş hava insan vücudunun ihtiyacı olan oksijeni almasını engellemekte ve insan vücudunda birçok olumsuz etkiye neden olmaktadır. İnsanların yanısıra hayvanlar ve bitkiler üzerinde de benzer etkiler ortaya çıkabilmektedir. Bazı zararlı gazların kullandığımız eşyalara ve içerisinde yaşadığımız yapılara bile olumsuz etkileri bulunduğu kanıtlanmıştır. Bu nedenle hava kirliliğinin azaltılması ve tespit edilmesi üzerine 1800'lü yıllardan itibaren başlayan çalışmalar artan bir ivme ile devam etmektedir.

Bu bölümde hava kirliliğine neden olan faktörler ve hava kirliliğini oluşturan zararlı gazların bazı fiziksel özelliklerinin yanısıra bu gazların insan sağlığında sebep olabileceği olumsuz etkiler özetlenmiştir. Hava kirliliği kontrolünün yapılabilmesini sağlayan gaz algılayıcılar, gaz algılayıcıların genel çalışma prensipleri ve kullanımda olan çeşitleri ile ideal bir gaz algılayıcıda bulunması beklenen özellikler hakkında bilgi verilmiştir.

## 1.1 Hava Kirliliğine Neden Olan Faktörler

Hava kirliliği, atmosferdeki gazların miktarlarının mevcut olması gereken orandan daha az veya daha çok olması durumu ve bu durumun canlılar üzerinde ölçülebilir bir değişiklik meydana getirmesidir. Hava kirliliği, genellikle atmosferin ilk 10-15 km'lik tabakası olan ve insan ve doğal faaliyetlerin içinde gerçekleştiği troposferde oluşmaktadır. Kirlenme; zararlı gazlar, bu gazların karışımları ve parçacıklardan ( $\mu\text{m}$  boyutlu katı veya sıvı parçacıklar) oluşmaktadır.

Hava kirliliğine neden olan faktörler kaynaklarına göre başlıca 3 başlık altında toplanabilir [1]:

**A. Isınmadan kaynaklanan hava kirliliği:** Özellikle ısınma amaçlı, düşük kalorili ve kükürt oranı yüksek kömürlerin yaygın olarak kullanılması ve yanlış yakma tekniklerinin uygulanması hava kirliliğine yol açmaktadır.

**B. Motorlu taşıtlardan kaynaklanan hava kirliliği:** Nüfus artışı ve gelir düzeyinin yükselmesine paralel olarak, sayısı hızla artan motorlu taşıtlardan çıkan egzoz gazları, hava kirliliğinde önemli bir faktör oluşturmaktadır.

**C. Sanayiden kaynaklanan hava kirliliği:** Sanayi tesislerinin kuruluşunda yanlış yer seçimi, çevre korunması açısından gerekli tedbirlerin alınmaması (baca filtresi, arıtma tesisi olmaması vb.), uygun teknolojilerin kullanılmaması, enerji üreten yakma ünitelerinde vasıfsız ve yüksek kükürtlü yakıtların kullanılması, hava kirliliğine sebep olan etkenlerin başında gelmektedir.

Troposferde meydana gelen hava kirliliğine neden olan başlıca kirleticiler azot oksitleri ( $\text{NO}_x$ ), hidrokarbonlar (HC), halokarbonlar (XC), karbonoksitler ( $\text{CO}_x$ ), kükürtdioksit ( $\text{SO}_2$ ) ve parçacıklardır [2-3]. Bu kirleticiler başlıca solunum ve dolaşım sistemlerini etkilemektedir. Solunum sistemi, önce ciğerleri hedef alabilecek kirli havanın, vücuda ilk girişidir [4]. Bu kirleticiler gruplarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ve insan sağlığına olumsuz etkileri ile ilgili ayrıntılı bilgiler alt başlıklarda verilecektir.

### 1.1.1 Hava Kirliliğine Neden Olan Kirleticiler

**A. Azot oksitleri (NO<sub>x</sub>):** Atmosferdeki azot oksitleri N<sub>2</sub>O, NO ve NO<sub>2</sub> gazlarıdır. N<sub>2</sub>O gazı çoğunlukla doğal kaynaklardan oluşurken NO gazının %80'i doğal kaynaklardan % 20'si insan kullanımı nedeniyle oluşmaktadır. N<sub>2</sub>O gazının zehirli etkisi yoktur. NO gazı oldukça zehirlidir, yanma sonucu meydana gelen yüksek sıcaklık bölgelerinde sıklıkla görülmektedir ve ozon tabakasının parçalanmasına neden olmaktadır. NO<sub>2</sub> gazı ise NO gazının bir kısmının havadaki oksijen gazı ile yükseltgenerek meydana gelmektedir ve canlılar için çok zararlıdır.

Azot oksitleri arasında zehirli olan bu NO<sub>2</sub> ve NO gazlarından NO<sub>2</sub> gazının NO gazına göre 4 kat daha zehirli olduğu bilinmektedir. NO<sub>2</sub> gazının havadaki derişimi 10 ppm'in üzerine çıktığında zehirli etkileri gözde ve mukozada yanma ve akciğerde rahatsızlıklar şeklinde ortaya çıkmaktadır. NO<sub>2</sub> gazının 50-100 ppm kadar miktarına 1 saat kadar maruz kalmak ciğerlerin 6-8 hafta süren iltihaplanmasına neden olmakta ancak bu etki bu süre sonunda ortadan kalkmaktadır [5]. Atmosferde fotokimyasal sis oluşumuna neden olan bu gaz, su buharı ile karışarak bitkiler ve yapılar için çok zararlı olan asit yağmuruna dönüşebilmektedir [6].

**B. Hidrokarbonlar (HC):** Hidrojen ve karbon atomu içeren bileşiklere hidrokarbon ismi verilir. Sayıları oldukça fazladır. Benzen ve toluen gazları aromatik hidrokarbonlara; metan ve etan gibi gazlar ise alifatik hidrokarbonlara iyi birer örnektir. Atmosferde bulunan hidrokarbonların büyük çoğunluğunun kaynağı petrol ürünleri, benzin ve doğalgaz yataklarıdır. Biyolojik reaksiyonlar, kömür yatakları ve jeotermal reaksiyonlar ise diğer kaynaklardır.

Aromatik hidrokarbonlar alifatik hidrokarbonlara göre çok daha zehirlidir. Örneğin 500 ppm benzen gazı içeren bir ortamda bir insan ancak 1 saat dayanabilmekte bu derişim birkaç bin ppm'e çıkarıldığında birkaç saat içinde ölüm gerçekleşebilmektedir.

**C. Halokarbonlar (XC) :** Atmosferdeki atomik klorun kaynağıdır. Oda sıcaklığında gaz halinde bulunurlar. Cl<sub>y</sub>F<sub>x</sub>C formunda bulunmaktadırlar.

Günümüzde buzdolaplarında soğutucu olarak, köpük imalatında ve elektronik sanayisinde çözücü olarak kullanılmaktadırlar [6]. Bu gazların fotokimyasal reaksiyona girmesi sonucu ozon tabakasının incelmeye neden olan atomik klor meydana gelir.

**D. Karbon oksitleri (CO<sub>x</sub>) :** Atmosferde bulunan karbon oksitleri karbonmonoksit ve karbondioksittir. Karbonmonoksit yüksek yoğunluğu nedeniyle atmosferin alt tabakalarında bulunan doğal ve endüstriyel kaynaklar nedeniyle oluşan bir gazdır. İnsan faaliyetleri nedeniyle ortaya çıkan CO gazının kaynağı başlıca nakliye, ısınma ve atıkların yakılmasıdır.

Karbonmonoksit gazının insanlar için zararlı hale gelmesi kandaki hemoglobin (Hb) ile reaksiyona girmesi sonucu gerçekleşir. Bu reaksiyon sonucu hemoglobin maddesinin ciğerlere oksijen taşıma işlevi engellenmektedir. Yaşama alanındaki CO derişimi 70 ppm ve üzerine çıktığında baş ağrısı ve halsizlik 500 ppm üzerine çıktığında ise ani ölümler meydana gelebilmektedir [5]. Karbondioksit ise canlı sağlığını ciddi şekilde etkileyen sera etkisine neden olmaktadır.

**E. Kükürtoksitleri (SO<sub>x</sub>) :** Kükürt oksitleri kükürt oksit (SO<sub>2</sub>) ve kükürt trioksittir (SO<sub>3</sub>). Her ikisi de zararlı gazlardır ancak SO<sub>3</sub> gazının sülfürik aside dönüşerek gaz halinde değil de asit olarak yeryüzüne inmesi nedeniyle atmosferde SO<sub>2</sub> gazının %1 ile %2'si kadar bir oranda bulunmaktadır. Atmosferde bulunmaları doğal kaynaklardan olduğu gibi nakliyeden ve kömür yakıtlarının yakılmasından kaynaklanmaktadır.

Kükürtlü maddeler en çok malzemeye ve bitkilere verdikleri zararları tanırlar. Yağlı boyaların kuruma sürelerini artırmak, boyanın ömrünü uzatmak, metal yüzeyleri aşındırmak ve mermer, sıva ve kireç gibi yapı malzemelerini de kısa sürede tahrip etme gibi etkileri vardır [7]. Konsantrasyonları 10 ppm'i geçtikten sonra zararlı etkileri insan vücudunda (üst solunum yollarında) belirti göstermeye başlamaktadır. En önemli etkisi ise asit yağmurlarını meydana getirmesidir.

Yukarıda kimyasal ve zehirli özellikleri açıklanan tüm hava kirleticileri içinden bazıları yüksek oranda zehirli yapıları nedeniyle bu çalışmada incelenmek üzere seçilmiştir.

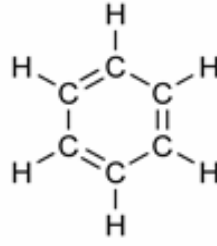
### **1.1.2 Bu Çalışmada İncelenmek Üzere Seçilen Hava Kirletici Gazlar**

Tüm hava kirleticileri içinde incelenmek üzere benzen, toluen, n-hekzan, ksilen; butanol, propanol, etanol, izopropil alkol; kloroform, diklorometan (DCM) ve trikloroetilen (TCE) gazları seçilmiştir. Bu gazların fiziksel ve kimyasal özellikleri ve bu çalışmada incelenmek üzere seçilmelerine neden olan insan sağlığını tehdit eden özellikleri alt başlıklarda özetlenmiştir.

#### **1.1.2.1 Benzen Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına Olan Zararlı Etkileri**

Benzen molekülü Şekil 1.1’de verildiği gibi 6 karbon, 6 hidrojen atomundan oluşan aromatik halkalı, renksiz, yüksek oranda yanıcı ve kanserojen bir moleküldür. Bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.1’de verilmiştir [8].

Benzenin atmosferde bulunması benzin buharları, kömür işleme ve kullanımı, egzoz gazları ve kimyasal üretim ile meydana gelmektedir. EPA (Environmental Protection Agency) örgütünün farklı kaynaklardan atmosfere karışan benzen miktarı tahmini yılda 34000 ton olarak belirlenmiştir ve hem kırsal hem de kentsel alanda benzen molekülüne rastlanmıştır. İnsanoğlunun genel çoğunluğu benzen buharına sigara dumanı (hem aktif hem de pasif olarak) ve trafiğin yoğun olduğu bölgelerdeki havayı soluyarak maruz kalmaktadır. Benzen gazı benzinde, parfümlerde, boyalarda, patlayıcılar ve plastiklerde kullanılmaktadır [9].



Şekil 1.1: Benzen molekülünün kimyasal yapısı

Çizelge 1.1: Benzen molekülünün fiziksel özellikleri

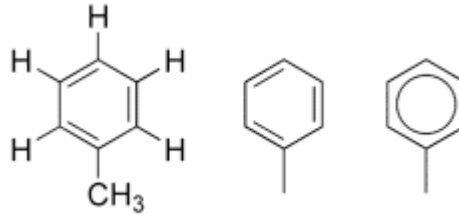
Moleküler Formülü	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Molar Kütlesi	78.11 g/mol
Yoğunluğu	0.8786 g/cm <sup>3</sup> (sıvı halde)
Erime Noktası	5.5 °C
Kaynama Noktası	80.1 °C

Benzen molekülüne maruz kalınması durumunda ortaya çıkan akut ve kronik etkiler genellikle kan hücrelerinde ortaya çıkmaktadır ve anemi gibi ciddi rahatsızlıklara neden olabilmektedir [10]. Bunun yanı sıra kardiyovasküler, gastrointestinal ve sinir sistemlerinin de yüksek derişimde benzene maruz kalma durumlarında etkilendiği rapor edilmiştir.

Minimum risk seviyesi (MRL) değerleri soluyarak 15-364 gün arası ve 365 günden daha fazla maruz kalma durumlarında sırasıyla 0.006 ve 0.003 ppm iken 365 günden daha fazla süre ile oral yolla maruz kalma için bu değer 0.0005 mg/kg/gün olarak belirlenmiştir [11].

### 1.1.2.2 Toluen Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına Olan Zararlı Etkileri

Toluen molekülü moleküler yapısı Şekil 1.2’de verilen 7 karbon ve 8 hidrojen atomundan oluşan renksiz ve kokulu bir moleküldür. Birçok organik madde için çok iyi bir çözücü olup suda çözünme oranı çok düşüktür. Bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.2’de verilmektedir [8].



Şekil 1.2: Toluen molekülünün kimyasal yapısı

Çizelge1.2: Toluen molekülünün fiziksel özellikleri

Moleküler Formülü	$C_6H_5CH_3$
Molar Kütlesi	92.14 g/mol
Yoğunluğu	0.8669 g/mL (sıvı halde)
Erime Noktası	-93 °C
Kaynama Noktası	110.6 °C

Toluen gazına maruz kalınması sonucu sinir sisteminin en önemli organı olan beyin en çok etkilenen organ olarak belirlenmiştir [10]. Düşük derişimlerde maruz kalındığında baş ağrısı, uykusuzluk gibi bazı şikayetler görülebileceği gibi yüksek derişimlerde böbrek ve ciğerleri de etkileyebilmektedir. “The International Agency for Research on Cancer” (IARC) ve “The Department of Health and Human Services” (DHHS) servislerine göre toluen, kanserojen maddeler sınıfına girmemektedir.

### 1.1.2.3 n-hekzan Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına Olan Zararlı Etkileri

n-hekzan molekülü kimyasal yapısı Şekil 1.3’de verilen 6 karbon atomuna sahip bir hidrokarbondur. Oda sıcaklığında renksiz bir sıvı halinde bulunan n-hekzan yüksek oranda yanıcı bir maddedir ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.3’de özetlenmektedir [8].



Şekil 1.3: n-hekzan molekülünün kimyasal yapısı

Çizelge1.3: n-hekzan molekülünün fiziksel özellikleri

Moleküler Formülü	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
Molar Kütlesi	86.18 g/mol
Yoğunluğu	0.6548 g/ml (sıvı halde)
Erime Noktası	-95 °C
Kaynama Noktası	69 °C

n-hekzan molekülü doğal gaz ve ham petrolün damıtılmış maddesi olan parafinin bir bileşenidir. Bu maddenin doğada bulunan miktarının büyük bir çoğunluğu bu petrol ürünlerinden yayılan derişimden veya bu petrol ürünlerinin taşınması ve depolanması sırasında oluşan buharlaşmadan kaynaklanmaktadır. n-hekzan aynı zamanda endüstride kullanılan yapıştırıcı maddelerde çözücü olarak da kullanılmaktadır.

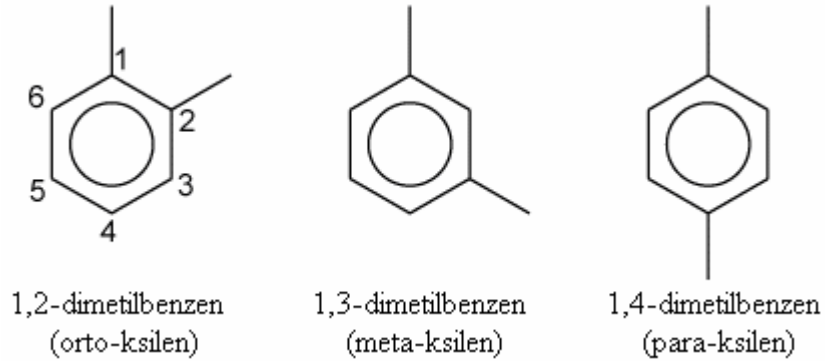
Uzun süre boyunca 500-2500 ppm n-hekzan gazı soluyan kişilerin el ve ayaklarında hissizlik probleminin ortaya çıktığı görülmüştür. Gaza maruz kalma süresi arttıkça şikayetlerin arttığı ve el ve ayaklarda felce kadar ilerlediği görülmüştür [10]. Bu şikayetlerin sebebi merkezi sinir sisteminin hasara uğramasıdır. Bu şikayetlerin gaza maruz kalma kesildiğinde 1-2 yıl içinde ortadan kalktığı belirlenmiştir. n-hekzan gazının insan vücudunda oluşabilecek kanser riskini arttırdığına dair bir delil bulunmamaktadır [11].



#### 1.1.2.4 Ksilen Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına Olan Zararlı Etkileri

Ksilen terimi üç benzen türevinin oluşturduğu bir gruba verilen isimdir ve bu gruba ait ksilenler Şekil 1.4’de verilmiştir. Ksilenler renksiz, güzel kokulu ve çok yanıcı maddelerdir. Ksilenler genellikle çözücü olarak deri ve plastik endüstrisinde kullanılırlar. Uçak yakıtı ve benzin içinde az miktarda bulunurlar [8].

Ksilen gazının 50 ppm kadar bir derişimine kısa süreli maruz kalınması sonucu göz, burun, boğaz ve deride tahriş edici etkiler ve merkezi sinir sisteminde baş ağrısı ve baş dönmesi gibi bazı etkiler meydana gelmektedir. Sıvı haldeki ksilen gazının cilt aracılığı ile emilimi zehirlenmeye neden olmaktadır [10]. Ksilen gazı aynı zamanda ciğer ve böbrekleri de olumsuz olarak etkilemektedir. Bu nedenle minimum risk seviyeleri (MRL) kısa süreli maruz kalmada 2 ppm, uzun süreli maruz kalmada 0.05 ppm olarak belirlenmiştir [11].



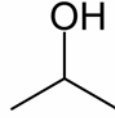
Şekil 1.4: Ksilen molekülünün kimyasal yapısı

Çizelge1.4: Ksilen molekülünün fiziksel özellikleri

Moleküler Formülü	$C_8H_{10}$ ( $C_6H_4C_2H_6$ )
Molar Kütlesi	106.16 g/mol
Yoğunluğu	0.86 g/mL (sıvı halde)
Erime Noktası	-48°C - 13°C
Kaynama Noktası	138°C - 144°C

### 1.1.2.5 İzopropil Alkol Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına Olan Zararlı Etkileri

2-propanol olarak da bilinen izopropil alkol ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ) en basit sekonder alkol olup, endüstride önemli olan bir organik maddedir. Kimyasal şekli Şekil 1.5’de, fiziksel özellikleri Çizelge 1.5’de verilmiştir. Dünyada oldukça yaygın olarak üretilir. Renksiz, akışkan, yanıcı, zehirli ve kötü kokulu bir sıvıdır. Endüstride genellikle çözücü ve temizleyici madde olarak kullanılır [8].



Şekil 1.5: İzopropil alkol molekülünün kimyasal yapısı

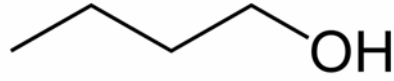
Çizelge 1.5: İzopropil alkol molekülünün fiziksel özellikleri

Moleküler Formülü	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
Molar Kütlesi	60.10 g/mol
Yoğunluğu	0.785 g/cm <sup>3</sup> (sıvı halde)
Erime Noktası	-89 °C
Kaynama Noktası	82.3 °C

İzopropil alkol gazına maruz kalındığında cilt ve göz gibi bazı organların tahriş olmasına neden olmaktadır. Hedef aldığı sistem merkezi sinir sistemidir. Yüksek derişimleri baş ağrısı, halsizlik ve depresyona sebep olabilir [10]. Bunların yanında karbon tetraklorit ve karaciğerde zehirli etki bırakan bazı klorlu alifatik hidrokarbonların zararlı etkilerini tetiklemektedir [9].

### 1.1.2.6 Butanol Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına Olan Zararlı Etkileri

Kimyasal şekli Şekil 1.6'da ve fiziksel özellikleri Çizelge 1.6'da verilen butanol renksiz bir sıvıdır. Birçok kimyasal ve tekstil uygulamalarda çözücü olarak kullanılmasının yanısıra tiner olarak, parfüm üretiminde baz olarak da kullanılmaktadır [8].



Şekil 1.6: Butanol molekülünün kimyasal yapısı

Çizelge 1.6: Butanol molekülünün fiziksel özellikleri

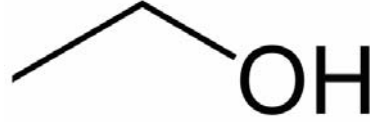
Moleküler Formülü	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O
Molar Kütlesi	74.12 g/mol
Yoğunluğu	0.8098 g/cm <sup>3</sup> (sıvı halde)
Erime Noktası	-89.5 °C
Kaynama Noktası	117.73 °C

Diğer alkollerin çoğu gibi butanol de zehirlidir. Cilt ve gastrointestinal sistem tarafından emilir. Solunum sistemi için tahriş edicidir ve merkezi sinir sistemi depresyonuna sebep olabilir [10].

### 1.1.2.7 Etanol Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına Olan Zararlı Etkileri

Kimyasal şekli Şekil 1.7'de verilen etanol molekülünün fiziksel özellikleri Çizelge 1.7'de özetlenmiştir. Etanol genellikle içilebilir alkol olarak hatırlanır. Bu yolla vücuda alınan etanolün uzun süreli kullanımı sağlığı olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Yakıt olarak da kullanılabilen etanol medikal mendil ve steril madde yapımında, çözücü olarak ve boya yapımında da kullanılmaktadır [11]. Yakıt olarak benzin içine eklenen etanol gazı nedeniyle maruz kalınan miktar önemsenecek

bir seviyede değildir. Ancak derişimin yüksek olduğu (1000 ppm üzerinde) durumlarda göz ve üst solunum yollarında tahriş, baş ağrısına ve uykusuzluğa neden olmaktadır.



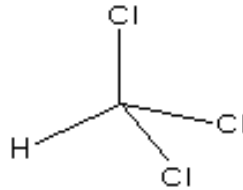
Şekil 1.7: Etanol molekülünün kimyasal yapısı

Çizelge1.7: Etanol molekülünün fiziksel özellikleri

Moleküler Formülü	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Molar Kütlesi	46.06844 g/mol
Yoğunluğu	0.789 g/cm <sup>3</sup> (sıvı halde)
Erime Noktası	-114.3 °C
Kaynama Noktası	78.4 °C

#### 1.1.2.8 Kloroform Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına Olan Zararlı Etkileri

Kimyasal şekli Şekil 1.8’de verilen kloroform molekülü triklorometan ve metil triklorit olarak da isimlendirilir. Uçucu ve renksiz bir sıvıdır. Fiziksel özellikleri Çizelge 1.8’de özetlenmiştir. Yüksek oranda zehirlidir. Genellikle çözücü olarak kimyasal madde üretiminde kullanılır [8].



Şekil 1.8: Kloroform molekülünün kimyasal yapısı

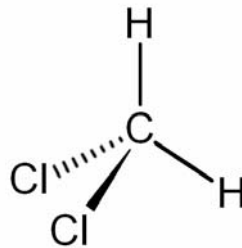
Çizelge1.8: Kloroform molekülünün fiziksel özellikleri

Moleküler Formülü	CHCl <sub>3</sub>
Molar Kütlesi	119.38 g/mol
Yoğunluğu	1.48 g/cm <sup>3</sup> (sıvı halde)
Erime Noktası	-63.5 °C
Kaynama Noktası	61.2 °C

Kloroformun merkezi sinir sistemi, ciğer ve böbrek fonksiyonlarını etkilediği bilinmektedir. Sıvı ve gaz hali gözleri tahriş etmektedir [10]. 900 ppm kloroform gazının kısa bir süre için solunması baş dönmesi, baş ağrısı ve halsizliğe sebep olmaktadır. EPA örgütü kloroformu insan sağlığı için kanserojen maddeler listesine almıştır.

#### 1.1.2.9 Diklorometan Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına Olan Zararlı Etkileri

Metilen klorit olarak da bilinen diklorometan (DCM) halojen bir hidrokarbondur. Kimyasal şekli Şekil 1.9’da verilen diklorometan iki adet klor atomu içerir. Renksiz olan ve oda sıcaklığında sıvı halde bulunan diklorometanın bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.9’da listelenmiştir [8]. Patlayıcı ve yanıcı özelliği bulunmamaktadır. Diklorometan, boya, otomotiv ürünler ve böcek ilaçlarında bulunmaktadır. Bazı gıda maddelerinin ayrıştırılmasının gerçekleştirilmesinde, boya ve tiner gibi malzemelerde ve metal temizlemede çözücü olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.9: Diklorometan molekülünün kimyasal yapısı

Çizelge1.9: Diklorometan molekülünün fiziksel özellikleri

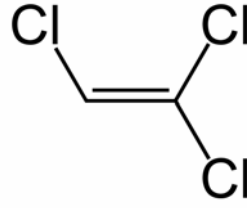
Moleküler Formülü	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Molar Kütlesi	84.93 g/mol
Yoğunluğu	1.32 g/cm <sup>3</sup> (sıvı halde)
Erime Noktası	-96.7 °C
Kaynama Noktası	39 °C

DCM gazı yüksek oranda zehirlidir. Öyle ki insan vücudunun kısa bir süre için DCM gazına maruz kalması ciltte kızarıklığa ve korneada yanmaya neden olmaktadır. Solunan havada 200 ppm derişimde DCM gazı bulunması 3 saat kadar sonra el-göz konsantrasyonunu azaltmakta ve dikkat dağınıklığına neden olmaktadır [11]. DHHS “Department of Health and Human Services” ve EPA diklorometan gazını kanserojen maddeler listesine eklemiştir.

#### **1.1.2.10 Trikloroetilen Gazının Özellikleri ve İnsan Sağlığına Olan Zararlı Etkileri**

Kimyasal şekli Şekil 1.10’da verilen trikloroetilen (TCE) molekülü üç adet klor atomu içermektedir. TCE yanıcı olmayan, renksiz ve oda sıcaklığında sıvı halde bulunan ancak yüksek oranda uçucu bir moleküldür ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.10’da verilmiştir [8].

TCE gazı genellikle çözücü olarak ve diğer kimyasal maddelerin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca tiner, boya, yapıştırıcı, metal ve halı temizleyici sıvılar vb. gibi günlük hayatta kullanılan bazı ürünler TCE içermektedir. İnsan vücuduna giren TCE molekülü dikloroasetik asit (DCA), trikloroasetik asit (TCA), klorol hidrat, ve 2-kloroasetaldehit gibi hayvanlar üzerinde zararlı olduğu ve muhtemelen insan sağlığına da zararlı olan etkileri bulunan maddelere dönüştüğü bilinmektedir [11].



Şekil 1.10: Trikloroetilen molekülünün kimyasal yapısı

Yüksek derişimde TCE gazına maruz kalan insanlarda halsizlik ve uyku hali, derişim artırıldığında baygınlık durumu gözlenmiştir. İşyerlerinde orta seviyede TCE gazına maruz kalan kişilerin baş ağrısı ve halsizlik problemi yaşadıkları belirlenmiştir. Çok yüksek derişimlerde TCE gazı ciğer ve böbrekte hasara ve kalp ritmi bozulmasına neden olmaktadır [10].

Çizelge 1.10: Trikloroetilen molekülünün fiziksel özellikleri

Moleküler Formülü	$C_2HCl_3$
Molar Kütlesi	131.39 g/mol
Yoğunluğu	1.46 g/cm <sup>3</sup> (sıvı halde)
Erime Noktası	-73 °C
Kaynama Noktası	87 °C

Çizelge 1.11’de yukarıda fiziksel ve kimyasal özellikleri açıklanan maddelerin maruz kalınabilecek maksimum ve minimum limitleri ppm cinsinden verilmiştir. Tüm gazlar için kişisel korunma yöntemi öncelikli olarak cilt ve göz ile temasının önlenmesi ve temas halinde ilgili bölgenin yıkanması şeklindedir.

Çizelge 1.11: Tez çalışmasında incelenen gazların maruz kalınabilecek limit derişimleri ve etkileşme durumunda ortaya çıkabilecek ilk belirtiler

Gazın adı	Maruz Kalma Limit Derişimleri (ppm)					Etkileşme durumunda ortaya çıkabilecek belirtiler
	NIOSH <sup>a</sup>			OSHA <sup>b</sup>		
	TWA <sup>c</sup>	ST <sup>d</sup>	IDLH <sup>e</sup>	TWA	ST	
<b>Benzen</b>	0.1	1	500	1	5	Göz, cilt ve solunum sisteminde tahriş; baş dönmesi, baş ağrısı; mide bulantısı, iştahsızlık, halsizlik; dermatitis; ilik rahatsızlıkları [potansiyel kanserojendir]
<b>Toluen</b>	100	150	500	200	300	Göz, cilt ve solunum sisteminde tahriş; baş ağrısı, baş dönmesi, halsizlik, şuur bozukluğu; kas yorgunluğu; uykusuzluk; karaciğer ve böbreklerde tahrip
<b>n-Hekzan</b>	100	510	-	500	-	Göz, cilt ve solunum sisteminde tahriş; baş dönmesi ve baş ağrısı; fetüse olumsuz etkiler
<b>Ksilen</b>	100	150	900	100	-	Göz, cilt ve solunum sisteminde tahriş; baş dönmesi; koordinasyon bozukluğu
<b>Butanol</b>	50	-	1400	100	-	Göz, cilt ve solunum sisteminde tahriş; baş ağrısı, baş dönmesi, halsizlik, görme bozuklukları; duyma kaybı; merkezi sinir sisteminde tahribat
<b>Propanol</b>	200	250	800	200	-	Göz, cilt ve solunum sisteminde tahriş; deride çatlama; baş ağrısı, halsizlik; şiddetli mide ağrısı, mide bulantısı ve kusma
<b>Etanol</b>	1000	-	3300	1000	-	Göz, cilt ve solunum sisteminde tahriş; baş ağrısı, halsizlik; öksürme; ciğerde hasar; anemi; üreme sisteminde hasar
<b>Kloroform</b>	-	2	500	50	-	Göz ve ciltte tahriş; halsizlik; durgunluk ve zihin karışıklığı, baş ağrısı, halsizlik; mide bulantısı; duyu yitimi; karaciğerde hasar [potansiyel kanserojendir]



Çizelge 1.11'in devamı

<b>DCM</b>	-	-	2300	25	125	Göz ve ciltte tahriş; halsizlik; baş dönmesi; hissizlik; kol ve bacakta karıncalanma; mide bulantısı [potansiyel kanserojendir]
<b>TCE</b>	-	-	1000	100	200	Göz ve ciltte tahriş; halsizlik; baş ağrısı ve baş dönmesi; Görüş bozuklukları; titreme; mide bulantısı ve kusma; dermatitis; kalpte ritim bozuklukları; karaciğerde hasar [potansiyel kanserojendir]

<sup>a</sup> NIOSH : The National Institute for Occupational Safety and Health [ Konsantrasyonlar REL (“Recommended Exposure Limit”) cinsinden verilmektedir. ]

<sup>b</sup> OSHA : U.S. Department of Labor Occupational Safety and Health Administration [ Konsantrasyonlar PEL (“ Permissible Exposure Limit”) cinsinden verilmektedir. ]

<sup>c</sup> TWA: 8 hours time weighted average (“Long term exposure limit”) 8 saat süre ile maruz bırakılma üst limiti

<sup>d</sup> ST: “Short term exposure limit” Kısa süre (15 dakika) ile maruz bırakılma üst limiti

<sup>e</sup> IDLH: Immediately Dangerous to life or Health Concentration (Sağlık için acil tehlike oluşturan derişim)

Yukarıda kısaca açıklanan hava kirleticiler insan vücudunda olduğu gibi doğal bitki örtüsü ve hayvanlar üzerinde de olumsuz etkiler meydana getirmektedirler. Sağlığa verebileceği zararlar Çizelge 1.11’de özetlenen gazlar, bu zararlı etkileri de göz önünde bulundurularak, bu çalışmada incelenecek gazlar olarak seçilmişlerdir. Bu gazların zararlı etkilerinin en az düzeye düşürülmesi tüm canlıların hayatlarını sorunsuz ve sağlıklı bir şekilde sürdürmeleri için çok önemlidir. Bu olumsuz etkilerden korunmanın yollarından biri de çevre kirliliğini önlemektir. Bu amaca yönelik olarak bu gazların belirlenmesi hava kirlenmesinin önlenmesi için ilk adım olarak düşünülmektedir. Bu amaçla yapılan gaz algılayıcı çalışmaları sonucu sensör teknolojileri oluşmuştur ve her geçen gün yapılan çalışmalarla gelişmektedir. Bir sonraki kısımda gaz algılayıcıların kullanımda olan çeşitleri, temel çalışma prensipleri gibi konular hakkında bilgiler verilmiştir.

## **1.2 Gaz Algılayıcılar**

Hava kirleticilerinin atmosferdeki oranlarının artması nedeniyle çevre ve insan sağlığının korunması ve kontrolü amacıyla gaz algılayıcıların kullanımı ve geliştirilmesi önemli bir konu haline gelmiştir. Gaz algılayıcılar genellikle sanayi ve ev tipi olmak üzere geliştirilmiş ve üretilmiştir. Ev tipi gaz algılayıcılar zararlı gazların kontrol edilmesi, sanayi tipi gaz algılayıcılar ise zararlı gaz tespit edildikten sonra gaz kaçağına karşı önlem de alacak şekilde geliştirilmiştir. Ev tipi modeller genellikle taşınabilir olarak üretilmişlerdir. Şekil 1.11’de kullanımda olan bazı gaz algılayıcıları görülmektedir.



Şekil 1.11: Kullanımda olan bazı gaz algılayıcılar

### 1.2.1 Gaz Algılayıcılarının Temel Çalışma İlkeleri

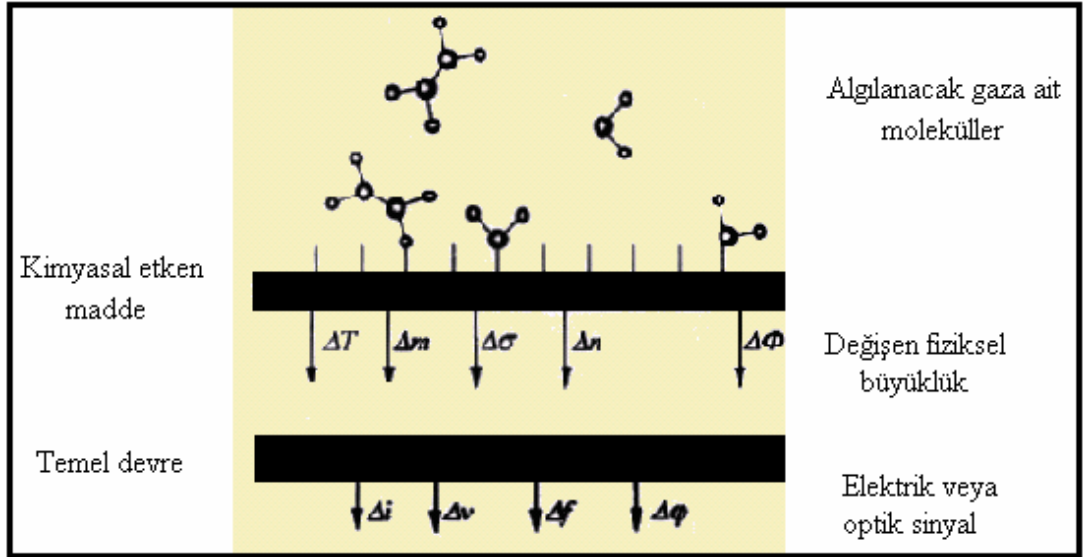
Tüm algılayıcılarda olduğu gibi gaz algılayıcıları da temel olarak bir sinyali algılayıp bu sinyale cevap veren devrelerden oluşurlar. Temelinde enerji dönüştürücüleri olan gaz algılayıcıları ölçüm yapılan maddeden algılayıcıya bir enerji aktarımı ilkesine dayanmaktadır. Bu enerji aktarımının gerçekleştirilmesi için bir gaz algılayıcısı üç ana bölümden oluşur:

**A. Kimyasal etken maddeyi içeren bölüm:** Kimyasal etken madde algılayıcının tüm davranışını belirleyen bölümdür. Kimyasal etken maddenin gaz ile etkileşimleri sonucunda etken maddenin elektriksel iletkenliğinin artması veya azalması, optik spektrumda kaymalar meydana gelmesi ya da kimyasal yapı değişimleri oluşması şeklindedir. Bu kimyasal maddenin gaz molekülleriyle yaptığı etkileşimin zayıf veya kuvvetli olması (duyarlılık ve seçiciliğe etki eder) kadar etkileşimin geri dönüşümlü olması da büyük önem taşır.

**B. Sinyali algılayan temel devre:** Sinyali algılayan temel devre oluşan sinyalin cinsine göre (elektriksel, optik vb. gibi) hazırlanan elektronik bir devreden oluşur.

**C. Sesli veya ışıklı ikaz sistemi:** İlgili sinyal algılandıktan sonra bu sinyali sesli veya ışıklı bir uyarı şeklinde ortaya koyan düzenek ise gaz algılayıcının üçüncü

ana bölümüdür. Bu ilişkileri ortaya koyan şekil şematik olarak Şekil 1.12’de verilmiştir.



Şekil 1.12: Gaz algılayıcılarının çalışma ilkelerinin şematik gösterimi

### 1.2.2 Kullanımda Olan Gaz Algılayıcı Çeşitleri

Kullanımda olan gaz algılayıcı çeşitleri aşağıda verildiği gibi 5 grupta toplanmıştır.

**A. Fiber optik algılayıcılar:** Işık şiddeti, faz, frekans, kutuplanma vb. deki değişimi kullanır. Elektromanyetik girişimden bağımsız olmaları, küçük ve taşınabilir boyutta üretilmeleri ve yüksek derecede duyarlı olmaları gibi özellikleri nedeniyle 1970’li yıllardan beri yaygın bir şekilde kullanılan bir algılayıcı türüdür [12]. Son yıllarda madde bilimi ve optoelektronik alanlarındaki gelişmeler sonucu fiber optik algılayıcılar bu alanda da kendine uygulama bulmaktadır [13]. Ölçtükləri büyüklüğe göre üç ana başlıkta toplanabilirler:

- Fiziksel algılayıcılar: sıcaklık, basınç gibi fiziksel büyüklükleri ölçer.
- Kimyasal algılayıcılar: pH ya da spektroskopik değişimi ölçer

- Bio-medikal algılayıcılar: kan akışı, glikoz miktarı gibi ölçümler yapmak için kullanılır [14].

**B. Elektriksel iletim tabanlı algılayıcılar:** Yarıiletken gaz algılayıcılar 1970'li yıllardan beri kullanımda olan bir türdür. Temel çalışma ilkeleri gaz molekülleri ile hareketli serbest elektronlar arasındaki etkileşimin belirlenmesine dayanır [15]. Bu tip yarıiletken gaz algılayıcılara kalay oksit ( $\text{SnO}_2$ ) tabanlı algılayıcılar örnek olarak gösterilebilir.

Silisyum karbit ( $\text{SiC}$ ) tabanlı algılayıcılar ise metal/yarıiletken yüzeye yayılan gazın, miktarına bağlı olarak, Schottky diyotun elektriksel özelliklerini değiştirmesi ilkesine dayanarak çalışmaktadır [16].

İletken polimer tabanlı algılayıcılar ise ilgili polimerin gaz ile etkileşmesi sonucu elektriksel özelliklerindeki değişimleri kullanarak çalışmaktadırlar. Bu algılayıcılar oda sıcaklığında çalışabilmeleri, yüksek duyarlılığa sahip olmaları, kolaylıkla üretilen yapıları ve yüksek geri dönüşümlü yapıları nedeniyle tercih edilen ve geliştirilmeleri için çokça çalışılan bir algılayıcı türüdür [17].

**C. Mekanik algılayıcılar:** Etkileşim sonucu algılayıcının boyutları ya da ağırlığındaki değişimin ölçülmesi ile algılama gerçekleşir. Bu tür algılayıcılar çağdaş elektronik düzenekler içermedikleri için duyarlık ve seçicilik gibi özellikleri düşüktür.

**D. Kalorimetrik algılayıcılar:** Bir seramik üzerine yerleştirilen platin ısıtıcı kullanılarak tasarlanmıştır. Gazın katalitik oksitlenme süresince ısı değişiminin platin ısıtıcının direnç değerini değiştirmesini ölçerek analiz yaparlar. Gazların yanıcılık derecelerine göre çalıştıkları için hata oranı oldukça düşüktür [18].

**E. Elektro-kimyasal algılayıcılar:** Bir elektrokimyasal hücre model alınarak geliştirilmiştir. Bu algılayıcılar söz konusu hücre ile gazın etkileşmesi sonucunda sığa, direnç, potansiyel veya elektriksel akım değişimini ölçerek çalışırlar ve sırasıyla kondüktometrik, potansiyometrik ve amperometrik olarak isimlendirilirler [19]. Karbon monoksit, kükürt dioksit, amonyak azot dioksit vb. gibi gazların belirlenmesinde kullanılırlar.

### 1.2.3 Kimyasal Etken Maddeler

Bir önceki kısımda çalışma ilkeleri özetlenen fiber optik, yarıiletken, mekanik, elektrokimyasal ve kalorimetrik algılayıcı çeşitleri 1970'li yılların başlarından itibaren kullanılmaya başlanmıştır. Bu algılayıcı türleri çalışma ilkeleri ve algıladıkları fiziksel özellikler bakımından inorganik kimyasal etken maddeler kullanılarak üretilmişlerdir. O yıllardan günümüze kadar bu gaz algılayıcı türlerinin geliştirilmesinin yanısıra yeni tür gaz algılayıcılar da geliştirilmeye çalışılmaktadır [20]. 1990'lı yılların başından itibaren, organik maddelerin molekül yapılarındaki değişimi sonucu oluşan fiziksel değişimlerin saptanabilmesi bu maddelerin gaz algılayıcı madde olarak kullanımını hızlandırmıştır. Organik maddelerin kolayca sentezlenmesi, molekül yapısı üzerinde istenen değişikliklerin yapılabilmesi, maliyetlerinin çok ucuz olması algılayıcı olarak kullanılmasını sağlamıştır.

Organik maddeler içinde kimyasal etken madde olarak sıklıkla kullanılan maddelerden biri fitalosin maddelerdir. Bu maddeler  $\text{NO}_x$  ve  $\text{O}_x$  gibi gazlarla etkileştiklerinde  $\pi - \pi^*$  etkileşmeleri nedeniyle oksitlenme özelliği göstermekte ve bu da elektriksel özelliklerinde değişime neden olmaktadır. Bu özellikleri kullanılarak tasarlanan gaz algılayıcıların sayısı hızla artmaktadır [21-24].

Porfirinlerin optik özellikleri ve elektronik yapıları gereğince elektron verme eğilimleri yüksek olduğundan  $\text{NO}_x$  gazları ile etkileşim sonucu elektriksel özelliklerde belirgin değişiklikler gözlenmektedir [25-28]. Ayrıca oksitlenme özellikleri yüksek olan gazların gaz ve porfirin molekülleri arasındaki yük aktarımına neden olması, optik bölgedeki soğurma spektrumunda gözlenebilir değişikliklere yol açmaktadır [29].

Kalikserenler, molekül şekillerindeki boşluklu yapıları nedeniyle gaz moleküllerinin bu boşluklarda fiziksel olarak soğurulması mümkün olduğundan gaz algılayıcı uygulamalarında sıkça kullanılmaktadırlar [30-33].

Gaz algılayıcı uygulamalarında sıkça kullanılan diğer bir kimyasal etken madde ise polimerlerdir. Yüksek molekül ağırlıklı bu dev moleküller birbirinden

farklı özellikleriyle gaz algılayıcı teknolojisinde kullanılmaktadırlar. Floroplastik olarak adlandırılan PTFE “Polytetrafluoroethylene”, ETFE “Ethylene tetrafluoroethylene” gibi maddeler elektrik özellikleri, kimyasal dayanıklılıkları ve yüksek sıcaklıklarda bile kararlı kalabilmeleri; polietilen ve polipropilen görünür bölgeden kırmızıaltı bölgeye kadar uzanan geniş spektral bölgedeki geçirgenlikleri ve iyi elektriksel özellikleri; polikarbonat mekanik kuvvete karşı gösterdikleri direnç nedeniyle gaz algılayıcı uygulamalarında yer bulmuşlardır [14]. İletken polimerler gaz ile etkileşmeleri sonucu elektriksel özelliklerinde meydana gelen değişimler kullanılarak uygulama bulmaktadırlar. Bu yolla NH<sub>3</sub> , NO, O<sub>2</sub> gazları ppm mertebesinde algılanabilmektedir [34-37]. O<sub>2</sub> , HCl ve NO<sub>x</sub> gazları ise polimer maddelerde oluşan optik değişimleri kullanarak bu gazlara karşı ppm mertebesinde duyarlılık göstermektedirler [38-39]. Çizelge 1.12’de gaz algılayıcı uygulamalarında yer bulan polimerler listelenmiştir [37].

#### **1.2.4 İdeal Bir Gaz Algılayıcıda Bulunması Beklenen Özellikler**

Kaliteli bir gaz algılayıcıda aranan en önemli özelliklerinden birisi, ortama zararlı gaz girdiği anda gaz molekülleriyle etkileşme yapması ve ortama giren gaz kesildiğinde algılayıcının ilk haline dönmesidir. Bu arada geçen süreye gaz algılayıcısının yenilenme süresi denir ve bu sürenin kısa olması istenir. Gaz algılayıcısı için önemli olan bir başka özellik ise ortama giren gaz derişimidir. Gaz algılayıcısının çok düşük zararlı gaz derişimlerinde dahi, ortamdaki zararlı gazı tespit etmesi beklenir. Bu özellik gaz algılayıcının duyarlılığı hakkında bilgi verir. Algılayıcı maliyeti ise teknolojik uygulama açısından önemli bir olgudur.

Çizelge 1.12: Gaz algılayıcı uygulamalarında kullanılan polimer maddeler ve uygulama alanları

Polimer Türü	Uygulama Alanı	Referans
Polipirol	- NH <sub>3</sub> tayini	[34]
Poli tiofen	- NO <sub>2</sub> tayini	[38]
Poli vinil alkol	- Optik nem algılayıcı - Aromatik bileşenleri optik algılama	[40] [41]
Polianilin	- pH algılayıcı - Alifatik alkol algılayıcı - NO <sub>2</sub> algılayıcı	[42] [43] [44]
Poliizobütülen	- Uçucu organik gaz algılayıcı	[45]
Nafion	- Etanol gaz derişimi tayini	[46]
PMMA	- RDX (trimetilentritriamin) algılayıcı - Uçucu organik gaz algılayıcı - Çözelti içinde fenol tayini - Benzen gazı tayini	[47] [48-49] [50] [51]

İdeal bir gaz algılayıcıda bulunması beklenen özellikler önem sırasına göre aşağıdaki gibi özetlenebilir [52]:

- Kimyasal duyarlılık ve seçiciliğinin yüksek olması
- Geri dönüşümü yüksek bir tepkiye sahip olması
- Birçok kez üst üste kullanılabilir olması
- Hızlı tepki vermesi
- Dayanıklı ve uzun ömürlü olması
- Sıcaklıktan bağımsız değişim göstermesi
- Kolay taşınabilir olması
- Üretiminin kolay, maliyetinin düşük olması
- Canlı sağlığına ve ortamına zarar vermemesi ve zehirli olmaması
- Algılayıcının elektronik devresine ait gürültünün düşük olması

### 1.3. Doktora Çalışmasının Amacı ve Tezde Ele Alınan Başlıca Konular

Bu bölümde hava kirliliği, kirliliğin kaynakları ve hava kirliliğinin tespit edilmesi ve denetlenmesi için kullanılan gaz algılayıcılar hakkında bilgi verilmiştir.



Hava kirliliğinin insan sağlığı üzerine yaptığı olumsuz etkiler de göz önüne alınarak gaz algılayıcıların geliştirilmesine yönelik bir çalışma olarak bu tez çalışması gerçekleştirilmiştir.

İkinci bölümde tez kapsamında gaz algılayıcı özelliklerinin incelenmesi amacıyla kullanılan Kuartz Kristal Mikrobalans (KKM) ve Yüzey Plazmon Rezonansı (SPR) yöntemlerinin temel çalışma ilkeleri ve bu yöntemler kullanılarak yapılan uygulamalar açıklanmıştır.

nc bölümde bu çalışmada kullanılan ince film üretim ile özelliklerinin belirlenme teknikleri ve kullanılan kimyasal maddeler hakkında bilgi verilmiştir.

Dördüncü ve beşinci bölümde sırasıyla KKM ve SPR yöntemleri kullanılarak ince film yapısı ve gaz algılayıcı özellikleri incelenen PMMA ince filmleri ile elde edilen deneysel bulgular özetlenmiş ve yorumlanmıştır.

## 2. KURAMSAL İLKELER

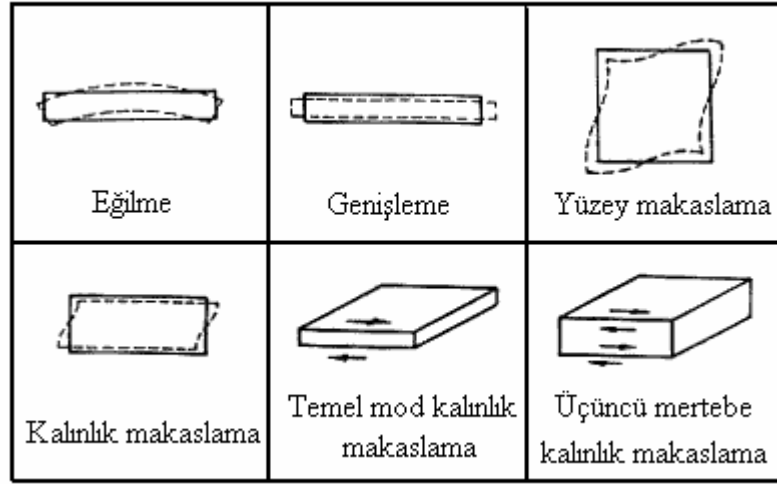
Bu bölümde gaz algılayıcı devrelerin gaz algılama özelliklerinin incelenmesi için seçilen iki farklı teknik olan Kuartz Kristal Mikrobalans (KKM) ve Yüzey Plazmon Rezonansı (SPR) yöntemlerinin temel ilkeleri ele alınacaktır.

### 2.1 Kuartz Kristal Mikrobalans (KKM) Tekniği

#### 2.1.1 Piezoelektrik Olay

Piezoelektrik olay adını Yunancada “bastırmak” anlamına gelen “piezein” sözcüğünden almıştır. İlk kez Paul Jacques Curie ve Pierre Curie tarafından 1880 yılında keşfedilen piezoelektrik olay, doğadaki bazı maddelerin üzerlerine dışarıdan uygulanan mekanik bir basınç etkisi sonucu madde içinde belli bir doğrultuda bir potansiyel farkı oluşmasıdır. Bu etkinin gözlemlendiği maddelere piezoelektrik madde, bu olaya da piezoelektrik olay denir. Bu olayın tersi de mümkündür. Yani belli bir doğrultuda bir potansiyel farkı uygulandığında piezoelektrik maddeler mekanik gerilme özelliği gösterir.

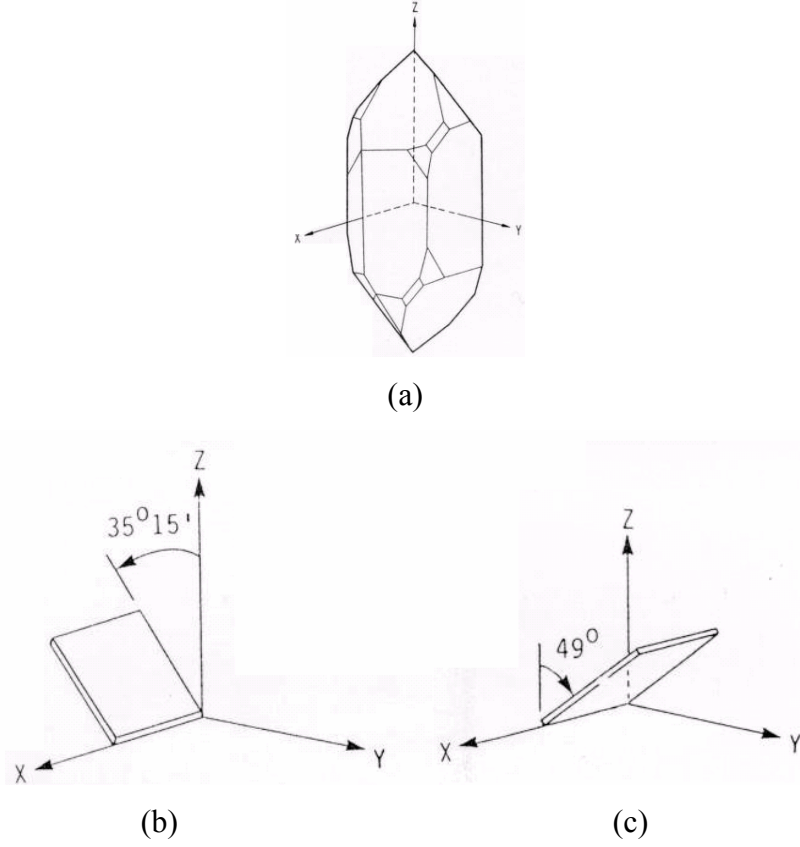
Piezoelektrik özellik gösteren maddeler doğal olarak ve kutuplanma sonucu piezoelektrik özellik gösteren maddeler olarak ikiye ayrılırlar. Doğal piezoelektrik maddeler kuartz kristal ( $\text{SiO}_2$ ), bazı tuzlar ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  gibi) ve turmalin ( $\text{Na}(\text{Mg,Fe,Li,Al,Mn})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_2$ ) dir. Kutuplanma sonrası piezoelektrik etki gösteren ferroelektrik maddeler (lityum tantalat ve lityum nitrat gibi) ise diğer bir grup piezoelektrik maddeleri oluşturmaktadırlar [52]. Kuartz kristal sıcaklık ve nem gibi bazı dış etmenlere daha dayanıklı olması ve çoğu çözücünden etkilenmemesi gibi özellikleri nedeniyle uygulamalarda diğer maddeler yerine tercih edilir.



Şekil 2.1: Farklı modlarda titreşen kuartz kristal

Doğada bulunan kuartz kristaline enerji verildiğinde kristal farklı modlarda ve frekanslarda titreşmeye başlar. Bu titreşim modları Şekil 2.1’de titreşim yönleri verilen eğilme (flexure), genişleme (extensional), yüzey makaslama (face shear), kalınlık makaslama (thickness shear), temel mod kalınlık makaslama (fundamental mode thickness shear) ve üçüncü mertebe kalınlık makaslama (third overtone thickness shear) modlarıdır [53]. Kalınlık makaslama modunda titreşim hareketi kristal yüzeyine paralel olarak gerçekleşmektedir.

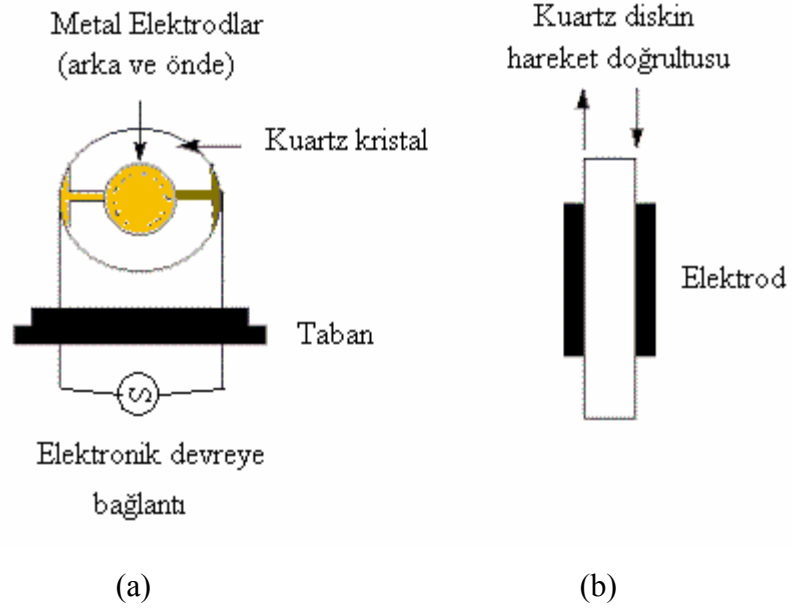
Piezoelektrik uygulamalarında, özellikle gaz algılayıcı uygulamalarında, tek bir modda titreşen, sıcaklık değişimlerine olan dayanıklılığı en yüksek olan ve kalınlık makaslama modunda çalışan AT-kesim veya BT-kesim kristaller tercih edilmektedir. Şekil 2.2’de doğal, AT-kesim ve BT-kesim kuarz kristaller verilmiştir. Her iki kesim şeklinde de kristalin kalınlığı y eksenini doğrultusunda ve uzunluğu x eksenini doğrultusunda olup AT-kesimde saat ibresinin tersi yönünde  $35^{\circ} 15'$  döndürülmüş, BT-kesimde saat ibresi yönünde  $49^{\circ}$  döndürülmüş tabaka şeklindedirler.



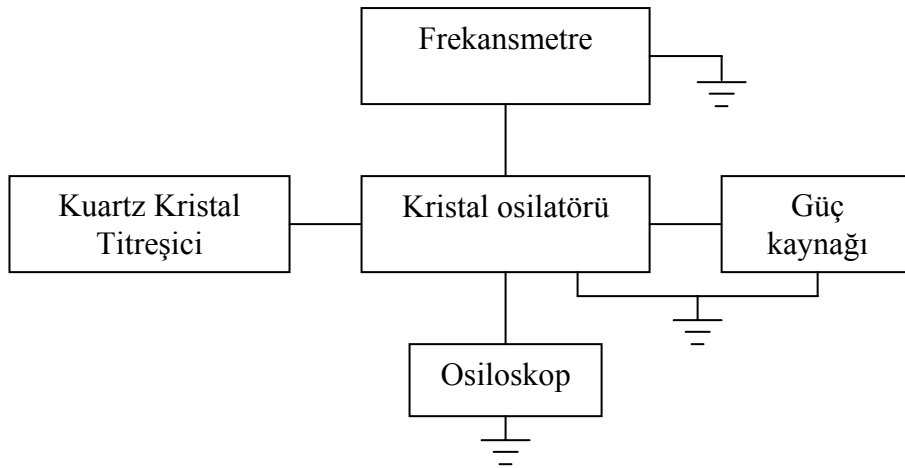
Şekil 2.2: (a) Doğal, (b) AT-kesim ve (c) BT-kesim kuartz kristali

### 2.1.2 Piezoelektrik Olayın Kuartz Kristal Mikrobalans Tekniğinde Kullanılması

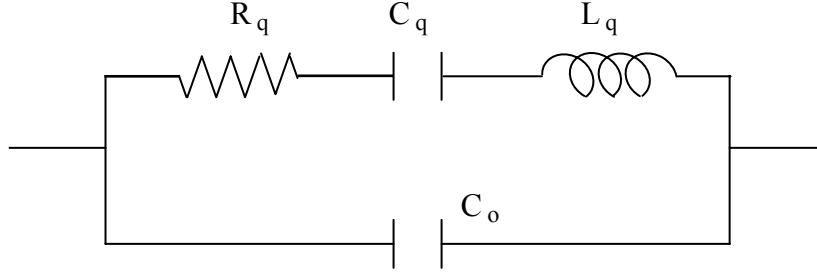
Kuartz Kristal Mikrobalans, (KKM) yöntemi yukarıda piezoelektrik özellikleri açıklanan kuartz kristalinin titreşim özelliklerinden yararlanılarak oluşturulmuş bir sistemdir. İki metal elektrot arasına yerleştirilmiş olan kuartz kristali, uygun bir elektronik devreye bağlanarak iki metal elektroda gerilim uygulandığında piezoelektrik özelliği gereği belli bir rezonans frekansı ile titreşim yapar. Kuartz Kristal Mikrobalans sistemin bu kısmı kuartz kristal rezonatör olarak isimlendirilir ve Şekil 2.3'de görünümü verilmiştir. Kuartz kristalin üzerine gerilim uygulayabilmek için yerleştirilmiş olan elektrotlar genellikle altın veya alüminyum olarak seçilir.



Şekil 2.3: Elektronik devreye bağlanan kuartz kristalinin (a) önden (b) yandan görünümü



Şekil 2.4: Kuartz kristal mikrobalsans sisteminin düzeneği



Şekil 2.5: Kalınlık makaslama modunda titreşim yapan rezonans durumundaki kuartz titreşicinin Butterworth-Van Dyke eşdeğer devresi

Kuartz kristal titreşiciler şematik olarak Şekil 2.4’de verilen kuartz kristal mikrobalsan deneysel ölçüm düzeneği içine yerleştirilirler. Kuartz kristal titreşici kristal osilatörü devresinin girişine bağlanmıştır. Bu devre kuartz kristal titreşicinin üzerinde oluşan mikrovoltlar seviyesindeki sinüs gerilimini uygun gerilim seviyesine ve kararlı hale getirir. Kristal osilatörü çıkışına ise bir frekansmetre ve bir osiloskop bağlanmıştır. Osiloskop devrede meydana gelen değişimleri gözlemek, frekansmetre ise titreşim frekansındaki değişimleri kaydetmek için kullanılmaktadır. Kuartz kristal titreşicinin elektrotlarına bir alternatif akım kaynağı tarafından uygulanan gerilim kuartz kristal titreşicinin, gerilim kaynağının frekansında titreşmesine neden olur. Gerilim kaynağının frekansı kuartz kristalinin doğal titreşim frekansına eşit olduğunda ve aynı fazda olduklarında kuartzda oluşan dalgaların genliği maksimum değerine ulaşır. Titreşim hareketi yapan düzeneklerin elektriksel özelliklerinin belirlenebilmesi için bu düzeneğin bir elektrik devresi ile temsil edilmesi gerekir. Şekil 2.5’de kuartz kristal titreşicinin ilk kez Butterworth-Van Dyke tarafından tanımlanan ve Butterworth-Van Dyke eşdeğer devresi [54-55] olarak bilinen elektriksel eşdeğer devre verilmiştir. Bu devre elemanlarından  $L_q$  kuartzın kütlesini,  $C_q$  kuartzın esnekliğini ve  $R_q$  iç sürtünmeler nedeniyle kaybedilen enerjiyi temsil etmektedir.  $C_o$  ise ölçüm sisteminden ve kuartzın iki metal elektrot arasında bulunmasından kaynaklanan statik kapasite olarak tanımlanmaktadır [56-57].

$$L_q = \frac{1}{\omega_s^2 C_q} \quad (2.1)$$

$$C_q = \frac{8K^2 C_0}{\pi^2} \quad (2.2)$$

$$R_q = \frac{\eta_q}{\mu_q C_q} \quad (2.3)$$

$$C_0 = \frac{\varepsilon_q A}{h_s} \quad (2.4)$$

Burada  $\omega_s = 2\pi f_s$  ( $f_s$  kuartz kristalin doğal titreşim frekansı) olmak üzere  $K$ ,  $\eta_q$ ,  $\mu_q$ ,  $\varepsilon_q$  ve  $h_s$  sırasıyla kuartz kristalinin elektromekanik etkileşim katsayısını, viskozluğunu, sertliğini, dielektrik katsayısını ve kalınlığını tanımlar.  $A$  ise metal elektrotun yüzey alanıdır. Bu eşitlikler kullanılarak herhangi bir yük altında olmayan (yüzeyi ince film ile kaplanmamış) kuartz kristalin doğal titreşim frekansı Denklem 2.5 ile belirlenmektedir. Ayrıntılı bilgi Ek C’de bulunmaktadır.

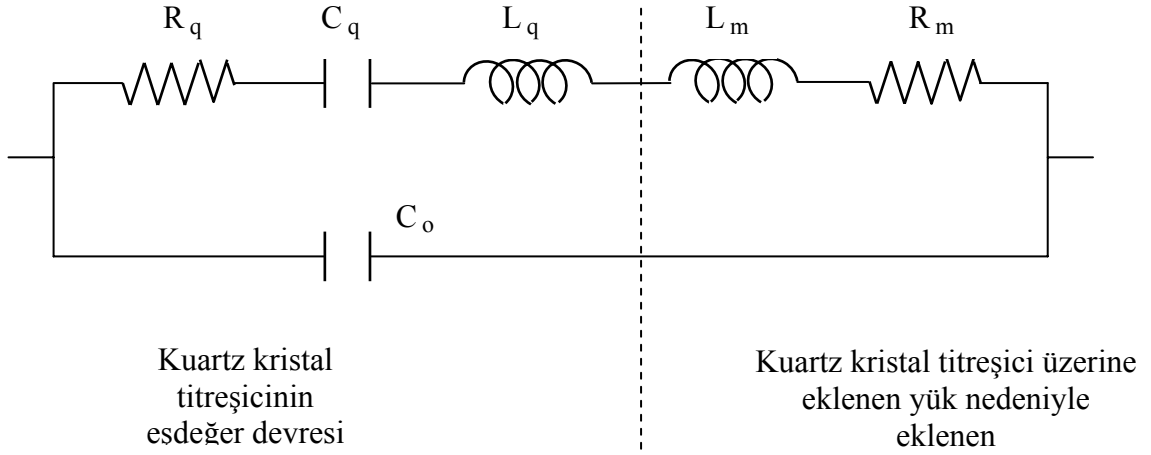
$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_q C_q}} \quad (2.5)$$

### 2.1.3 Kuartz Kristal Mikrobalsans Yönteminin Gaz Algılayıcı Uygulamalarında Kullanımı

KKM sisteminin gaz algılayıcı olarak kullanılması ilk kez 1964 yılında King tarafından gerçekleştirilmiştir [58]. King’in gazların tespiti amacıyla yaptığı bu çalışması daha sonra sıvı maddelerin tayini de yapılabilecek şekilde geliştirilmiştir.

Şekil 2.4’de verilen blok devrede bulunan kuartz kristal titreşicinin, gaz algılayıcı uygulamalarında, titreşen titreşim modunun kütledeki değişimlere hassas olması tercih edilir. Eğer kuartz kristal titreşici üzerine bir kütle eklenmişse (ince film kaplanması gibi) bu durumda Şekil 2.5’de verilen eşdeğer devre ek kütle katkısı nedeniyle eşdeğer devreye eklenen  $L_m$  ve  $R_m$  ile birlikte Şekil 2.6’da verilen hale

dönüşür. Burada  $L_m$  kuartz üzerine eklenen yeni kütleyi ve  $R_m$  bu ek kütle nedeniyle kaybedilen enerjiyi temsil etmektedirler.



Şekil 2.6: Yüzeyine kütle eklenen kuartz kristale ait eşdeğer devre

Kuartz kristalin üzerine eklenen yük nedeniyle seri rezonans frekansında bir azalma meydana gelmektedir. Bu olay ilk kez Sauerbrey [59] tarafından formülize edilmiş ve Denklem 2.6'da aşağıdaki şekilde verilmektedir:

$$\Delta f = \frac{-2f_s^2 \Delta m}{A \sqrt{\mu_q \rho_q}} = -C \Delta m \quad (2.6)$$

Sauerbrey eşitliğine göre temel rezonans frekansındaki azalma miktarı ( $\Delta f$ ) kuartz kristal üzerine eklenen yük miktarı ( $\Delta m$ ) ile doğru orantılıdır. Aynı ifade kuartz üzerine kaplanmış ince film ile etkileşen gaz molekülleri için de geçerlidir. Gaz moleküllerinin ince film ile etkileşmesi nedeniyle meydana gelen kütle artışı da rezonans frekansında azalmaya neden olmaktadır. Gaz algılayıcı çalışmalarında kütle değişimlerine çok hassas oldukları için genellikle 3 ile 10 MHz temel rezonans frekansına sahip kuartz titreşiciler kullanılarak çalışılmaktadır. Denklem 2.6'da verilen eşitlik ilgili büyüklükler yerine konulup hesaplandığında 10 MHz seri rezonans frekansına sahip bir kuartz titreşici için Denklem 2.7'ye dönüşmektedir. Bu

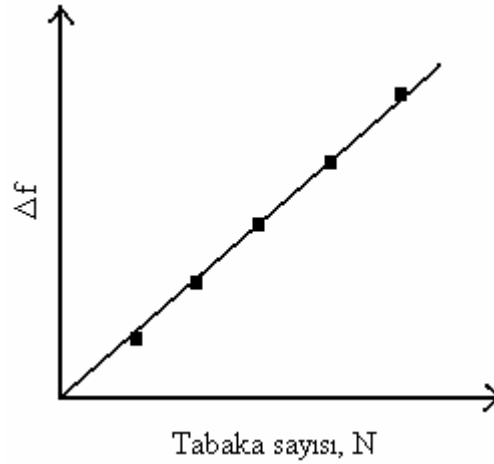


eşitlik elektrot alanı  $A$   $0.21 \text{ cm}^2$ , kuartz kristalin yoğunluğu  $\rho_q$   $2.65 \text{ g cm}^{-3}$ , ve kuartzın shear modülü  $\mu_q$   $2.95 \times 10^{11} \text{ dyn cm}^{-2}$  değerleri kullanılarak hesaplanmıştır [60].

$$\Delta f(\text{Hz}) = 1.079 \Delta m(\text{ng}) \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7 kuartz kristal titreşicinin seri rezonans frekansındaki bir değişimin kristal üzerine binen kütle ile ilişkisini kurmaktadır. Rezonans frekansındaki değişimin bilinmesi durumunda kuartz kristal titreşici tarafından soğurulan kütle miktarı da hesaplanabilmektedir.

Şekil 2.7’de ideal bir ince film üretimi sırasında kuartz kristal üzerine kaplanan her tabakadan sonra rezonans frekansında meydana gelen azalmaya ait bir grafik verilmiştir. Bu grafikteki doğrusal değişim kuartz kristal üzerine kaplanan her tabakanın aynı kalitede üretildiği sonucunu doğurur.



Şekil 2.7: İdeal bir ince film üretimi sırasında tabaka sayısına bağlı olarak rezonans frekanstaki değişim

Gaz algılama özelliklerinin incelenmesi ise kuartz kristal üzerine kaplanan ince film ile etkileşen gazın ince film tarafından soğurulması nedeniyle meydana gelen kütle artışı zamana bağlı olarak tespit edilerek yapılmaktadır. Bu incelemeye

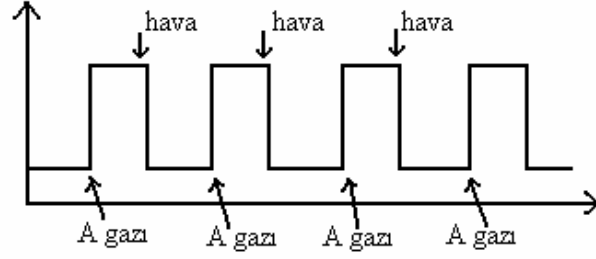
kinetik çalışma ismi verilmektedir. Kinetik çalışmada incelenen parametre KKM tekniğinde frekans değişimi iken farklı tekniklerde diğer fiziksel parametrelerdeki değişimler olabilmektedir. İdeal bir gaz algılayıcıya ait kinetik çalışma grafiğinde, Şekil 2.8 (a)'da verildiği gibi, ince film kaplı kuartz kristalin içinde bulunduğu gaz hücresi içine incelenen gaz uygulandığında takip edilen fiziksel parametrede bir değişim gözlenmekte, gaz hücresine temiz hava verilerek, gaz hücreden uzaklaştırıldığında ise takip edilen fiziksel parametre eski değerine geri dönmektedir. Yani düşey eksen ince filmin gaz ile etkileşmesi sırasında takip edilen fiziksel parametre, yatay eksen ise zaman eksenidir.

Daha önce ideal bir gaz algılayıcıda bulunması beklenen özellikler arasında sayılan kimyasal seçicilik özelliği bulunmayan bir gaz algılayıcıya ait kinetik çalışma grafiği, Şekil 2.8 (b)'de verilmektedir. Gaz hücresine enjekte edilen gazların tümüne karşı benzer tepkiler gözlenmesi bu gaz algılayıcının tek bir gazı algılamak için kullanılamayacağını gösterir.

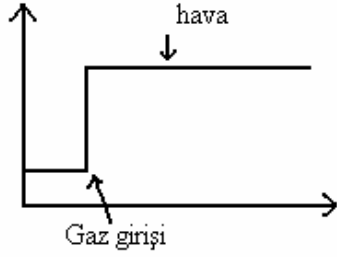
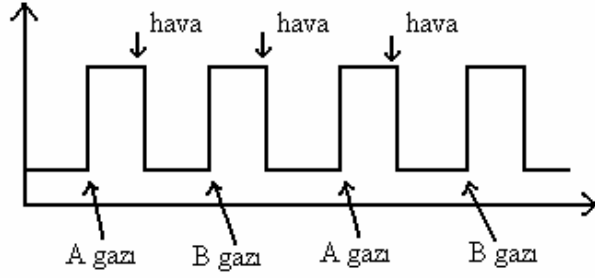
Şekil 2.8 (c)'de geri dönüşümlü bir tepkiye sahip olmayan bir gaz algılayıcı için elde edilebilecek kinetik çalışma grafiği verilmiştir. İncelenen gazın gaz hücresinden uzaklaştırılmasına rağmen takip edilen fiziksel parametrede herhangi bir geri dönüşüm gerçekleşmemektedir.

Gaz ile etkileşme özelliğinin sadece bir veya birkaç kez gözlenmesi ise bu gaz algılayıcının tekrarlanabilirlik özelliği bulunmadığı için endüstriyel uygulamalarda kullanışlı olmadığını göstermektedir. Böyle bir gaz algılayıcıya ait kinetik çalışma Şekil 2.8 (d)'de verilmiştir. Şekil 2.8 (e)'de verilen kinetik çalışma grafiğinde gözlendiği gibi gazın gaz hücresine enjekte edilmesi ile fiziksel parametrenin değişiminin uzun zaman alması gaz algılayıcının hızlı tepki vermediği anlamına gelir. Benzer yavaş tepki temiz hava enjekte edildiğinde geri dönüşüm için de gözlenebilmektedir [61].

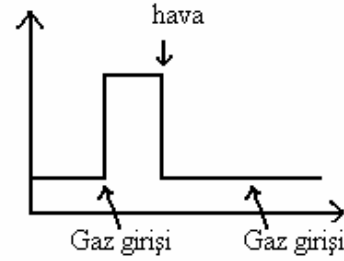
(a)  
İdeal bir gaz algılayıcıya  
ait kinetik çalışma



(b)  
Kimyasal seçiciliği olmayan bir  
gaz algılayıcıya ait kinetik çalışma

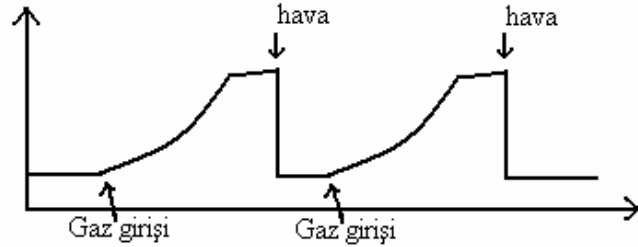


(c)  
Geri dönüşümlü tepkiye sahip  
olmayan bir gaz algılayıcıya  
ait kinetik çalışma



(d)  
Tekrarlanabilirlik özelliği  
olmayan bir gaz algılayıcıya  
ait kinetik çalışma

(e)  
Hızlı tepki vermeyen bir gaz  
algılayıcıya ait kinetik çalışma



Şekil 2.8: İdeal bir gaz algılayıcıya ait kinetik çalışma (a) ve ideal gaz algılayıcıda bulunması beklenen kimyasal seçicilik (b), geri dönüşümlülük (c), tekrarlanabilirlik (d) ve hızlı tepki (e) gibi özellikleri taşımayan gaz algılayıcılara ait kinetik çalışma

Daha önce KKM yöntemi kullanılarak gaz algılayıcı özellikleri incelenen polimer kimyasal aktif maddeler içinde Nafion (bir tür polimer) ince filminin incelenen birçok gaz içinden propilamin gazına karşı hassas olduğu belirlenmiştir [62]. Polisitiren kaplanmış kuartz kristalinin atmosferdeki benzen, toluen, etilbenzen ve ksilenden oluşan BTEX gazlarının tespitinde kullanılabileceği görülmüştür [60]. Politiöfen ve türevlerinin kimyasal aktif madde olarak; toluen, ksilen, etanol vb. gibi bazı uçucu organik gazlara tepkisinin KKM yöntemi ile incelendiği bir çalışmada ise düşük derişimdeki gazların bu yöntem ile algılanabileceği belirlenmiştir [63]. İletken polimer maddelerin gaz algılayıcı özelliklerinin incelenmesi için yapılan bir diğer çalışmada ise NH<sub>3</sub> gazının 20 ppm kadar düşük bir derişimini algılamının mümkün olduğu belirlenmiştir [64].

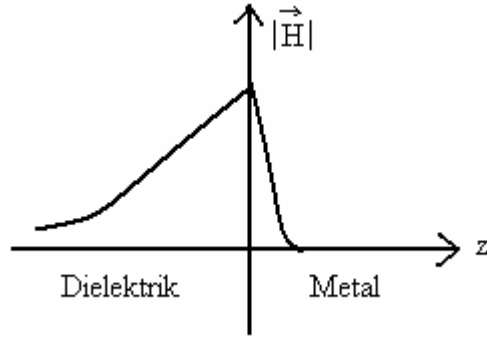
KKM yöntemi ile incelenen gaz algılama özelliklerinin iyileştirilmesi için kullanılan kuartz kristalin doğal titreşim frekansı, kesimi vb. gibi bazı değişkenlerin gaz algılama özellikleri üzerine etkisi de incelenmektedir. Böyle bir çalışmada polimer ince film kaplı kuartz titreşici için, yüksek doğal titreşim frekansı değerine sahip bir kuartz titreşicinin toluen gazının algılanması durumunda düşük seri rezonans frekansı değerine sahip bir kuartz titreşiciye göre daha iyi sonuçlar verdiği ve yüksek temel rezonans frekansına sahip olan kuartz titreşicilerin KKM gaz algılayıcı uygulamalarını geliştirebileceği belirlenmiştir [65].

## **2.2 Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) Yöntemi**

### **2.2.1 Yüzey Plazmonları ve Yüzey Plazmon Rezonansı**

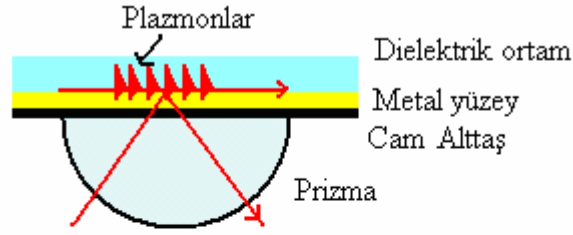
Yüzey plazmon rezonansı dielektrik sabitleri birbirine zıt olan iki ortamın ara yüzeyinde meydana gelen elektromanyetik alan-yük yoğunluk salınımıdır ve tam iç yansıma durumunda olan bir metal yüzeyde düzlemsel kutuplanmış ışık ile elde edilir. Metal yüzey üzerine gelen fotonun elektrik alan bileşeni metal yüzeyindeki serbest elektron takımı ile etkileşir, ışığın enerji ve momentumu yüzey plazmonlarını oluşturmak üzere metal yüzeyine aktarılır. Ortaya çıkan elektromanyetik alan, alan vektörleri metal-dielektrik ara yüzeyinde maksimum değerine ulaşır ve her iki

ortamda da bu ara yüzeye dik olacak doğrultuda üstel olarak azalarak ilerler. Bu üstel azalma Şekil 2.9'da şematik olarak manyetik alan bileşeni cinsinden verilmiştir. Alanın dielektrik ortama göre metal içinde çok daha hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. Metal ortamda 10 nm kadar yol alabilen alanın dielektrik içinde 300 nm'ye kadar ilerlediği belirlenmiştir [66].

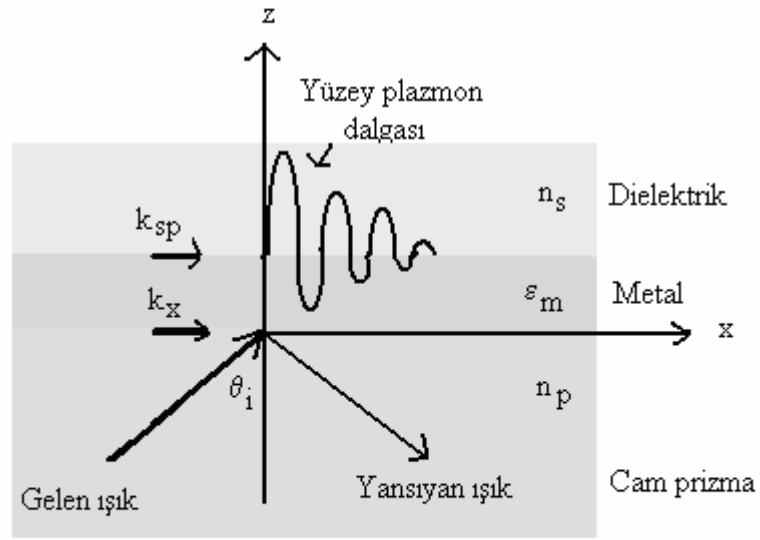


Şekil 2.9: Yüzey plazmonlarına eşlik eden optik alanın manyetik bileşeninin metal-dielektrik ara yüzeyindeki davranışı

Yüzey plazmonlarının gözlemlenmesi için Prizma etkileşimli ( tam iç yansımaya yöntemi), optik ağ etkileşimli ve optik klavuzlu olmak üzere üç farklı yöntem vardır. Bu teknikler içinde prizma etkileşimli yöntem olarak isimlendirilen iç tam yansımaya yöntemi ile yüzey plazmonlarının optik uyarılması ilk kez Kretschman ve Otto tarafından 1960'lı yılların sonlarına doğru açıklanmıştır [67-68]. Şekil 2.10 (a)'da Prizma etkileşimli Kretschmann modelinde yüzey plazmonlarının oluşumu gösterilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 2.10: (a) İç tam yansımaya kullanılarak oluşturulan yüzey plazmonlarının hareket doğrultusu (b) Üç tabakalı Kretschmann modeli

Şekil 2.10 (b)'de yüzey plazmon rezonansının oluşturulabilmesi için kullanılan üç tabakalı Kretschmann modeli verilmiştir [69]. Prizma içinde ilerleyen gelen ışığın prizma-metal ara yüzeyinde meydana gelen dalga vektörünün x-bileşeni  $k_x$  ve yüzey plazmon dalgalarının metal dielektrik ara yüzeyinde meydana gelen dalga vektörünün gerçek kısmı  $k_{sp}$  Denklem 2.8 ve 2.9 ile verilmektedir.

$$k_x = k_0 n_p \sin \theta_i \quad (2.8)$$

$$k_{sp} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m n_s^2}{\epsilon_m + n_s^2}} \quad (2.9)$$

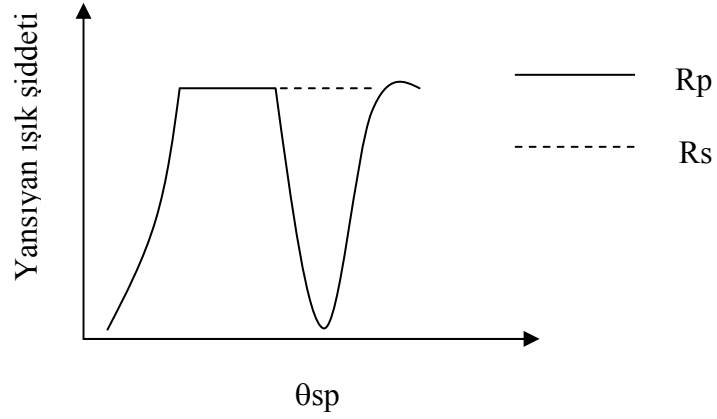
Denklem 2.8 ve 2.9’da  $k_0 = 2\pi/\lambda_0$  ile belirli olan boşluktaki dalga vektörü ve  $\lambda_0$  ise boşluktaki dalga boyu,  $n_p$  ve  $n_s$  sırasıyla prizmanın ve dielektrik ortamın kırılma indisleri,  $\epsilon_m$  ise metalin kompleks dielektrik sabitidir. Rezonans durumunda, belirli bir gelme açısında, gelen ışığın dalga vektörü, yüzey plazmon dalgasının dalga vektörünün gerçek kısmına eşit olmalıdır.

$$k_x = k_0 n_p \sin \theta_{sp} = \text{Re} \left\{ k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m n_s^2}{\epsilon_m + n_s^2}} \right\} \quad (2.10)$$

Bu durumdaki gelme açısı değeri ise rezonans açısı  $\theta_{sp}$  olarak isimlendirilmektedir ve denklem 2.11 ile tanımlanmaktadır ( $\epsilon_p$  kullanılan prizmanın dielektrik sabiti olmak üzere ):

$$\theta_{sp} = \sin^{-1} \left( \frac{\epsilon_m}{\epsilon_p (\epsilon_m + 1)} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Yansıyan ışık şiddetinde hızlı bir azalmanın meydana gelmesi optik enerjinin yüzey plazmonları oluşturmak üzere aktarıldığı anlamına gelir. Şekil 2.11’de yansıyan ışık şiddetinin gelme açısına bağlı değişimini gösteren temsili bir grafik görülmektedir. Dikkat edilirse yansıyan ışığın düzlemsel kutuplanmış bileşeninin rezonansa neden olduğu, s-kutuplu (elektrik alan vektör bileşeninin geliş düzlemine dik olduğu durum) bileşeninin ise rezonans olayına katkıda bulunmadığı görülmektedir. Bunun nedeni şöyle açıklanabilir: Yüzey yükleri z-doğrultusundaki elektrik alanın sürekliliğini indüklediği için plazmon dalgaları p-karaktere sahip dalgalardır. Ancak s-dalgalarının elektrik alanın sadece y-bileşeni olduğu z-bileşeni bulunmadığı için bu etkiyi oluşturamamaktadırlar.



Şekil 2.11: Yansıyan ışık şiddetinin s ve p bileşenlerinin ( $R_s$  ve  $R_p$ ) gelme açısına bağlı değişimi

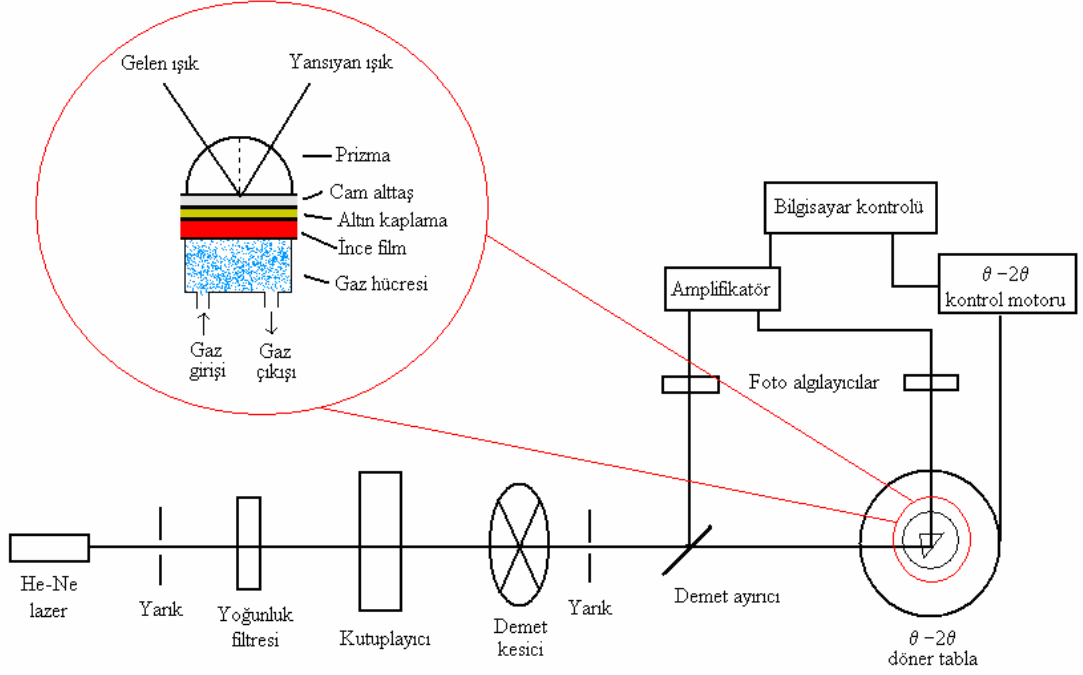
Yüzey plazmon rezonans açısı metal filmin özelliklerine, gelen ışığın dalgaboyuna ve ortamın kırılma indisine bağlıdır. Metalin uygun dalgaboylarında gelen ışık ile rezonans yapabilecek iletim bandı elektronlarına sahip olması gerekmektedir. Bu durumu sağlayan metaller gümüş, altın, bakır, alüminyum, sodyum ve indiyumdur. Bu ölçüm esnasında test edilen metalin oksitlenmemesi ve atmosfer veya sıvılar ile etkileşmemesi önem taşımaktadır. Bu metaller arasında indiyum pahalı, sodyum diğer ortamlarla çok etkileşme gösteren, bakır ve alüminyum çok geniş “broad” SPR minimumu veren ve gümüş oksitlenmeye en yatkın metal olduğu için altının kullanıma en uygun metal olduğu bilinmektedir. Kullanılacak olan ışık kaynağı ise tek renkli ve düzlem kutuplanmış olmalıdır. Bu özelliğe sahip olmayan ışık kaynakları arka plandaki ışık şiddetini de artırma eğiliminde olacaktır.

### 2.2.2 Yüzey Plazmon Rezonans Yönteminin Gaz Algılayıcı Uygulamalarında Kullanılması

Otto ve Kretschmann'ın yüzey plazmon rezonansını gözlemek üzere ileri sürdükleri modelden sonra bu yöntemi kullanarak gaz algılama çalışmaları



yapılmaya başlanmıştır ve bu çalışmalar giderek artan bir ilgi ile sürmektedir [70-74].



Şekil 2.12: Yüze plazmon rezonansı deneysel düzeneğinin şematik şekli ve gaz hücresi

Gaz algılayıcı uygulamalarında kullanılan yüze plazmon rezonansı deney düzeneğinin şematik şekli ve gaz algılama incelemelerinin yapılabilmesi için kullanılan gaz hücresi Şekil 2.12’de verilmiştir. He-Ne lazer, ışık kaynağı olarak kullanılmaktadır. Işık  $\theta-2\theta$  döner tablaya ulaşana kadar yüze plazmon rezonansı için düzlemsel kutuplu hale dönüştürülmektedir. Foto algılayıcılar yardımıyla algılanan gelen ve yansıyan ışık şiddetleri bilgisayara aktarılmaktadırlar. Bu düzenek yardımıyla gaz algılama özellikleri iki farklı şekilde incelenebilmektedir:

- SPR eğrileri:** Yansıyan ışık şiddetinin gelme açısına bağlı değişimini gösteren SPR eğrilerini ortamda gaz varken ve yokken inceleyerek
- Kinetik çalışma:** Yüze plazmon rezonansının elde edildiği rezonans açısı yakınlığında bir noktada  $\theta-2\theta$  döner tablayı sabit tutarak yansıyan ışık

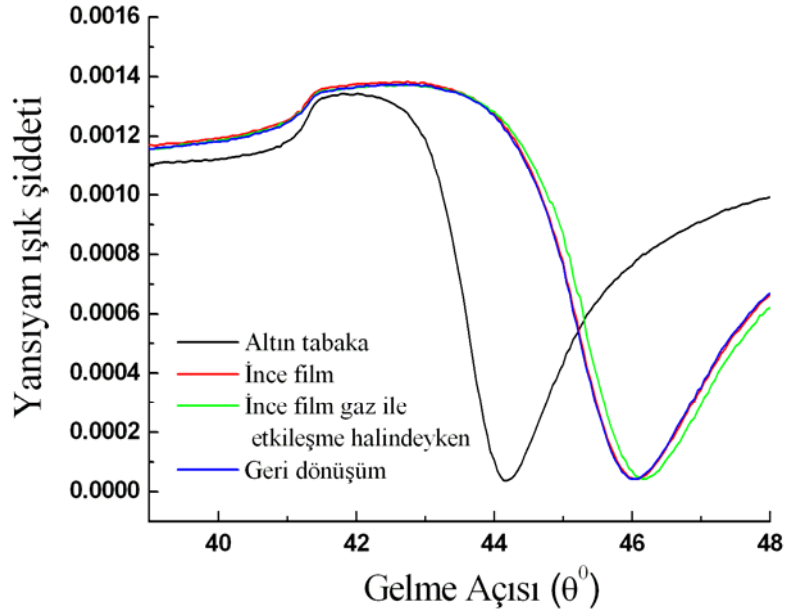
şiddetinin ince filmin gaz ile etkileştiği ve etkileşmediği zaman aralıklarında incelenmesi

### 2.2.1.1 Yüzey Plazmon Rezonansı Eğrileri (SPR eğrileri)

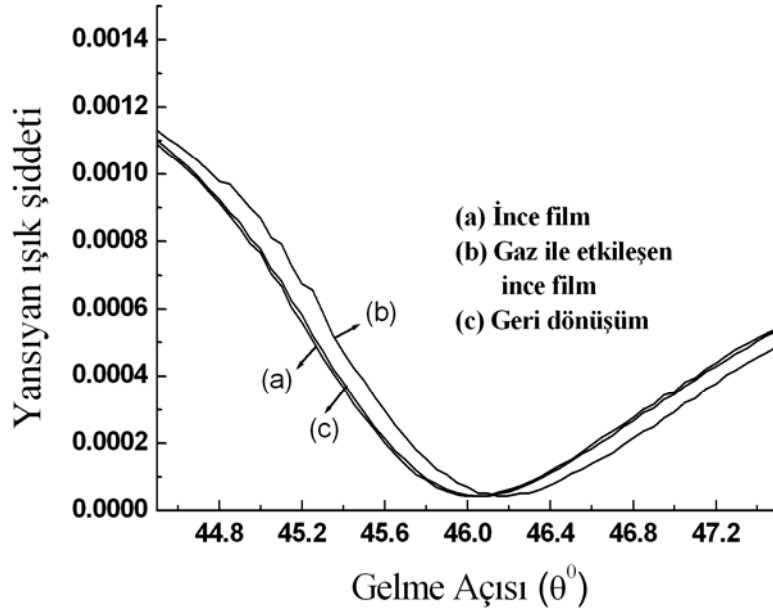
Yüzey Plazmon rezonansının açığa bağlı değişiminin incelenmesini sağlayan SPR eğrilerinin oluşumu hakkında daha önce bilgi verilmiş ve Şekil 2.11 ile açıklanmıştır. Bu eğrilerin kimyasal aktif maddelerin gaz algılayıcı özelliklerinin incelenmesi için kullanılması ise yüzey plazmon rezonansı açısındaki değişimin ( $\Delta\theta$ ) dielektrik ortamın (yani kimyasal aktif madde olarak kullanılan ince filmin) kırılma indisi, kalınlığı ve dielektrik sabiti gibi fiziksel büyüklüklerine Denklem 2.12'de verilen şekilde bağlı olması ile mümkün olmaktadır [75].

$$\Delta\theta = \frac{(2\pi/\lambda)(|\epsilon_m|\epsilon_i)^{3/2}d}{n_p \text{Cos}\theta(|\epsilon_m| - \epsilon_i)^2 \epsilon} (\epsilon - \epsilon_i) \quad (2.12)$$

Burada  $\lambda$  gelen ışık kaynağının dalgaboyu,  $n_p$  prizmanın kırılma indisi,  $|\epsilon_m|$  metal filmin kompleks dielektrik sabitinin büyüklüğü,  $\epsilon_i$  dielektrik ortamın dielektrik sabiti,  $\theta$  ışığın gelme açısı ve  $d$  ince filmin kalınlığıdır. Elde edilen deneysel SPR eğrisinin Fresnel denklemlerine (Ek A) fit edilmesi ile ayrıca metal tabakanın, metal tabaka üzerine kaplanmış olan ince filmin kalınlıkları ve kırılma indisleri de hesaplanabilmektedir. Şekil 2.13 (a)'da cam alttaş üzerine büyütülen altın tabaka, altın tabaka üzerine kaplanan ince film, gaz ile etkileşen ince film ve ince filmin gaz ile etkileşme sonrasında geri dönüşümüne ait deneysel SPR eğrileri verilmiştir. SPR eğrisinin minimum değerinin daha yüksek açılara doğru kayması ince filmin özelliklerinde değişim olduğunu göstermektedir. İnce filmin değişen özellikleri; ince filmin kalınlığı veya kırılma indisi veya her iki parametrede birden bir değişim olabilmektedir. Şekil 2.13 (b)'de ise Şekil 2.13 (a)'da verilen SPR eğrisinin rezonans açısı yakınındaki görünümü bulunmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 2.13: (a) Cam alttaş üzerine büyütülen altın tabaka, altın tabaka üzerine kaplanan ince film, gaz ile etkileşen ince film ve ince filmin gaz ile etkileşme sonrasında geri dönüşümüne ait SPR eğrileri (b) aynı SPR eğrisinin rezonans açısı civarındaki görünümü

SPR eğrisinin gaz ile etkileşme sırasında sağa kayması ve incelenen gazın gaz hücresinden uzaklaştırıldıktan sonra eski haline geri dönmesi bu ince filmin gaz algılayıcı bir devre olarak kullanılabilceği sonucunu beraberinde getirmektedir. Bu deneysel eğriler Fresnel yansıma denklemleri kullanılarak teorik değerlere fit edilebilir ve her bir SPR eğrisi için ince film kalınlıkları, kırılma indisleri elde edilebilmektedir.

#### **2.2.2.2 Yüzey Plazmon Rezonansı Düzeneği Kullanılarak Yapılan Kinetik Çalışmalar**

Gaz algılama özelliklerinin incelenmesi için gerçekleştirilen kinetik çalışmalar hakkında bilgi Kısım 2.1.3'de verilmiş ve ideal bir gaz algılayıcı için kinetik çalışma grafikleri Şekil 2.8 ile açıklanmıştı. Yüzey plazmon rezonans yöntemi kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar ise gelme açısı rezonans açısı yakınlarında sabit tutularak, ince filmin gaz ile etkileşmesi ve geri dönüşümü esnasında yansıyan ışık şiddetinin zamana bağlı incelenmesi şeklinde olmaktadır. Yüzey plazmon rezonans yöntemi için Şekil 2.8 (a)'da verilen kinetik çalışma grafiğinde incelenen fiziksel parametre yansıyan ışık şiddeti olarak belirlenmiştir.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

Bu bölümde deneysel çalışmalar sırasında kullanılan yöntemler ve malzemeler açıklanacaktır. İnce film üretiminde kullanılan kendiliğinden yığılma ve dönel kaplama ince film üretim yöntemleri ve film üretimi için kullanılan kimyasal maddeler hakkında bilgi verilecektir. Üretilen ince filmlerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan Mor -Görünür Bölge spektroskopisi, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) ve Spektroskopik Elipsometrinin (SE) çalışması açıklanmış, bu tez kapsamında hangi özelliklerinden faydalandığı anlatılmıştır.

#### **3.1 Örnek Hazırlama**

Kendiliğinden yığılma ve dönel kaplama ince film üretim yöntemleri kısa sürede üretim yapılabilmesi, düşük maliyetleri gibi özellikleri nedeniyle seçilerek kimyasal aktif maddeyi oluşturan ince filmler gerçekleştirilmiştir.

##### **3.1.1 Kendiliğinden Yığılma İnce Film Üretim Yöntemi**

Kendiliğinden yığılma ince film yöntemi isminden de anlaşıldığı gibi atom veya molekül gruplarının bir katı yüzey üzerinde, dışarıdan bir etki olmaksızın “kendiliğinden ve geri dönüşümlü” olarak düzenli yapılar oluşturması olarak açıklanabilir. Bu teknik ile ilgili iki önemli noktadan biri moleküllerin bu yapıları bölgesel gruplanmalar ile oluşturmasıdır. Diğer önemli nokta ise etkileşmelerin sonucunda iyonik ve kovalent bağ gibi kuvvetli bağların yerine Van Der Waals bağı, hidrojen bağı gibi elektrostatik zayıf etkileşmeler ile meydana gelmesidir. İnce filmler katı bir yüzeyin (alttaş) çözelti içine daldırılarak bekletilmesi ve bu esnada çözelti içindeki moleküllerin yüzey üzerinde ince film oluşturacak şekilde gruplanması yoluyla hazırlanmaktadır. Alttaş, sırasıyla negatif ve pozitif yüklere

sahip moleküllerin oluşturduğu çözeltilere ardı ardına daldırılması yolu ile gerçekleştirilen ince film üretimi iyonik kendiliğinden yığılma ince film üretimi olarak adlandırılır. Bu durumda zıt yüklerin birbiriyle elektrostatik etkileşmesi sonucu ince film oluşumu gerçekleşmektedir. Elektrostatik etkileşmeler dışındaki zayıf etkileşmeler sonucu ince film üretimi ise moleküler kendiliğinden yığılma olarak adlandırılır. Birçok yöntemle göre çok daha basit, ucuz ve çabuktur.

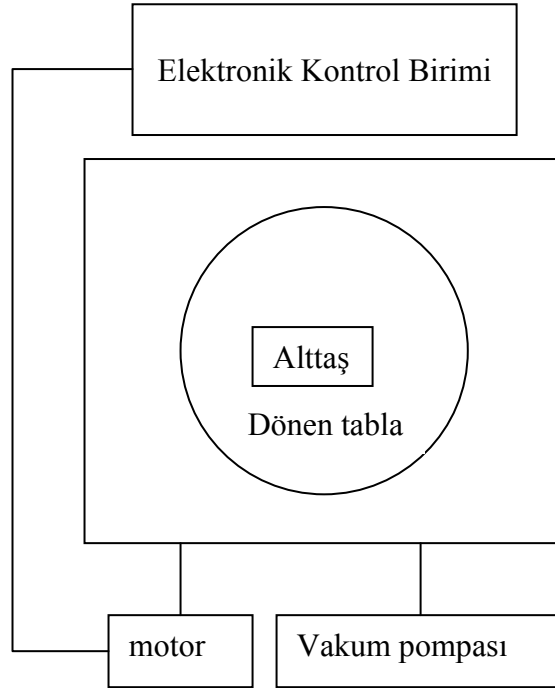
Bu çalışmada kendiliğinden yığılma ince film yöntemi kullanılarak üretilen tabakalar, su içinde çözünen polimerin, moleküler kendiliğinden yığılma yöntemi ile kuartz kristal alttaşın üzerine kümelenmesi ile oluşmuştur. Alttaş çözelti içine  $41 \text{ mm s}^{-1}$  hız ile daldırılması ve 2 dakika beklendikten sonra çözelti içinden aynı hız ile çıkarılması ile üretilmiştir. Her tabakadan sonra kuartz kristal alttaşın kuruması için 5 dakika beklenmiştir. Bu işlemin tekrarlanması ile çok katlı tabakalar üretilmektedir. Bu yöntemle 10 ve 16 tabakadan oluşan ince filmler 10 MHz temel rezonans frekansına sahip kuartz kristaller üzerinde üretilmiştir.

### **3.1.2 Dönel Kaplama İnce Film Üretim Yöntemi**

Dönel kaplama yönteminde belirli bir hızla döndürülen alttaş üzerine uygulanan çözelti merkezkaç kuvvetinin etkisi ile katı yüzey üzerinde yayılarak çözelti içindeki çözücünün de buharlaşması ile ince bir film oluşturmaktadır. Şekil 3.1'de dönel kaplama için kullanılan düzeneğin şematik şekli ve Şekil 3.2'de bir görüntüsü bulunmaktadır. Bir motor yardımıyla dönmesi sağlanan dönen platform üzerine yerleştirilen alttaşın ince film üretimi sırasında yüksek devirli dönme etkisi ile savrulmasını önlemek için bir vakum pompası kullanılmaktadır. Bu vakum pompası alttaşın üzerine vakum uygulama yolu ile alttaşın savrulmadan sabit kalmasını sağlamaktadır. Elektronik kontrol ünitesi, üzerine dönel kaplama yapılacak olan alttaşın dönme hızı, dönme süresi ve istenen dönme hızına ulaşması için gereken ivmesi gibi değerlerinin belirlenmesi için kullanılmaktadır. Hareket motoruna iletilen bu değerleri uygulayarak ince film üretimini gerçekleştirmektedir. Bu işlem sırasında durgun halden harekete başlayan alttaş i)  $a_1$  ivmesi ile  $t_1$  sürede istenen hıza ulaşır, ii) genellikle dakikadaki devir sayısı (rpm) cinsinden ifade edilen

sabit dönme hızı ile  $t_2$  süresi ile döner ve iii)  $a_2$  ivmesi ile  $t_3$  sürede durgun haline geri döner.

İnce film üretimi temel olarak 3 adımda tanımlanabilir: İlk aşama dönel kaplama yapılmak istenen kimyasal madde kullanılarak hazırlanan çözeltinin belirlenen sabit bir hızda dönmekte olan alttaş üzerine uygulanmasıdır. Bu esnada merkezkaç kuvveti etkisi ile çözelti alttaş üzerine yayılır. Bu aşamada seçilen alttaş dönme hızı, oluşacak olan ince filmin kalınlığını belirleyeceği için ince film üretiminin en önemli değişkenlerinden biridir. İnce filmin kalınlığına dönme hızının yanısıra çözeltinin viskozluğu, alttaşın dönmesinin gerçekleştiği sürenin uzunluğu ve kuruma oranı da etki etmektedir. Üçüncü aşamada alttaşın dönmesi belirlenen bir ivme ile (iii) durdurulmakta ve çözeltinin buharlaşması gerçekleşmektedir.



Şekil 3.1: Dönel kaplama ince film üretim sisteminin şematik şekli



Şekil 3.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan dönele kaplama sisteminin bir görünümü

Bu çalışmada Sheffield Hallam Üniversitesi, Malzeme Mühendisliği Araştırma Enstitüsü'nde bulunan dönele kaplama ince film yöntemi kullanılarak üretilen ince filmler Kısım 3.3'de açıklanan polimerler kullanılarak alttaşın 30 saniyede hızlanıp 1000-5000 rpm alttaş dönme hızına ulaşarak, elde edilen bu hızla 30 saniye süre ile dönmesi ve yavaşlayarak 30 saniye sonunda durması sonucu üretilmişlerdir. Polimerler kloroform çözeltisi içinde çözünerek 2 mg/ml'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Her bir ince film üretimi için dönen alttaş üzerine bu çözeltilerden 100 µl miktarda uygulanmıştır. SPR incelemeleri için altın kaplanmış cam alttaş, Mor ötesi-Görünür Bölge incelemeleri için kuartz cam alttaş, Atomik Kuvvet Mikroskobu ve Spektroskopik Elipsometre incelemeleri için silisyum alttaş seçilmiştir.

### 3.2 İnce Filmlerin Özelliklerinin Belirlenmesi

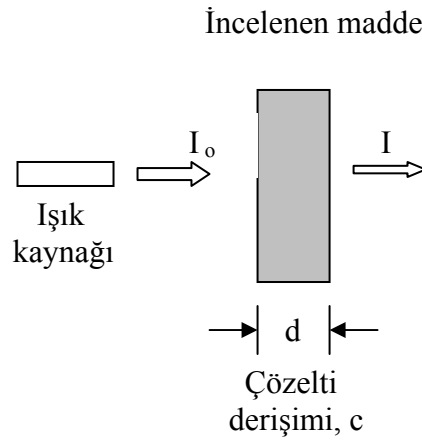
İnce filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi ve ince film üretiminin kalitesinin kontrol edilmesi için Mor Ötesi-Görünür Bölge spektroskopisi, Atomik Kuvvet Mikroskobu ve Spektroskopik Elipsometri kullanılmıştır.



### 3.2.1 Mor Ötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi

UV-Görünür Bölge spektroskopisi Mor ötesi (UV) (190-400 nm) ve Görünür bölge olan (400-700 nm) dalgaboyu aralıklarındaki elektromanyetik ışımının incelenen madde ile etkileşmesini inceleyen bir yöntemdir. İncelenen maddenin hangi dalgaboyundaki ışımayı soğuracağı ise maddenin molekül yapısına bağlıdır.

Şekil 3.3'de bir madde üzerine gönderilen elektromanyetik ışığın madde tarafından soğurulması görülmektedir. Madde üzerine gönderilen ışık şiddeti  $I_0$  ve madde ile etkileşmesinden sonraki şiddeti ise  $I$  ile gösterilmektedir. Böyle bir sistem için soğurma ( $A$ ) ve geçirgenlik ( $T$ ) değerleri Denklem 3.1 ve 3.2 ile belirlidir. Soğurma ve geçirgenlik arasındaki ilişki ise Denklem 3.3 ile verilmektedir.



Şekil 3.3: Işığın madde ile etkileşimi

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.1)$$

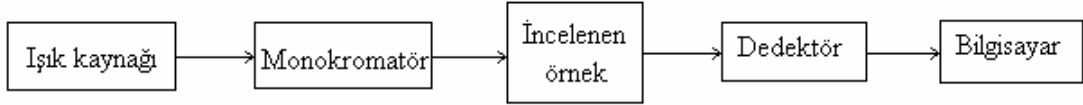
$$A = \ln \frac{I_0}{I} \quad (3.2)$$

$$A = -\ln T \quad (3.3)$$

Gelen ışığın soğurucu tarafından soğurulan miktarının, soğurucunun miktarına bağlı, ışımının şiddetinden bağımsız olduğunu söyleyen Beer-Lambert yasasına göre Denklem 3.2, Denklem 3.4'deki forma dönüşmektedir:

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \epsilon dc \quad (3.4)$$

Burada  $\epsilon$  molar soğurma katsayısı,  $d$  gönderilen elektromanyetik ışığın incelenen madde içinde aldığı yol ve  $c$  incelenen maddenin derişimidir. Bu eşitliğe göre incelenen maddenin ince film olması durumunda soğurma ince filmin kalınlığı ile doğru orantılıdır ve kalınlık arttıkça artmaktadır. Bu özellik kullanılarak ince filmlerin yapısal özellikleri belirlenebilmektedir.



Şekil 3.4: Mor ötesi-Görünür bölge spektrofotometrelerinin temel elemanları

Mor ötesi-Görünür bölge spektrofotometrelerinin temel elemanları Şekil 3.4'de şematik olarak gösterilmiştir. Bu temel elemanlara ek olarak ışığın belli optik yollardan geçirilmesi için ışık bölücü, mercek ve prizmalardan oluşan bir demet düzenleyicisi kullanılır. Kullanılan ışık kaynakları hidrojen, döteryum gaz boşalma lambaları, tungsten ve Xe lambalarıdır. Monokromatör, ışık kaynağından elde edilen çok renkli ışığın tek renkli ışığa dönüştürülmesinde kullanılmaktadır. Detektör ise örnekten geçen ışığın şiddetini ölçen genellikle fotovoltajik bir algılayıcı, fototüp ve fotoçoğaltıcılardan oluşur [52].

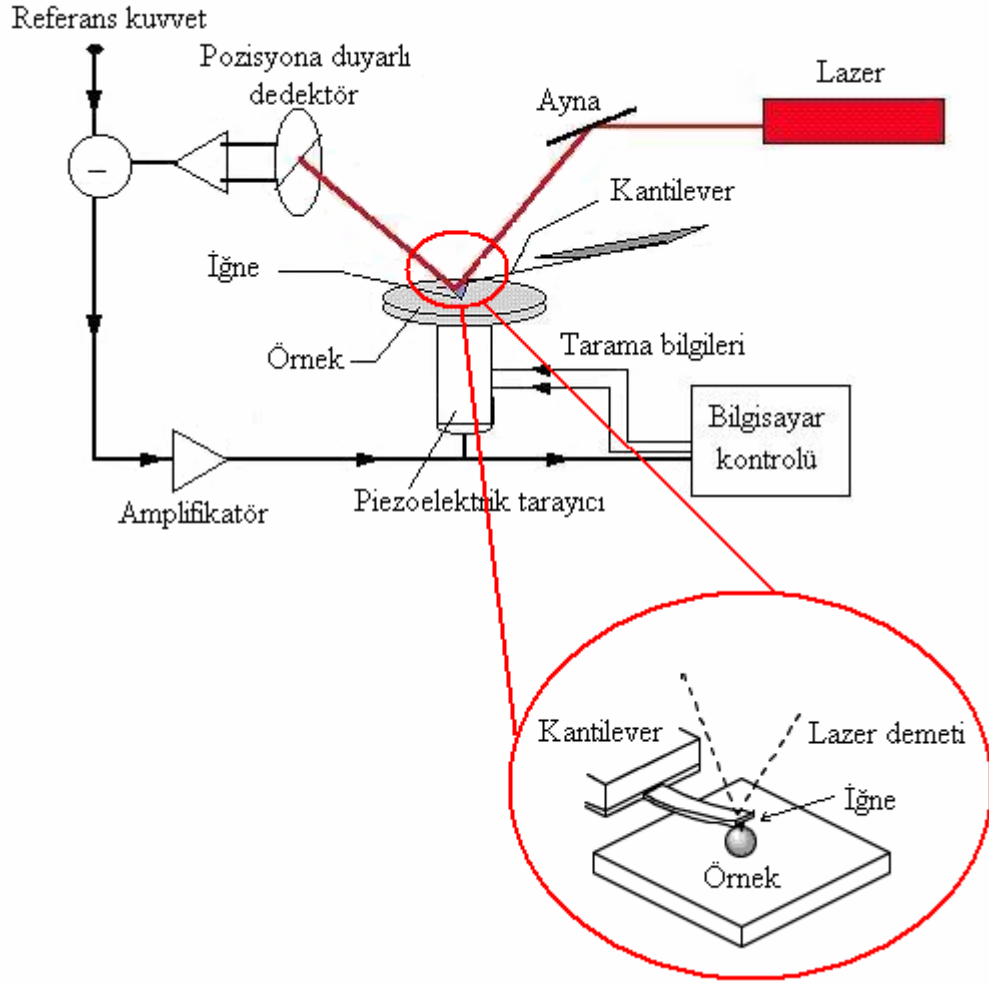
Bu çalışmada deneysel ölçümlerde kullanılan ve Sheffield Hallam Üniversitesi, Malzeme Mühendisliği Araştırma Enstitüsü'nde bulunan UV-Görünür Bölge spektrofotometresi 180-900 nm aralığında kullanılan Varian (Cary 50) marka

bir spektrofotometredir. Tüm örnekler kuartz cam alttaş üzerine kendiliğinden yığılma veya dönel kaplama teknikleri kullanılarak Kısım 3.1’de açıklanan şekilde hazırlanmıştır.

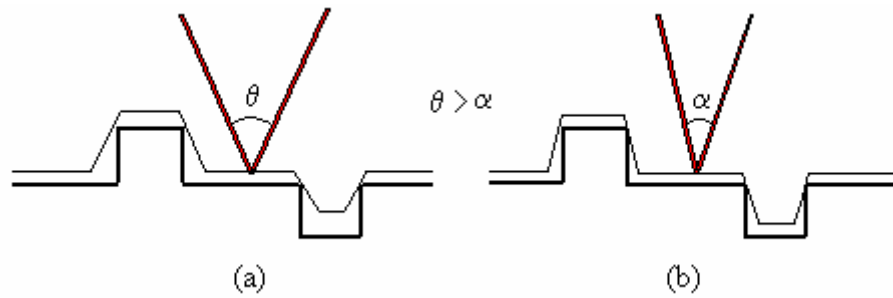
### **3.2.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM)**

Atomik kuvvet mikroskobu yüzeylerin iki veya üç boyutlu olarak mikrometre ve nanometre aralığında görüntülenmesini sağlayan bir yöntemdir. Temel çalışma ilkesi, incelenen örnek ile örnek üzerine yerleştirilen iğne arasında meydana gelen itici ve çekici kuvvetlerin tespit edilmesine dayanır. İğne kantilever (iğne tutucu) adı verilen bir yay üzerinde bulunmaktadır ve piezoelektrik tarayıcı yardımıyla tüm yüzeyi tarayabilmektedir. İğne ile örnek arasındaki kuvvetler kantileverin eğilmesine ve sapmasına neden olmaktadır. Bu sapma sonucu iğne üzerine yansıtılan lazer demetinin gelen ve yansıyan demetleri arasında bir optik yol farkı meydana gelmekte ve bu optik yol bir detektör tarafından izlenmektedir. Elde edilen bilgilerin bilgisayara aktarılması ile yüzey görüntüsü elde edilmektedir. Şekil 3.5’de AKM’nin içerdiği temel elemanlar verilmiştir.

Bu sistemde kullanılan iğneler ve kantileverler yüzeyin doğru taranması açısından oldukça önemlidir. Rezonans frekanslarının küçük olabilmesi için kütlelerinin küçük olması gerekmektedir. Bunun yanısıra yüzeyin doğru taranabilmesi için iğne ucunun konik açısının olabildiğince küçük olması gerekmektedir. Şekil 3.6 farklı konik açılara sahip iğne uçlarının elde edilecek görüntüye etkisi hakkında bir fikir vermektedir. İğnenin konik açısı arttıkça gerçek görüntüden uzaklaşmaktadır.



Şekil 3.5: Atomik kuvvet mikroskobunun temel elemanları



Şekil 3.6: (a) Büyük ve (b) küçük konik açılara sahip iğnelerin oluşturdukları yüzey görüntüleri

AKM; temaslı, (contact) temassız (non-contact) ve titreşim (tapping) modu olmak üzere 3 farklı modda çalışabilmektedir [77]. Temaslı modda ölçüm alınırken iğne ile örnek birbirlerine hafifçe temas edecek şekilde tutularak aralarındaki nanonewton mertebesindeki kuvvet sabit olacak şekilde ölçüm alınmaktadır. Temassız modda ise iğne ve örnek birbirlerine değmeyecek şekilde aralarındaki Van Der Waals kuvvetleri kullanılarak ölçüm alınmaktadır. Titreşim modunda iğne örnek üzerinde titreşim yaparken, tarayıcının her veri noktasında osilasyon yüksekliği sabit tutulurken dikey yöndeki hareket mesafesi haritalandırılarak görüntü elde edilmektedir. Titreşim modu ile, yumuşak örneklere zarar verme ihtimali yüksek olan temaslı mod ile yapılamayan ölçümler gerçekleştirilebilmektedir.

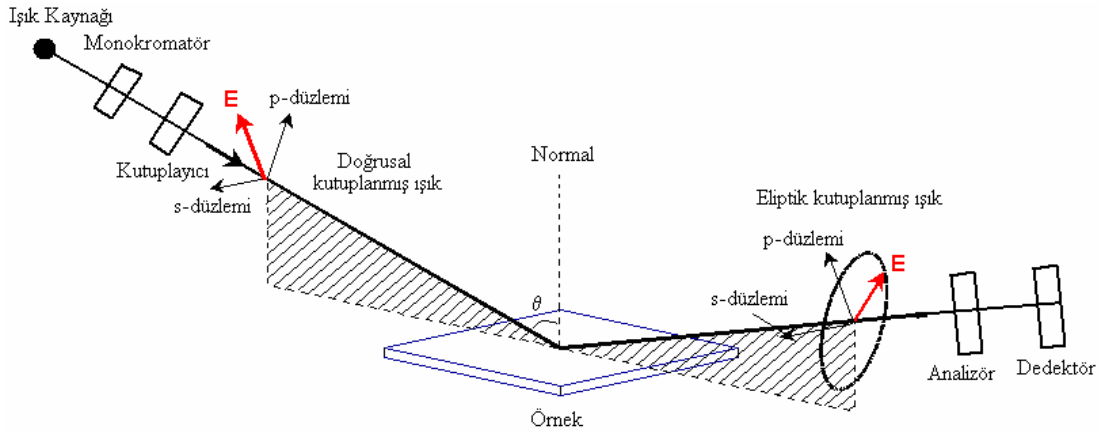
Elde edilen AKM görüntüleri farklı açılardan incelenebilmektedir. Renklendirilerek görüntülenen iki ve üç boyutlu resimlerde yükseklik skalasının yanı sıra Atomik Kuvvet Mikroskoplarının yazılım programları kullanılarak filmin yüzeyinin pürüzlüğü rms cinsinden elde edilebilmektedir. rms değeri yüksek olan bir görüntünün daha pürüzlü olduğu bilinmektedir. Görüntü üzerinde seçilen iki nokta arasındaki doğrultu boyunca yüksekliğin değişimi incelenebilmektedir. Bunlara ek olarak eğer yüzey üzerinde parçacıklar var ise bu parçacıkların boyutları hakkında bilgi edinilebilmektedir.

Bu çalışmada kendiliğinden yığılma ince film üretim yöntemi kullanılarak üretilen ince filmlerin Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri kuartz cam üzerine üretilmiş 8 tabakadan oluşan ince film kullanılarak titreşim modunda elde edilmiştir. Bu ince filmin Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri Bükreş Politeknik Üniversitesi, Mikroskop ve Mikroanaliz Merkezinde elde edilmiştir. Dönel kaplama ince film yöntemi kullanılarak üretilen ince filmler ise silikon alttaş üzerine Kısım 3.1'de açıklanan şekilde üretilen ince filmlerdir. Bu ince filmlerin AKM görüntüleri Sheffield Hallam Üniversitesi, Malzeme Mühendisliği Araştırma Enstitüsü'nde bulunan Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir ve 4. bölümde tartışılacaktır.

### 3.2.3 Spektroskopik Elipsometri (SE)

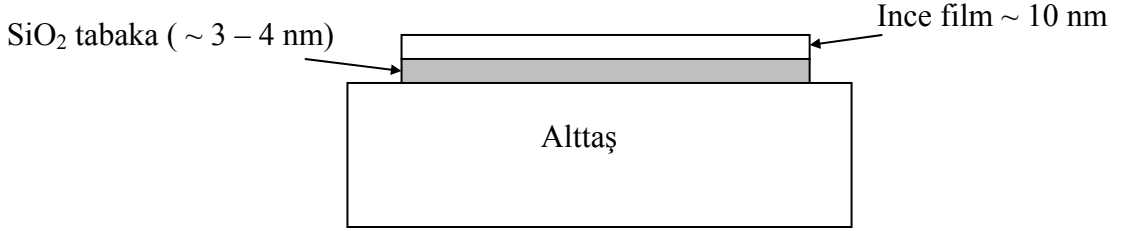
Spektroskopik elipsometri ölçüm sistemi ince filmlerin kalınlığını, kırılma indisini, anizotropisini vb. gibi özelliklerinin ölçülmesi için kullanılan bir optik düzendir. İncelenen örneğe gönderilen doğrusal kutuplanmış ışık demetinin örnek ile etkileşme sonrasında eliptik kutuplu ışık haline gelmesini kullanarak çalışır. Şekil 3.7’de bu temel ilke açıklanmaktadır. p- düzlemi gelen ve geçen ışın demetini içerirken s- düzlemi bu düzleme dik olan düzlemdir. p kutuplanmadaki değişimi göstermek üzere, Denklem 3.5’de kutuplanmadaki değişim Fresnel yansımaya katsayıları  $R_p$  (p-kutuplanmış ışık için) ve  $R_s$  (s-kutuplanmış ışık için) cinsinden ifade edilmektedir. Elipsometri ise gelen ve yansıyan ışınların genliklerinin oranı ifade eden  $\tan(\psi)$  ve ışığın p ve s bileşenleri arasındaki faz farkını veren  $\Delta$  büyüklüklerini ölçmektedir [78]. Her iki büyüklük de ışığın dalgaboyuna bağlı büyüklüklerdir.

$$\rho = \tan[\psi]e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (3.5)$$



Şekil 3.7: Elipsometrik ölçüm sisteminin çalışma ilkesi ile birlikte şematik şekli

Spektroskopik elipsometri ile ölçüm alındıktan sonra elde edilen deneysel sonuç bilgisayar yardımıyla analiz edilmektedir. Bu amaçla ölçüm sisteminin her tabakasını; tabakaların sıralarını, tabakaların kırılma indisleri ve kalınlıklarını da içerecek şekilde tanımlayan bir model oluşturulmaktadır. İlgili model bu çalışmadaki ölçümlerde ilk tabaka olarak kullanılan silisyum alttaş, ikinci tabaka olarak bu alttaş üzerinde doğal olarak oluşan SiO<sub>2</sub> tabakası ve en üst tabakada ise üretilen ince film bulunacak şekilde Şekil 3.8’de verildiği gibi planlanmıştır.



Şekil 3.8: Elipsometri hesapları için oluşturulan model

Elde edilen deneysel veriler bu model içine yerleştirilerek bilgisayar programı tarafından hesaplamalar yapılmaktadır. Deneysel veriler ile hesaplanan model veriler arasındaki farkı ifade eden ortalama hata kareleri toplamı (MSE) değeri Denklem 3.6 ile verilmiştir. Burada alt indis  $i$  tek dalga boyunu ve gelme açısını,  $\sigma$  standart sapmayı,  $N$ ,  $\Psi$  ve  $\Delta$  nın toplam sayısı,  $M$  fit edilen parametre sayısını,  $exp$  ve  $mod$  ise deneysel ve teorik verileri simgelemektedir. MSE değerinin olabildiğince küçük olması deneysel veriler ile uygulanan modelin birbirlerine uyumlu olduğunu göstermektedir.

$$MSE = \frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{\Psi_i^{mod} - \Psi_i^{exp}}{\sigma_{\Psi_i}^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta_i}^{exp}} \right)^2 \right] \quad (3.6)$$

Referans bir ölçüm gerektirmemesi, duyarlılığının yüksek olması, çok ince (birkaç nanometreye kadar) filmlerin ölçümlerinde kullanılabilmesi Elipsometrinin avantajları arasında sayılabilir. Buna ek olarak farklı dalgaboylarında ölçüm yapabilme özelliği litografi uygulamaları açısından bir avantajdır.

Bu çalışma kapsamında spektroskopik elipsometri incelemeleri için üretilen ince filmler silisyum alttaş üzerine dönel kaplama yöntemi kullanılarak Kısım 3.1'e açıklanan şekilde üretilmişlerdir. Sheffield Hallam Üniversitesi, Malzeme Mühendisliği Araştırma Enstitüsü'nde bulunan Woolam M-2000VTM marka Elipsometri ışığın gelme açısı  $70^0$  olarak sabitlenerek 370-1000 nm aralığındaki spektral bölgede çalışılmıştır. Deneysel ölçümlerin teorik değerlere Fresnel denklemleri kullanılarak fit edilmesi ile ince filmlerin kalınlık değerleri hesaplanmıştır.

#### **3.2.4 Kuartz Kristal Mikrobals (KKM)**

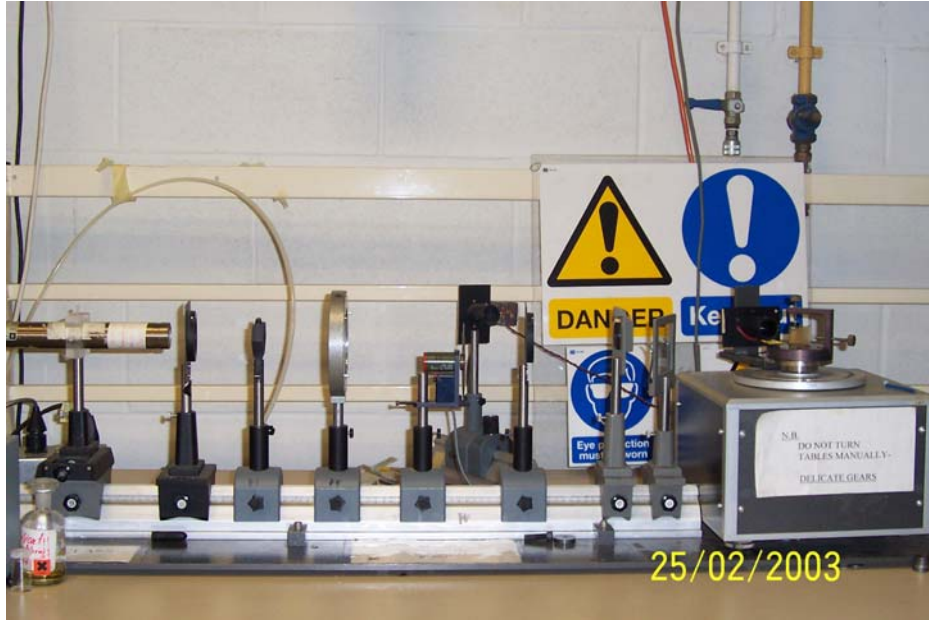
Üretilen filmlerin benzen, toluen, kloroform ve izopropil alkole karşı duyarlılıkları kuartz kristal mikrobals tekniği kullanılarak test edilmiştir. Bu uçucu zararlı maddeler sıvı olarak KKM gaz hücresine  $\mu\text{l}$ 'lik bir şırınga yardımıyla enjekte edilmiş belli bir süre beklendikten sonra gaz hücresine temiz hava enjekte edilerek ikinci bir zaman aralığı için ince filmin geri dönüşümü incelenmiştir. Bu gaza maruz bırakılma ve geri dönüşüm süreci içerisinde üzerine ince film kaplanmış olan kuartz kristalin rezonans frekansı değeri zamana bağlı olarak denetlenmiştir.

#### **3.2.5 Yüzey Plazmon Rezonansı (SPR)**

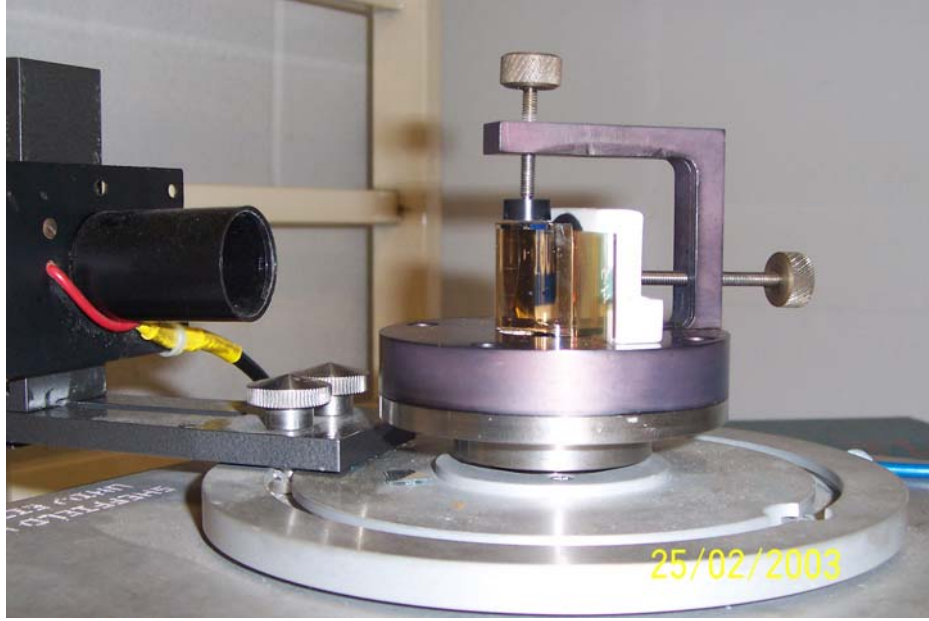
Altın metali vakumda buharlaştırma yöntemi kullanılarak temizlenmiş cam alttaşlar üzerine buharlaştırılmıştır. Kuartz kristal bir monitör ile denetlenen  $0.5 \text{ nm s}^{-1}$  lik buharlaştırma hızı kullanılarak, 50 nm kalınlığında altın kaplamalar üretilmiştir. Kısım 3.1'de açıklanan şekilde bu altın kaplanmış cam alttaşlar üzerine üretilen ince filmlerin gaz etkileşme özellikleri SPR eğrileri ve kinetik çalışma



grafikleri kullanılarak incelenmiştir. Plazmonların uyarılması için seçilen ışık kaynağı ise 632 nm dalgaboyuna sahip düzlem kutuplanmış He-Ne lazerdir. Şekil 3.9'da şematik şekli Şekil 2.12'de verilmiş olan ve deneysel çalışmalarda kullanılan düzeneğin bir görüntüsü ve Şekil 3.10'da bu düzeneğin içinde kullanılan gaz hücresinin bir görüntüsü verilmektedir.



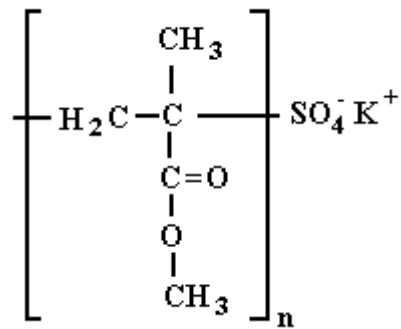
Şekil 3.9: SPR deneysel düzeneğinin bir görüntüsü



Şekil 3.10: Gaz ölçümü deneylerinde kullanılan gaz hücresi

### 3.3 Kullanılan Kimyasallar

#### 3.3.1 Poli metil (metakrilat) (PMMA) maddelerinin özellikleri



Şekil 3.11: PMMA maddesinin kimyasal yapısı

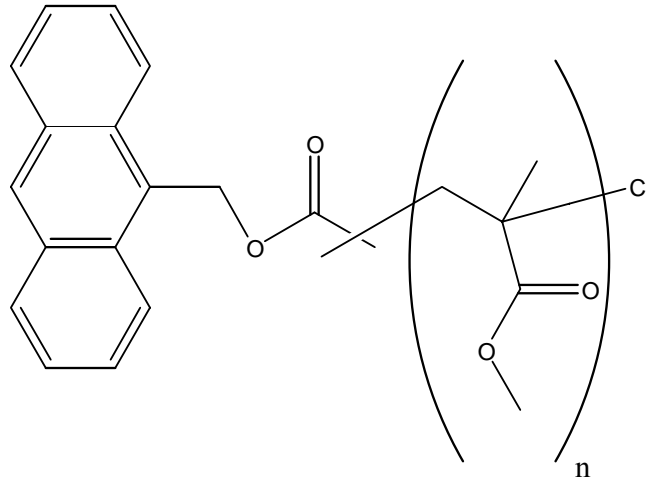
Bu çalışma esnasında gaz etkileşme özellikleri incelenmek üzere 2 grup kimyasal madde seçilmiştir. Bunlardan ilki poli (metil metakrilat) (PMMA) olarak

isimlendirilen bir polimerdir ve kimyasal yapısı Şekil 3.11’de verilmiştir. İnce film üretimi için farklı molekül ağırlığına sahip 5 PMMA polimeri seçilmiştir ve seçilen maddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri ile ilgili bilgiler Çizelge 3.1’de verilmiştir [79].

Çizelge 3.1: Çalışmada kullanılan PMMA maddelerinin kimyasal özellikleri

PMMA maddeleri	Molekül ağırlığı (kg/mol)	Ortalama parçacık çapı ( $\mu\text{m}$ )
P1	680	0.2
P2	810	0.22
P3	830	0.23
P4	1100	0.23
P5	1200	0.14

### 3.3.2 Antrasen Etiketlenmiş Poli Metil (Metakrilat) (PMMA) Maddelerinin Özellikleri



Şekil 3.12: Antrasen etiketlenmiş poli(metil metakrilat) (Ant-PMMA) polimerinin kimyasal yapısı

Çalışma sırasında kullanılan diğer bir madde ise antrasen maddesi ile etiketlenmiş olan poli (metil metakrilat) (Ant-PMMA) maddesidir [80]. Bu maddeye ait kimyasal yapı Şekil 3.12’de ve maddenin bazı kimyasal özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Antrasen etiketlenmiş PMMA maddelerinin kimyasal özellikleri

PMMA maddeleri	Molekül ağırlığı (g/mol)
Ant-P1	12800
Ant-P2	21700
Ant-P3	28900

### 3.3.3 Çalışma Sırasında Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Film üretimi için kullanılan poli (metil metakrilat) maddelerinin yanısıra gaz algılayıcı özelliklerinin incelenmesi ve çözeltilerin hazırlanması için de kimyasal maddeler kullanılmıştır. İsimleri ve markaları Çizelge 3.3’de verilen bu maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili ayrıntılı bilgi Kısım 1.1.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.3: Çözelti hazırlanması ve gaz algılayıcı özelliklerinin incelenmesi için kullanılan kimyasal maddeler

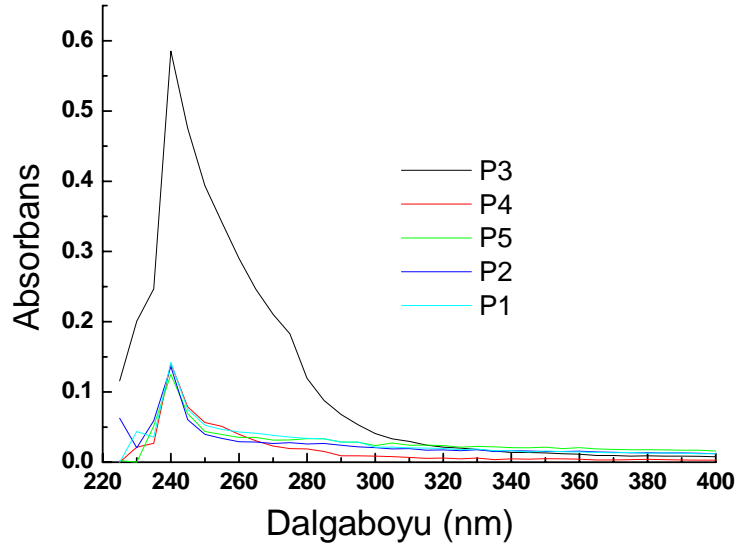
Kimyasal maddeler	Markaları
Benzen	Fisher Chemicals
Toluen	Fisher Chemicals
n-hekzan	Fisher Chemicals
Ksilen	Fisher Chemicals
Butanol	Fisher Chemicals
Propanol	Fisher Chemicals
Etanol	Fisher Chemicals
Kloroform	Acros Organics
Diklorometan	Aristar Chemicals
Trikloroetilen	J. Preston LTD.

## 4. İNCE FİLMLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Bu bölümde üretilen ince filmlerin karakterizasyonları hakkında bilgi verilecektir. Bu kapsamda yapılan deneysel çalışmalar iki grupta toplanmıştır. İlk grup olarak kendiliğinden yığılma yöntemi kullanılarak PMMA maddeleri ile üretilen ince filmlerin ve ikinci grupta ise dönel kaplama ince film yöntemi kullanılarak üretilen ince filmlerin özellikleri verilecektir.

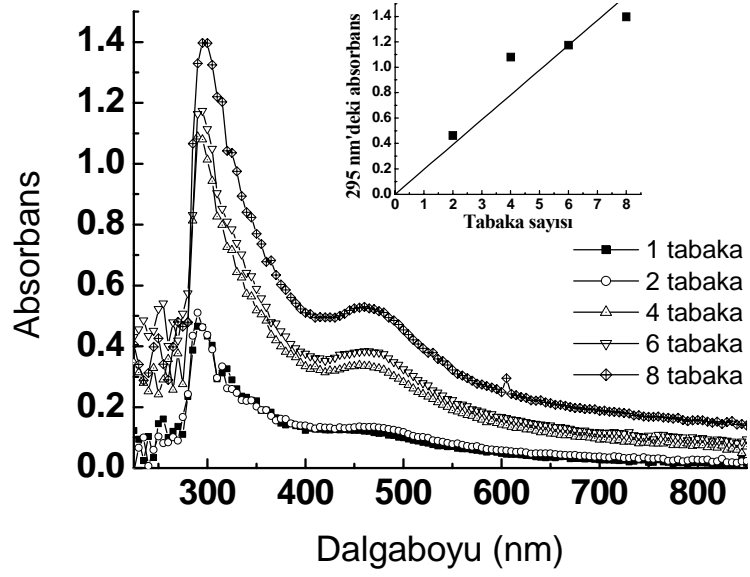
### 4.1 Kendiliğinden Yığılma (SA) İnce Film Üretim Yöntemi Kullanılarak Üretilen Filmlere ait Sonuçlar

UV-Görünür bölge spektroskopisi kullanılarak ince film üretiminde kullanılacak olan kimyasal maddeler incelenmiştir. Bu çalışmada incelenmek üzere seçilen PMMA maddelerinin (P1-P5) kloroform içinde çözünmesi ile elde edilen çözeltilerine ait UV-Görünür bölge Spektroskopisi sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir. 200-900 nm aralığında kuartz cam küvetler kullanılarak elde edilen ölçüm sonucu 400 - 900 nm aralığında herhangi bir pik görülmediği için bu bölge UV-görünür bölge grafiğinde verilmemektedir. Maksimum soğurma şiddeti değeri 240 nm dalgaboyunda ortaya çıkmıştır. En yüksek şiddetli pik P3 maddesinde gözlenmiştir. Bu pik değeri PMMA maddeleri için beklenen bir değerdir. Daha önce yapılan çalışmalarda PMMA maddelerine ait piklerin 300 nm’nin altında gözlendiği belirtilmiştir [81-83].

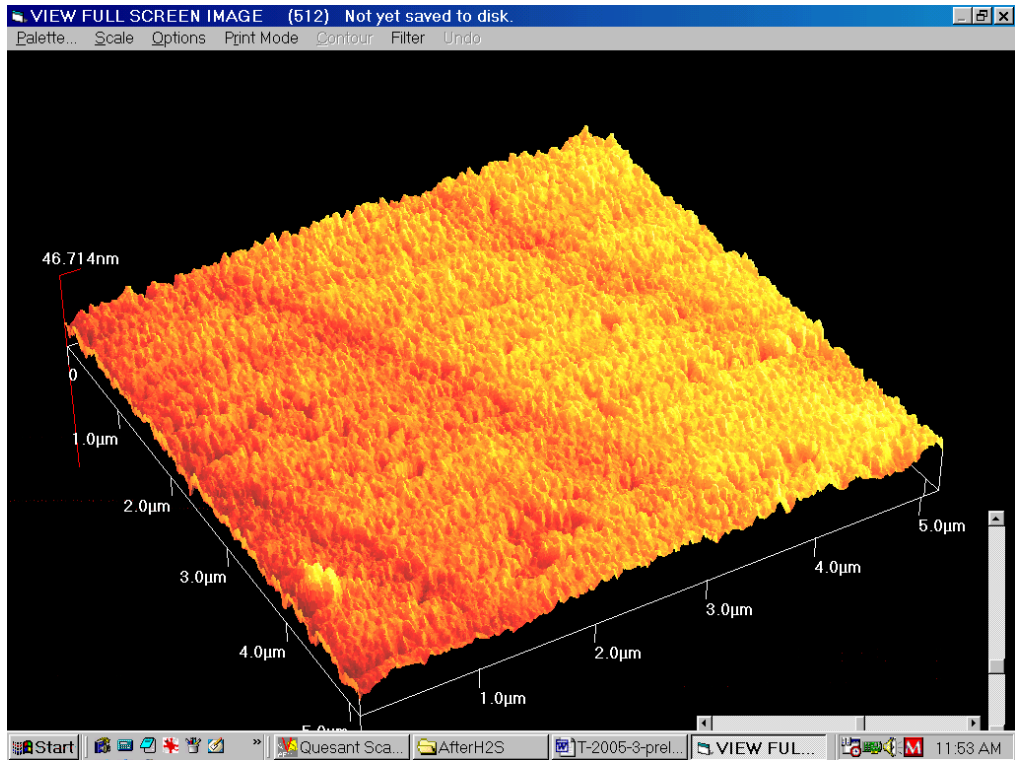


Şekil 4.1: PMMA serisinin (P1-P5) kloroform çözeltilerine ait UV – görünür bölge spektroskopisi sonuçları

Şekil 4.2’de kendiliğinden yığılma ince film üretim yöntemi kullanılarak kuartz cam alttaş üzerine farklı tabaka sayılarında üretilen P3 ince filmlerine ait UV-Görünür Bölge spektroskopisi sonuçları verilmiştir. Maksimum soğurma şiddeti çözeltiliye ait olan UV-Görünür bölge sonucundan farklı olarak 295 nm değerinde ortaya çıkmaktadır. PMMA polimerinin kloroform çözeltisine ve katı yüzey üzerine transfer edilmiş olan ince filmine ait UV-Görünür bölge spektroskopisi sonuçlarında maksimum soğurma şiddetinin kayması ince film içinde polimer gruplarının kümelenmesi (aggregation) olarak yorumlanmaktadır [81,84]. Çözelti ve ince filmlerin yapıları arasındaki bu değişiklik maksimum soğurma şiddetinin kaymasına sebep olmaktadır. Şekil 4.2’de ayrıca üretilen filmin tabaka sayısına bağlı olarak maksimum soğurma şiddetinin gözlemlendiği 295 nm dalga boyunda elde edilen soğurma şiddeti değerinin bir grafiği çizilmiş ve bu grafiğin doğrusal olduğu gözlenmiştir. Bu grafikte gözlenen doğrusal değişim ince film üretiminin gerçekleştirildiğini ve üretim esnasında her tabakanın üretiminin diğerleri ile benzer olduğu sonucunu doğrulamaktadır [85].



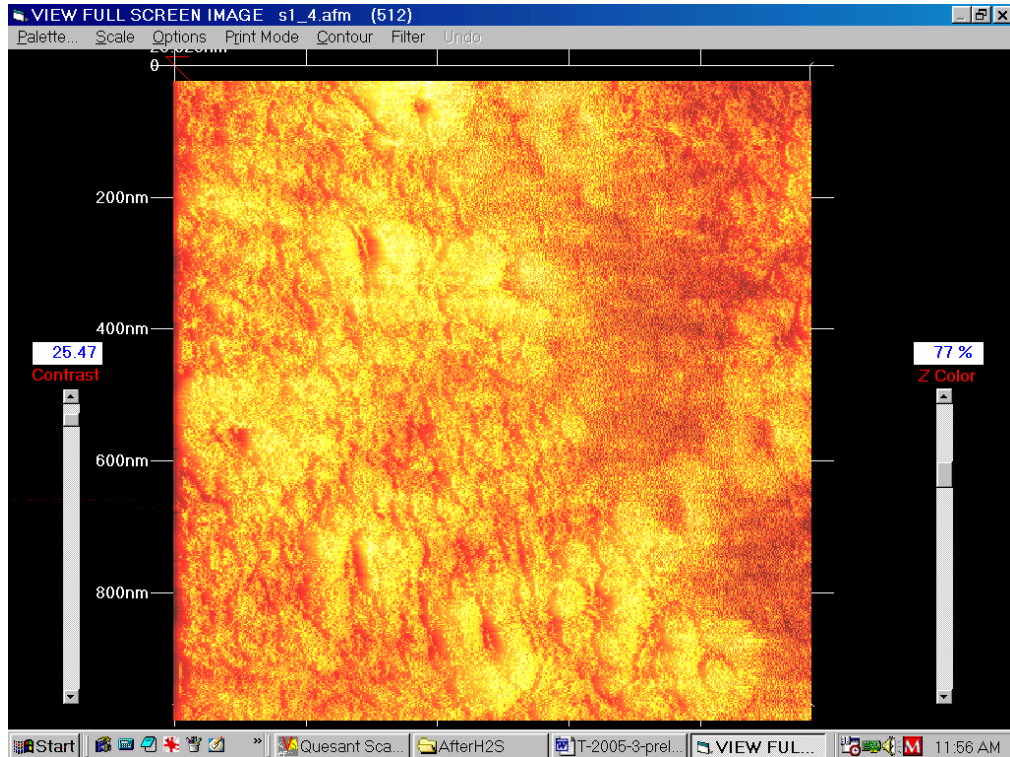
Şekil 4.2: Kendiliğinden yığılma ince film üretim yöntemi kullanılarak kuartz cam alttaş üzerine farklı tabaka sayılarında üretilen P3 ince filmlerine ait UV-Görünür bölge sonuçları



Şekil 4.3: Kuartz cam üzerine kendiliğinden yığılma ince film yöntemi ile üretilmiş 8 tabakadan oluşan ince filmin 5 µm x 5 µm ölçekli 3 boyutlu AKM görüntüsü

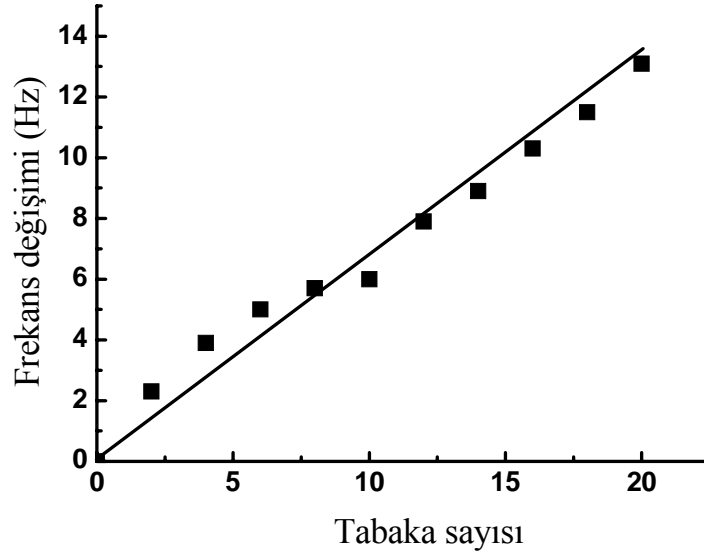
Şekil 4.3’de kendiliğinden yığılma ince film üretim yöntemi ile kuartz cam alttaş üzerine üretilen ince filme ait 5 µm x 5 µm ölçekli 3 boyutlu bir Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) görüntüsü verilmiştir. Bu yüzey görüntüsüne göre ince filmin üretimi alttaş üzerine başarı ile gerçekleştirilmiştir. Daha ayrıntılı inceleme yapabilmek amacıyla elde edilen aynı filme ait 1 µm x 1 µm ebadlarında bir AKM görüntüsü Şekil 4.4’de verilmiştir. Bu görüntüde yüzey üzerinde gelişigüzel dağılmış gözenekli (delikli) yapıların bulunduğu görülmektedir. Bu yüzey özelliği PMMA kullanılarak üretilen diğer ince filmlerde de gözlenmiştir [86-87].

Kuartz kristal mikrobalsans (KKM) sistemi kullanılarak kristalin rezonans frekansı her tabaka kaplandıktan sonra ölçülmüştür. Rezonans frekansının tabaka sayısına bağlı olarak değişimi Şekil 4.5’de verilmiştir. Bu grafikteki doğrusal artış her tabakanın üretimi esnasında aynı miktarda maddenin kuartz kristal üzerine transfer edildiğini göstermektedir [88-89].



Şekil 4.4: 1 µm x 1 µm ebadlarında kuartz cam üzerine kendiliğinden yığılma ince film tekniği ile üretilmiş 8 tabakadan oluşan ince filmin 2 boyutlu AFM görüntüsü





şekil 4.5: Üretilen tabaka sayısına bağlı olarak rezonans frekansındaki değişim

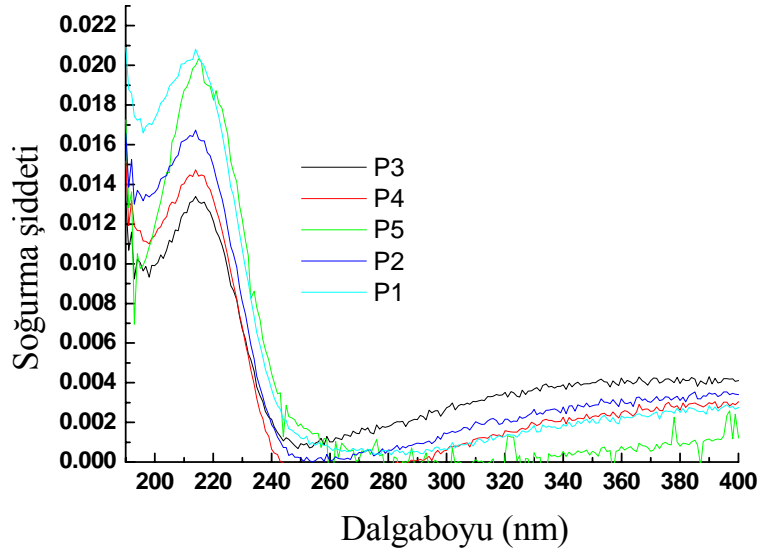
Yapısal özelliklerin UV-Görünür Bölge, Atomik Kuvvet Mikroskobu ve Kuartz Kristal Mikrobalans teknikleri kullanılarak incelenmesi sonucu kendiliğinden yığılma ince film üretim yöntemi kullanılarak üretilen ince filmin başarıyla gerçekleştirildiği sonucuna varılmaktadır.

#### 4.2 Dönel Kaplama İnce Film Üretim Yöntemi Kullanılarak Üretilen İnce Filmlere ait Sonuçlar

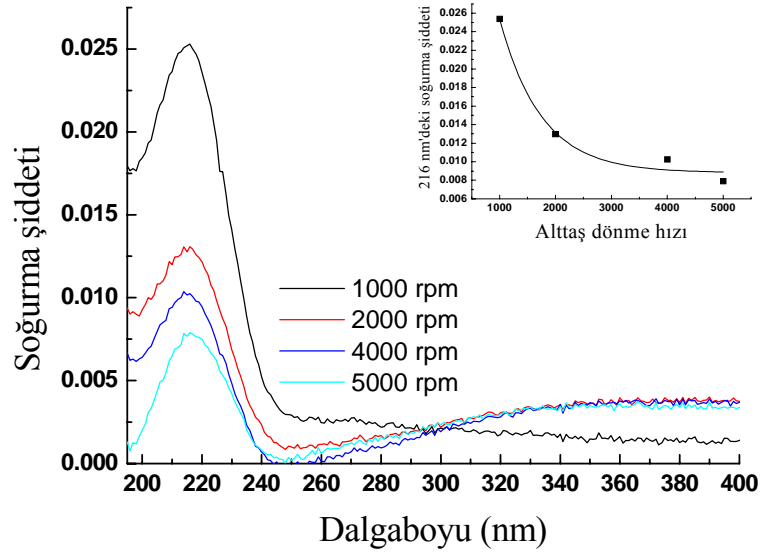
Bu kısımda dönel kaplama ince film üretim yöntemi kullanılarak üretilen ince filmlerin yapısal karakterizasyonu ile ilgili elde edilen deneysel bulgular verilecektir. Dönel kaplama tekniği ile üretilen ince filmler iki farklı polimer grubu kullanılarak üretilmişlerdir. İlk grup P1-P5 olarak kodlanan PMMA polimerleri grubu ve Ant1-PMMA – Ant3-PMMA olarak kodlanan antrasene molekülü ile etiketlenmiş PMMA polimer gruplarıdır.

#### 4.2.1 UV-Görünür Bölge Sonuçları

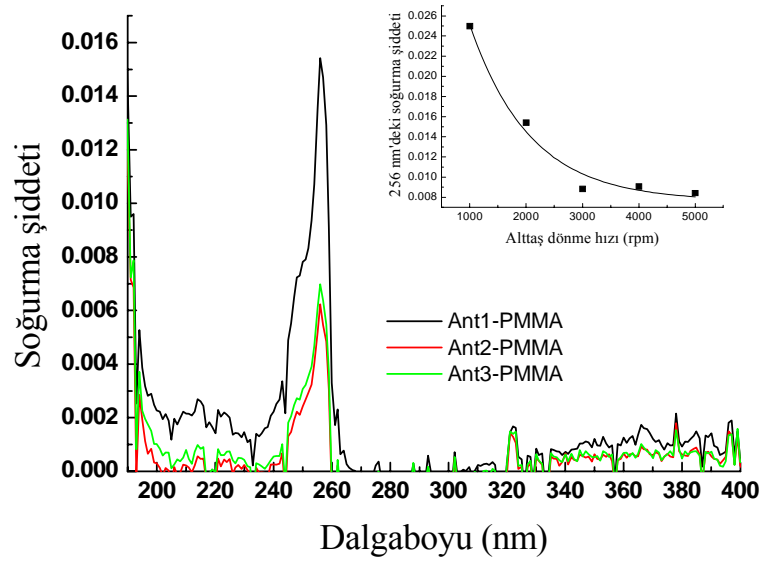
10 mg ml<sup>-1</sup> derişimli çözeltiler kullanılarak kuartz cam üzerine 2000 rpm alttaş dönme hızında üretilen P1-P5 polimer ince filmlerine ait UV-Görünür Bölge sonuçları Şekil 4.6'da verilmiştir. En yüksek soğurma şiddeti değeri 216 nm civarında gözlenmiştir. Bu değer PMMA maddeleri için beklenen bir değerdir [81-83]. Bunun yanısıra Şekil 4.7'de farklı dönme hızlarında üretilen P1 polimer ince filmlerine ait UV-Görünür Bölge sonuçları verilmiştir. Bu şekilde maksimum soğurma şiddetinin elde edildiği 216 nm dalgaboyuna karşılık gelen değerin film üretiminde kullanılan alttaş dönme hızına bağlı değişimi verilmiştir. En yüksek soğurma şiddetinin gözleendiği değer alttaş dönme hızı arttıkça azalmaktadır. Bu sonuç, soğurma şiddeti üretilen filmlerin kalınlıkları ile ilişkili olduğu için filmlerin kalınlıkları (d) ve alttaş dönme hızı (w) birbiriyle, n bir tam veya kesirli sayı olmak üzere,  $d \sim w^{-n}$  şeklinde ifade edilebilir [90-92].



Şekil 4.6: Sabit dönme hızında üretilen P1-P5 polimer ince filmlerine ait UV-Görünür Bölge sonuçları



Şekil 4.7: Farklı dönme hızlarında üretilen P1 polimer ince filmlerine ait UV-Görünür Bölge sonuçları



Şekil 4.8: Ant1-Ant3 PMMA polimerinin 2000 rpm alttaş dönme hızında üretilen ince filmlerine ait UV-Görünür Bölge spektroskopisi sonuçları

Şekil 4.8’de Ant1-Ant3 PMMA polimerinin 2000 rpm alttaş dönme hızında üretilen ince filmlerine ait UV-Görünür Bölge spektroskopisi sonuçları verilmiştir. Bu şekilde ayrıca Ant1-PMMA polimer filmine ait maksimum soğurma şiddetinin elde edildiği 256 nm dalgaboyuna karşılık gelen maksimum soğurma değerinin film üretiminde kullanılan alttaş dönme hızına bağlı değişimi verilmiştir [90-92]. Bu sonuç film kalınlığı ve alttaş dönme hızının ilişkisi  $d \sim w^{-n}$  olacak şekilde bir önceki kısımda P1-P5 polimeri için bulunan ile benzerdir.

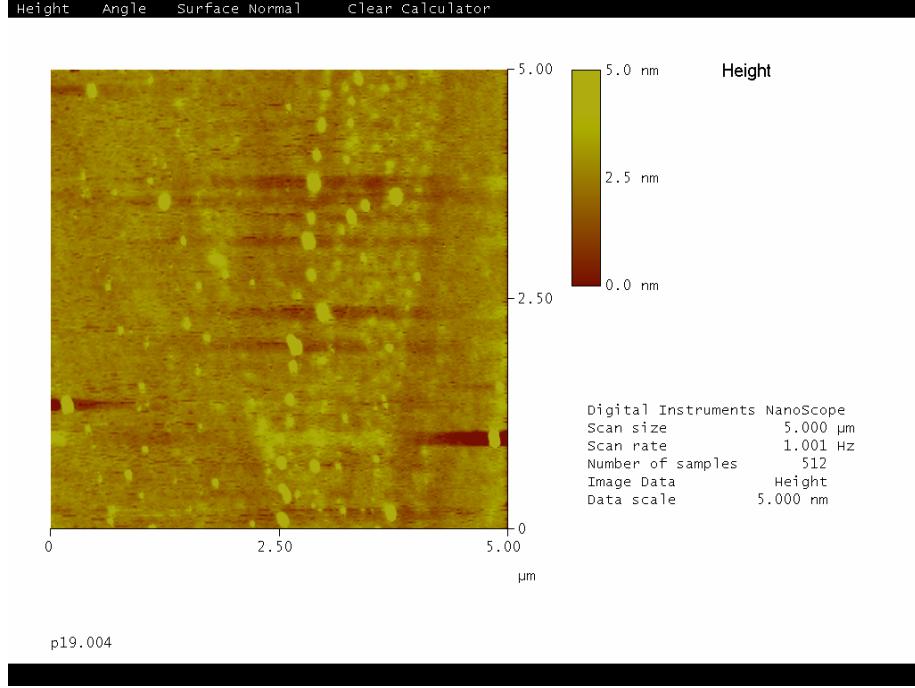
#### **4.2.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleri**

Dönel kaplama ince film tekniği kullanılarak üretilen üç adet ince filmin Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri elde edilmiş ve analiz edilmiştir. Tüm filmler silikon alttaş üzerine 2000 rpm alttaş dönme hızında 2 mg ml<sup>-1</sup> derişimli çözeltiler kullanılarak üretilmişlerdir.

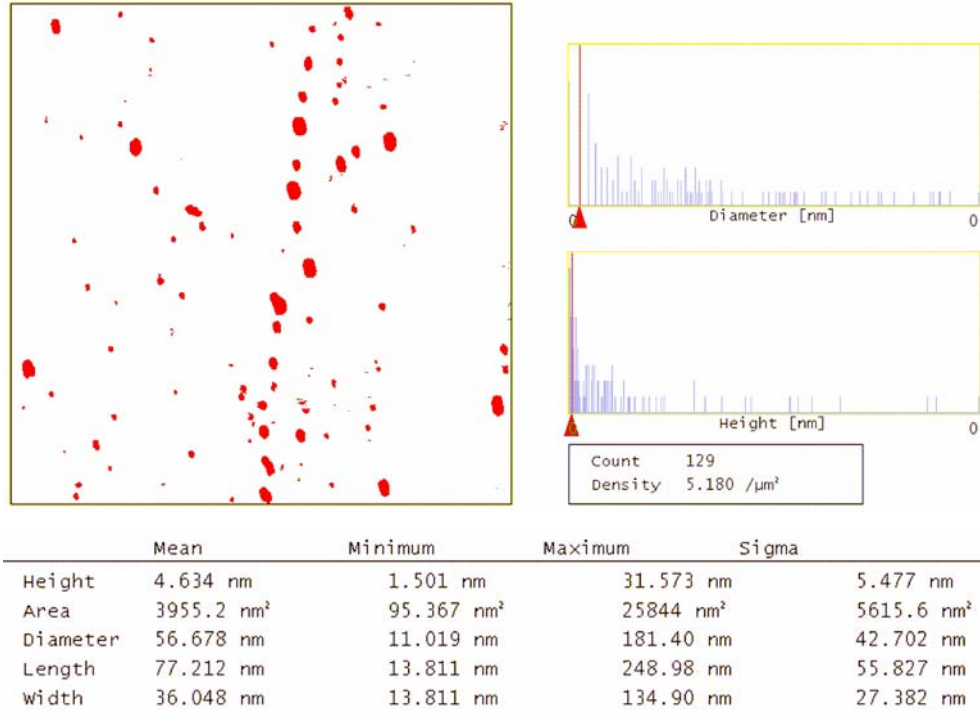
##### **4.2.2.1 P1 Polimeri Kullanılarak Üretilen İnce Filme ait AKM Görüntüleri**

Şekil 4.9’da P1 ince filminin 5 µm x 5 µm ebadında iki boyutlu bir yüzey görüntüsü verilmektedir. Aynı yüzey görüntüsünün parçacık analizi Şekil 4.10’da verilmiştir.

Şekil 4.9 ve 4.10’da verilen AKM görüntülerine göre ince filmin silikon alttaş üzerine üretimi gerçekleştirilmiştir ve yüzey üzerinde rastgele dağılmış bir şekilde bulunan kümelenmiş polimer grupları görülmektedir [86-87]. Parçacık analizi görüntüsüne göre yüzeye dağılmış bu grupların ortalama çapları 56.7 nm civarındadır. Parçacıklar ile ilgili parçacık uzunluğu, parçacıkların kapladığı alan, genişlikleri ve yükseklikleri gibi diğer parametreler Şekil 4.10’da tablo halinde verilmektedir.



Şekil 4.9: P1 ince filminin 5 μm x 5 μm ebadında iki boyutlu bir yüzey görüntüsü

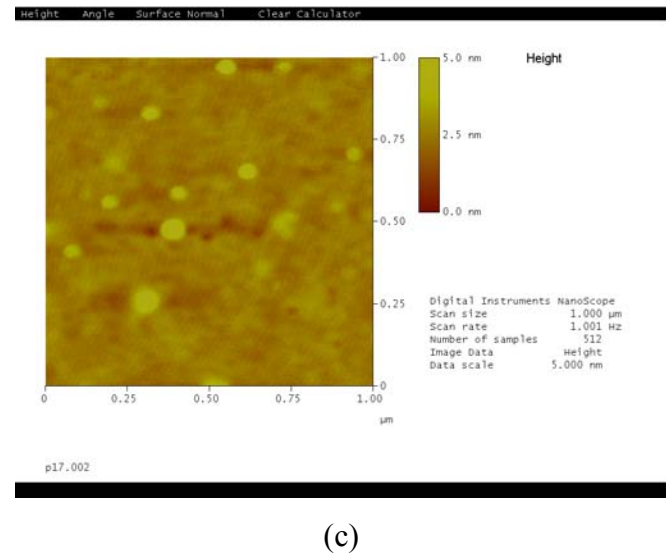
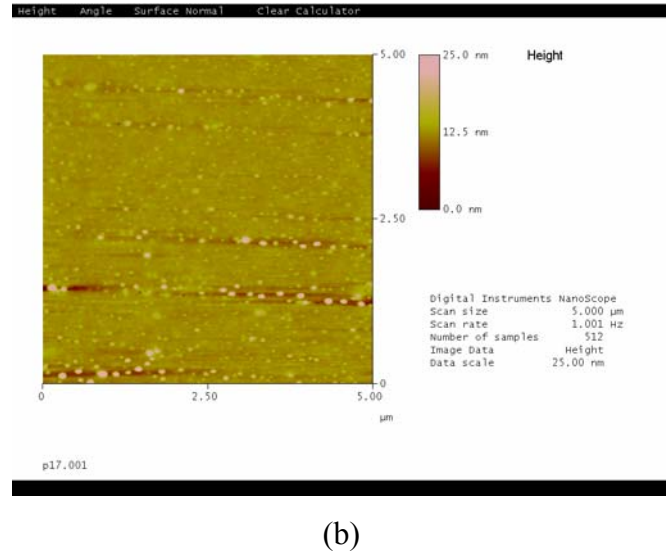
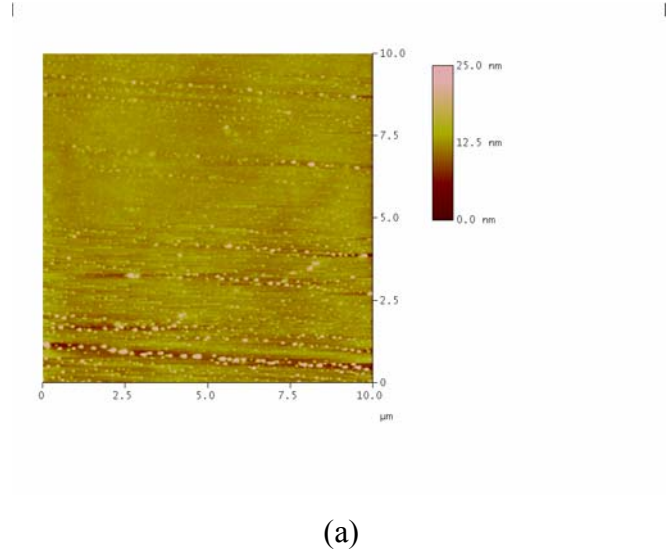


Şekil 4.10: P1 ince filminin 5 μm x 5 μm ebadında iki boyutlu bir yüzey görüntüsünün parçacık analizi

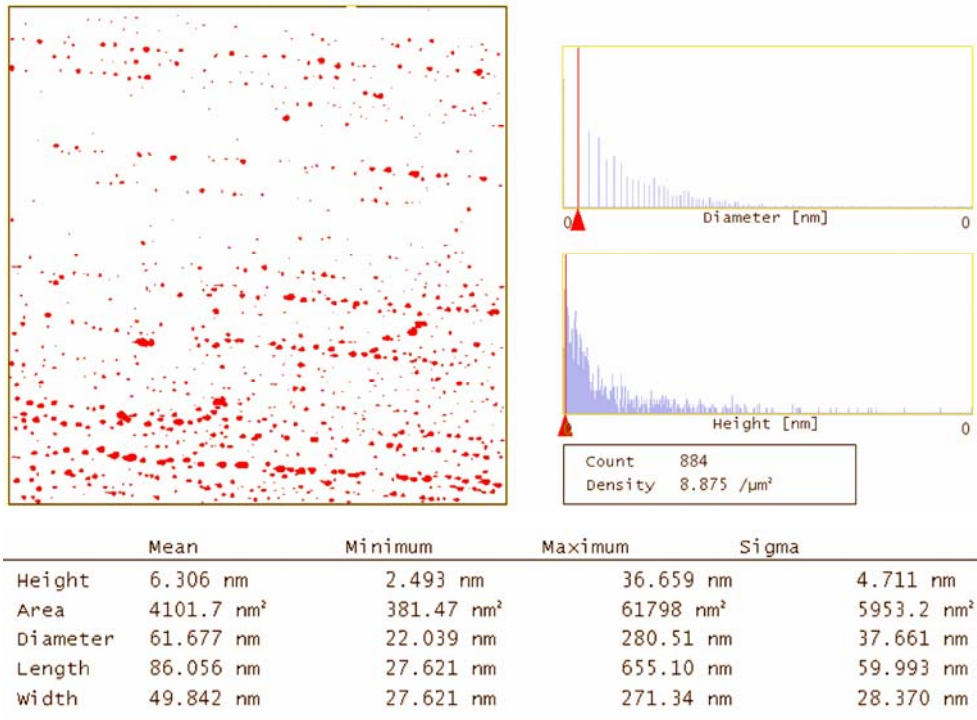
#### 4.2.2.2 P5 Polimeri Kullanılarak Üretilen İnce Filme ait AKM Görüntüleri

Şekil 4.11’de P5 ince filmine ait iki boyutlu (a) 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  (b) 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  ve (c) 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  ebadlarındaki Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.11 (b) ve 4.11 (c) de verilen görüntüler aynı filmin daha küçük bir yüzey alanında daha ayrıntılı inceleme yapabilmek için elde edilmiştir. Bu görüntülerde de yüzey üzerinde rastgele dağılmış bir şekilde bulunan kümelenmiş polimer grupları dikkat çekmektedir [86-87].

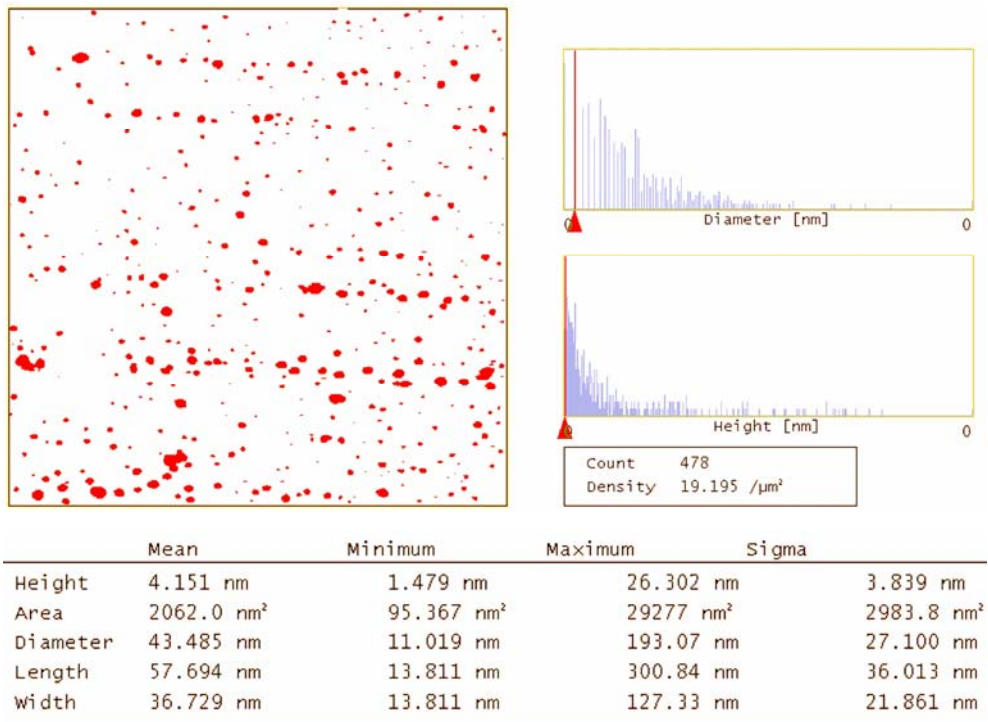
Şekil 4.11 (a), (b) ve (c)’deki görüntüler kullanılarak yapılan parçacık analizleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.12’nin a, b ve c kısımlarında (a) 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  (b) 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  ve (c) 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  ebadlarındaki filmlere ait görüntüler incelenmişlerdir. Şekil 4.12 (a), (b) ve (c) görüntülerinde gözlenen parçacıkların ortalama çapları sırasıyla 61.5, 43.5 ve 20.5 nm olarak belirlenmiştir. Parçacıklar ile ilgili parçacık uzunluğu, parçacıkların kapladığı alan, genişlikleri ve yükseklikleri gibi parametreler ile ilgili yapılan diğer analizler şekillerin içinde çizelge halinde verilmiştir.



Şekil 4.11: P5 ince filmine ait iki boyutlu (a) 10 µm x 10 µm (b) 5 µm x 5 µm ve (c) 1 µm x 1 µm ebadlarındaki AKM görüntüleri

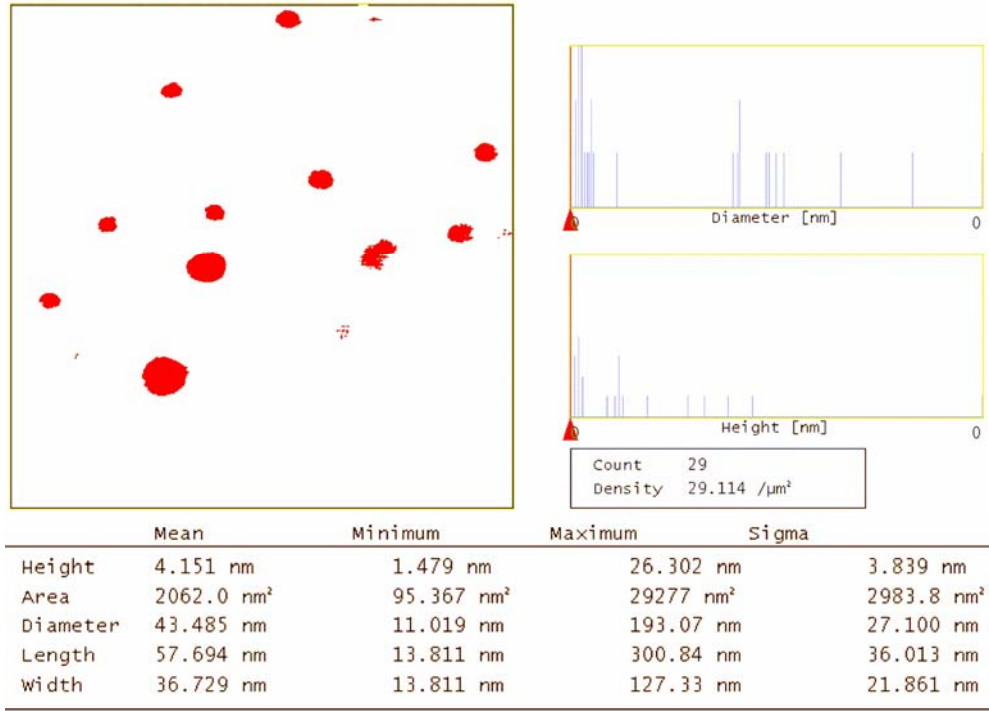


(a)



(b)



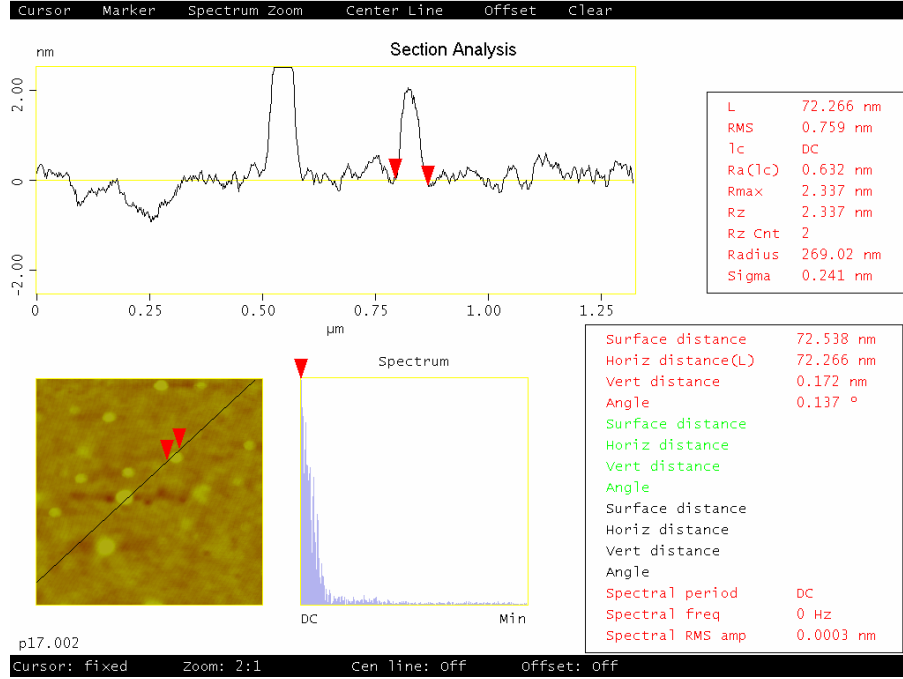


(c)

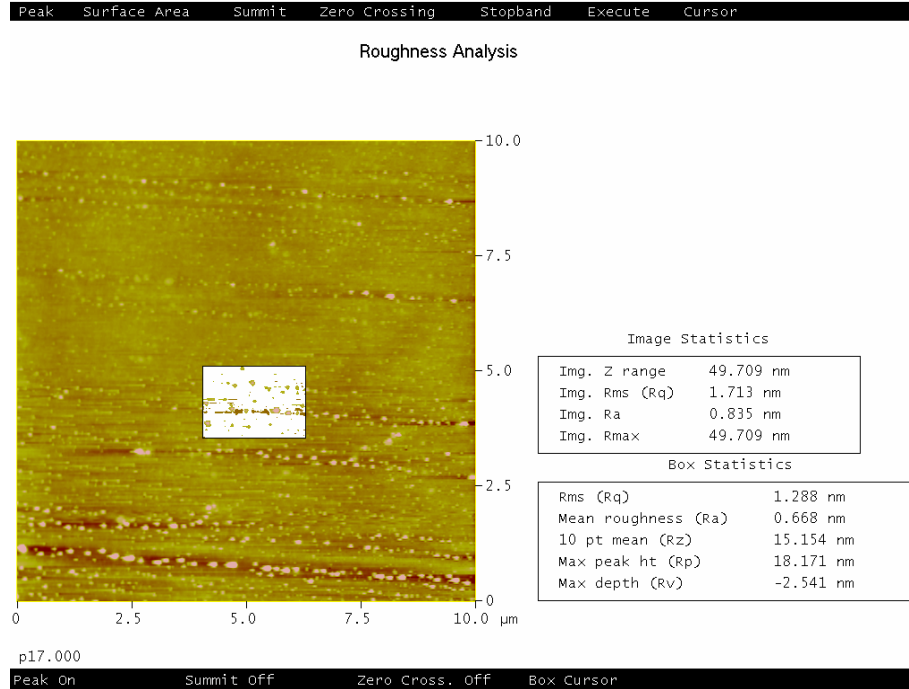
Şekil 4.12: P5 ince filmine ait (a) 10 µm x 10 µm (b) 5 µm x 5 µm ve (c) 1 µm x 1 µm ebadlarındaki parçacık analizleri

Şekil 4.13’de Şekil 4.11 (c)’de verilen 1 µm x 1 µm ebadlarındaki Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüsünün kesit analizi verilmiştir. Bu analize göre AKM görüntüsü üzerinde seçilen bir doğrultu boyunca yüksekliğin değişimi verilmektedir. Bu analiz sonucu ayrıca tüm görüntünün rms değerinin 0.759 nm ve seçilen doğrultu üzerindeki parçacıkların içinde maksimum yükseklik değerine sahip olan parçacığın z doğrultusundaki yüksekliğinin yaklaşık 2.3 nm olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.14’de P5 ince filmine ait 10 µm x 10 µm ebadlarındaki Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüsünün pürüzlülük (roughness) analizi görüntüsü verilmiştir. 10 µm x 10 µm ebadlarındaki Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüsüne ek olarak seçilen bir alan üzerinden de ayrıca yüzey özellikleri belirlenmiştir. rms değeri tüm AKM görüntüsü üzerinden 1.288 nm olarak ölçülürken seçilen alan üzerinden 1.713 nm olarak belirlenmiştir.



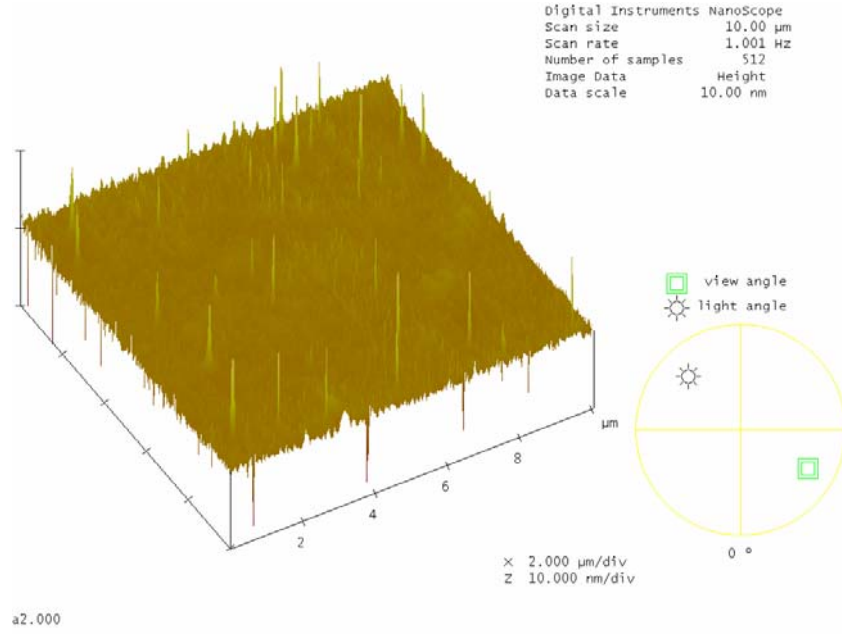
Şekil 4.13: P5 ince filmine ait 1 µm x 1 µm ebadlarındaki AKM görüntüsünün kesit analizi



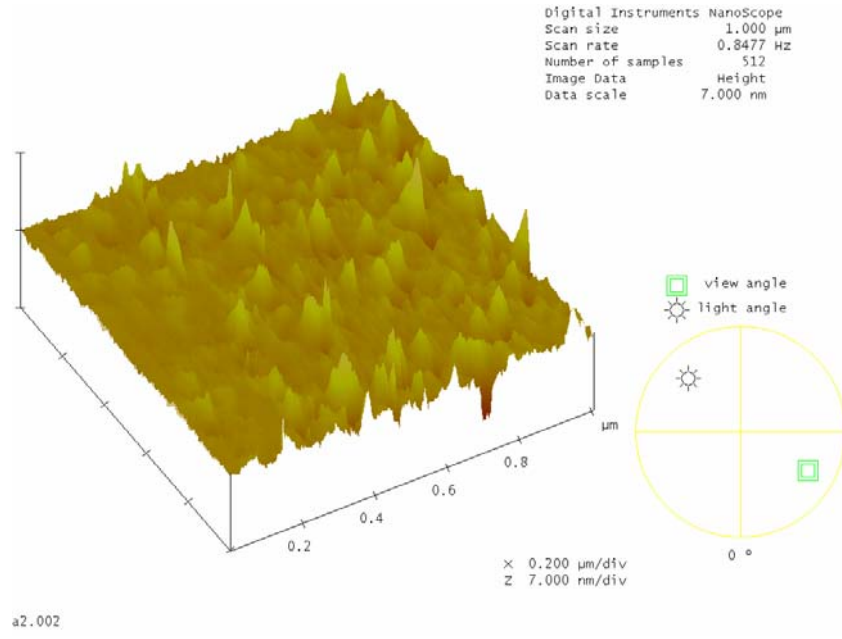
Şekil 4.14: P5 ince filmine ait 10 µm x 10 µm ebadlarındaki AKM görüntüsünün pürüzlülük analizi

### 4.2.2.3 Ant2-PMMA Polimeri Kullanılarak Üretilen İnce Filme ait AKM Görüntüleri

Şekil 4.15’de ve Şekil 4.16’da Ant2-PMMA polimeri kullanılarak hazırlanan ince filmin üç ve iki boyutlu AKM görüntüleri  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  ve  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  boyutlarında verilmiştir. Antrasen molekülü ile etiketlenmiş bu PMMA polimerinde de yüzey üzerindeki kümelenmiş molekül grupları gözlenmektedir. Şekil 4.17’de verilen  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  ve  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  ebadlarındaki kesit analizlerine göre üretilen filmin ortalama rms değeri  $0.55\ \text{nm}$  civarındadır ve görüntü üzerinde seçilen bir doğrultu boyunca yapılan yükseklik analizi nispeten homojen bir filmin üretildiğini göstermektedir.

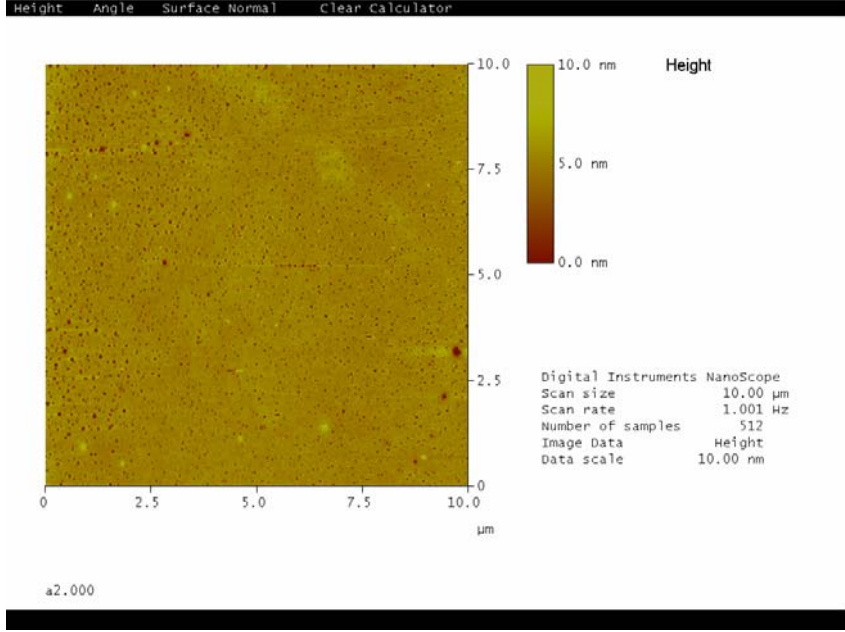


(a)

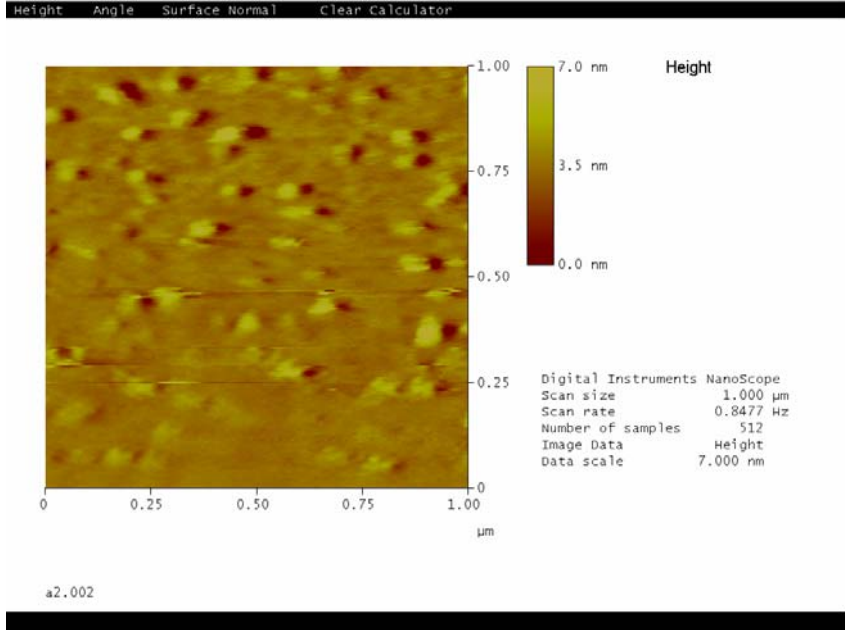


(b)

Şekil 4.15: Ant2-PMMA ince filmine ait (a) 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  ve (b) 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  ebadlarındaki 3 boyutlu AKM görüntüleri

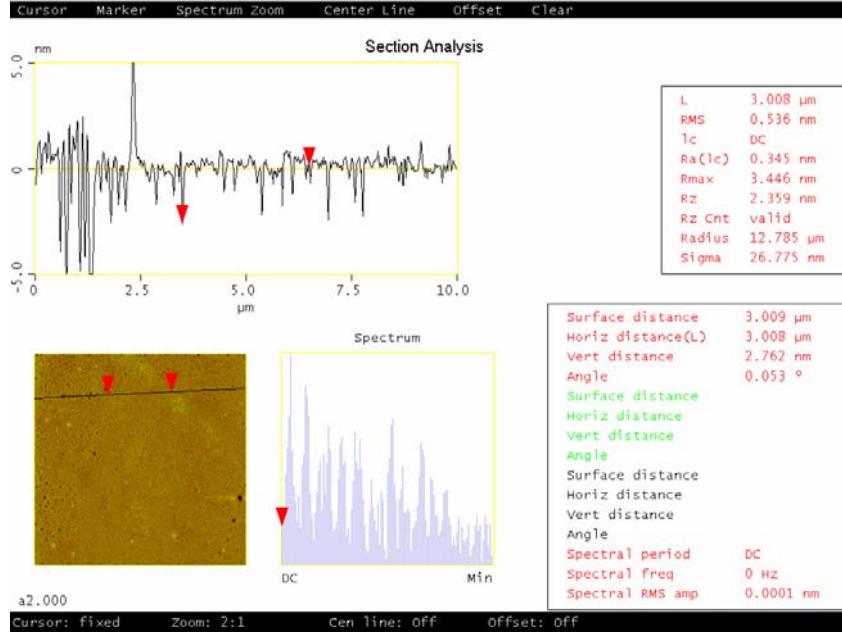


(a)

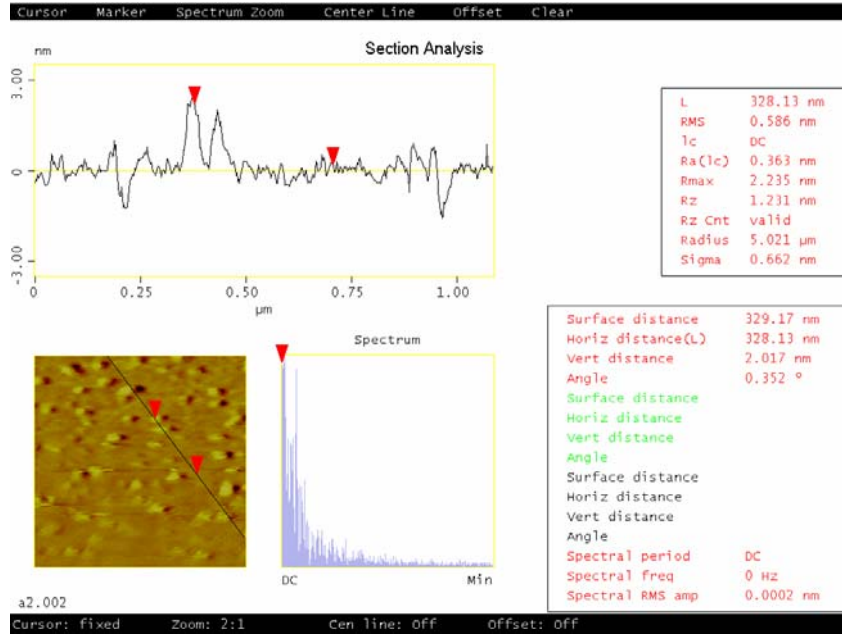


(b)

Şekil 4.16: Ant2-PMMA ince filmine ait (a) 10 μm x 10 μm ve (b) 1 μm x 1 μm ebadlarındaki iki boyutlu AKM görüntüsü



(a)

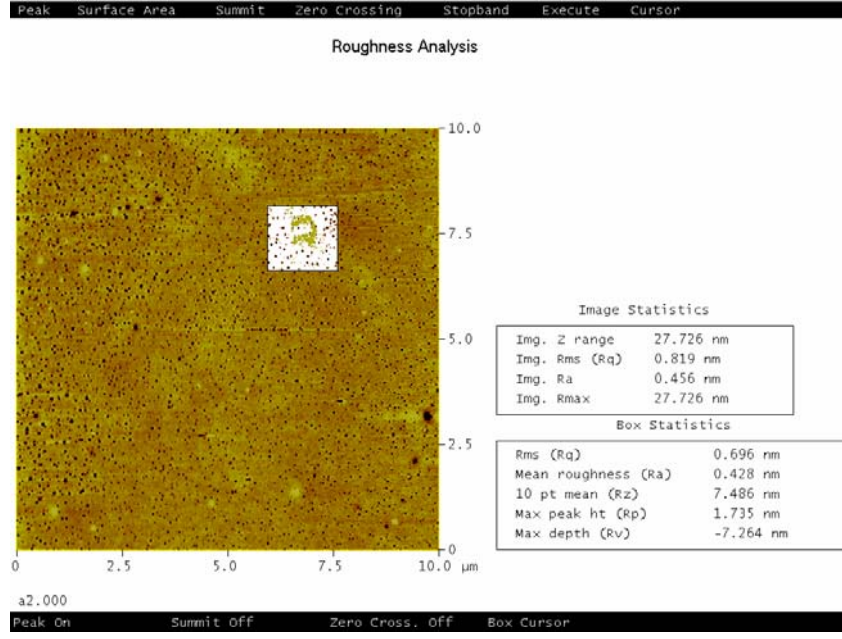


(b)

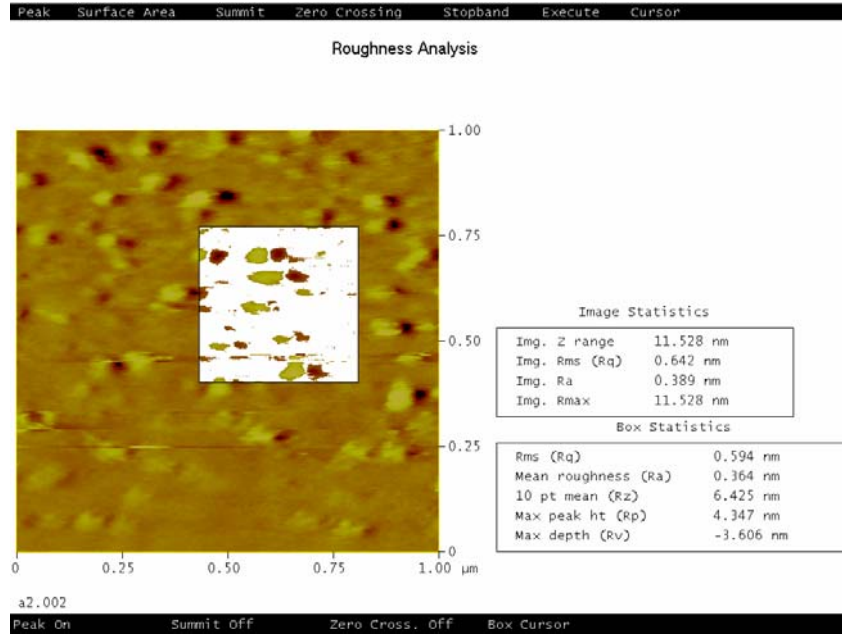
Şekil 4.17: Ant2-PMMA ince filmine ait (a) 10 µm x 10 µm ve (b) 1 µm x 1 µm ebadlarındaki kesit analizleri

Şekil 4.18’de Ant2-PMMA ince filmlerinin  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  ve  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  ebadlarına ait pürüzlülük analizi görüntüleri verilmiştir. Tüm görüntüye ek olarak seçilen bir alan üzerinden de ayrıca yüzey özellikleri belirlenmiştir. Şekil 4.18 (a)’da rms değeri tüm yüzey üzerinden  $0.819\ \text{nm}$  ve seçilen alan üzerinden  $0.693\ \text{nm}$  olarak hesaplanırken Şekil 4.18 (b)’de rms değeri tüm yüzey üzerinden  $0.642\ \text{nm}$  ve seçilen alan üzerinden  $0.594\ \text{nm}$  olarak belirlenmiştir. Şekil 4.19’da verilen parçacık analizi sonucuna göre yüzey üzerinde kümelenen molekül gruplarının ortalama çapları  $\sim 34\ \text{nm}$  olarak belirlenmiştir.

P1, P5 ve Ant2-PMMA ince filmlerine ait tüm AKM görüntüleri UV-Görünür Bölge Spektroskopisi sonuçlarını destekleyecek biçimde ince filmlerin alttaş üzerine üretimlerinin başarı ile gerçekleştirildiği sonucunu vermektedir. İnce filmlerin yüzeylerinde meydana gelen polimer gruplarının kümelenmesi ise film üretimi esnasında polimer gruplarının viskozlukları nedeniyle bir araya gelmeleri sonucu oluşabilir.



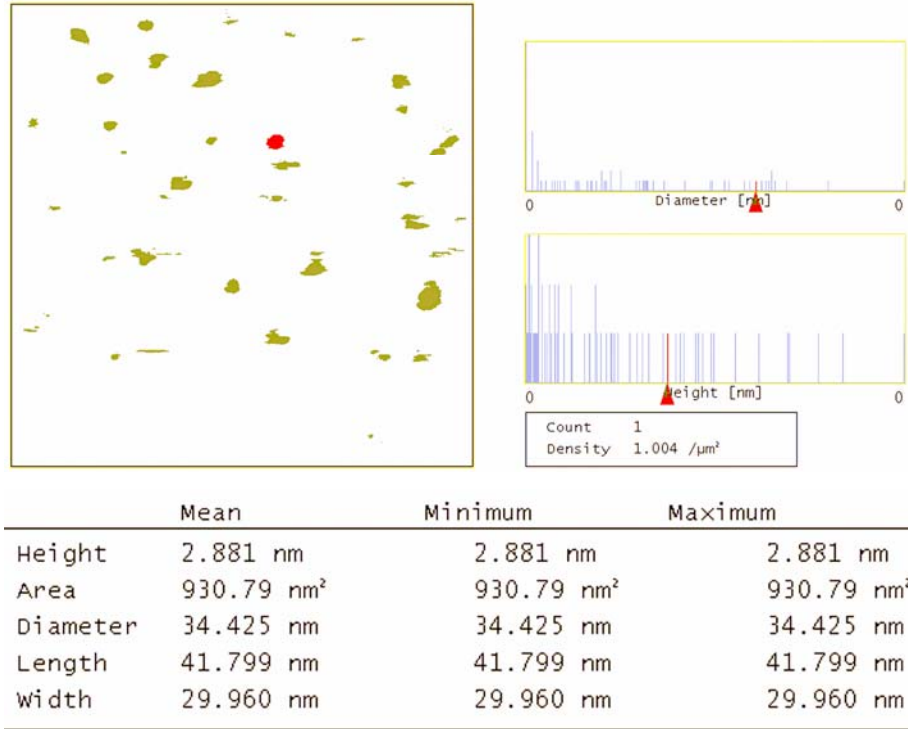
(a)



(b)

Şekil 4.18: Ant2-PMMA ince filmine ait (a) 10 µm x 10 µm ve (b) 1 µm x 1 µm ebadlarındaki pürüzlülük analizleri





Şekil 4.19: 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  ebadlarındaki Ant2-PMMA ince filmine ait parçacık analizi

#### 4.2.3 Spektroskopik Elipsometri ve SPR Eğrileri Kullanılarak Elde Edilen Kalınlık Ölçümü Sonuçları

Spektroskopik elipsometri ve SPR eğrileri kullanılarak üretilen ince filmlerin kalınlıkları ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bu çalışma daha önceki kısımlarda UV-Görünür Bölge ve AKM sonuçları verilen ince filmler için yapılmıştır.

##### 4.2.3.1 P1-P5 Polimeri ile Üretilen İnce Filmlere ait Kalınlık Ölçümü Sonuçları

P1-P5 polimerleri kullanılarak 2000 rpm alttaş dönme hızı ile üretilen ince filmlerin spektroskopik elipsometri ve SPR eğrileri kullanılarak elde edilen kalınlık ve ortalama karesel hata değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Elde edilen film kalınlıkları küçük molekül ağırlığına sahip olan polimerden büyük molekül ağırlığına sahip maddeye doğru artış göstermektedir ve değeri 9 ile 16 nm aralığında değişim göstermektedir. Daha önce dönele kaplama ince film üretim yöntemi kullanılarak

üretilen PMMA ince filmlerin kalınlık değerleri de aynı mertebede bulunmuştur [91]. SPR ve Spektroskopik Elipsometri yöntemleri kullanılarak üretilen ince filmlerin hesaplanan kalınlık değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görölmektedir. SPR eğrileri kullanılarak elde edilen kalınlık ölçümü sonuçlarının tümünün hata payı  $\pm 1$  nm olarak örnek üzerinde farklı noktalarda ölçüm yapılması yolu ile tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1: P1-P5 polimerleri kullanılarak üretilen ince filmlerin spektroskopik elipsometri kullanılarak elde edilen kalınlıkları

İnce filmler	P1	P2	P3	P4	P5
Elipsometri kalınlık ölçüm sonuçları (nm)	9 $\pm$ 1 MSE= 19.8	12 $\pm$ 2 MSE=14.3	20 $\pm$ 2 MSE= 14.2	16.5 $\pm$ 0.8 MSE = 7.5	14 $\pm$ 0.8 MSE = 8.5
SPR eğrileri kalınlık ölçüm sonuçları (nm)	9.28	14.09	19.14	21.58	10.28

#### 4.2.3.2 Ant1-PMMA - Ant3-PMMA Polimeri ile Üretilen İnce Filmlere ait Kalınlık Ölçüm Sonuçları

Ant1-PMMA - Ant3-PMMA polimerleri kullanılarak 2000 rpm alttaş dönme hızı ile üretilen ince filmlerin spektroskopik elipsometri kullanılarak elde edilen kalınlık ve ortalama karesel hata değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Elde edilen film kalınlıkları değerleri 8-9 nm aralığında değişim göstermektedir. Spektroskopik Elipsometri ve SPR eğrileri ile hesaplanan kalınlık ölçüm değerleri birbirleriyle uyumlu bulunmuştur.

#### 4.2.3.3 P5 Polimeri ile Farklı Alttaş Dönme Hızlarında Üretilen İnce Filmlere ait SPR Kalınlık Ölçüm Sonuçları

P5 polimerleri kullanılarak farklı alttaş dönme hızlarında üretilen ince filmlerin SPR kullanılarak elde edilen kalınlık değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. Elde edilen film kalınlıkları değerleri 13 ile 6 nm aralığında değişim göstermektedir.

Alttaş dönme hızının artışı ile kalınlığın azaldığı ancak bu azalmanın doğrusal bir değişim göstermediği saptanmıştır [90-92]. Bu sonuç daha önce UV-Görünür Bölge sonuçlarında elde edilen sonuç ile benzerlik göstermektedir.

Çizelge 4.2: Ant1-PMMA - Ant3-PMMA polimerleri kullanılarak üretilen ince filmlerin spektroskopik elipsometri kullanılarak elde edilen kalınlıkları

İnce filmler	Ant1-PMMA	Ant2-PMMA	Ant3-PMMA
Elipsometri kalınlık ölçüm sonuçları (nm)	10±2 MSE= 13.05	10±2 MSE= 24.74	8±2 MSE= 16.67
SPR eğrisi kalınlık ölçüm sonuçları(nm)	6.12	6.02	8.69

Çizelge 4.3: P5 polimerlerinin farklı alttaş dönme hızlarında üretilen ince filmlerinin SPR kullanılarak elde edilen kalınlıkları

Alttaş Dönme Hızları	1000 rpm	3000 rpm	4000 rpm	5000 rpm
Kalınlık (nm)	12.92	9.03	6.85	6.39

Spektroskopik elipsometri kalınlık ölçümünü en iyi şekilde yaparken SPR eğrileri ile gaz etkileşmesi sırasında kalınlıktaki değişim ölçülmektedir. Bu iki kalınlık ölçüm yöntemi ile hesaplanan kalınlık değerleri birbiriyle uyumlu bulunmuştur.

## 5. İNCE FİMLERİN GAZLARLA ETKİLEŞMESİ

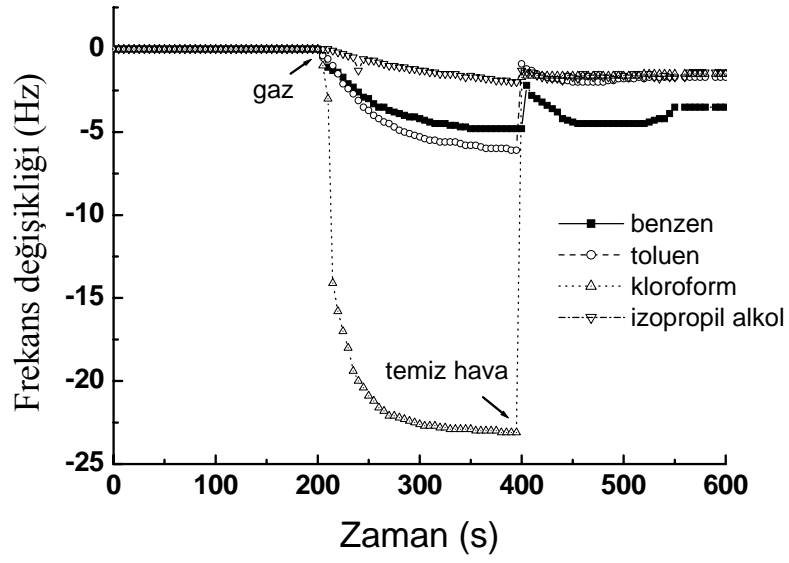
### 5.1 Kendiliğinden Yığılma İnce Film Üretim Tekniği ile Üretilen İnce Filmlerin Gaz Etkileşme Özellikleri

Şekil 5.1’de 10 tabakalı P3 PMMA ince filminin KKM gaz hücrelerine enjekte edilen 20’şer µl benzen, toluen, kloroform ve izopropil alkole karşı verdiği tepkiler verilmiştir. Bu tepkilere göre P3 ince filminin en hızlı etkileşme ve en iyi geri dönüşümlü tepkiyi kloroform gazına karşı verdiği görülmektedir. Bu ölçüm 3 kez tekrarlanmış ve bu 3 ölçüme göre elde edilen değerlerin standart sapması %10-12 olarak hesaplanmıştır. Kloroform gazı ile karşılaştırıldığında diğer gazların hızlı bir tepki vermediği de ortaya çıkmaktadır.

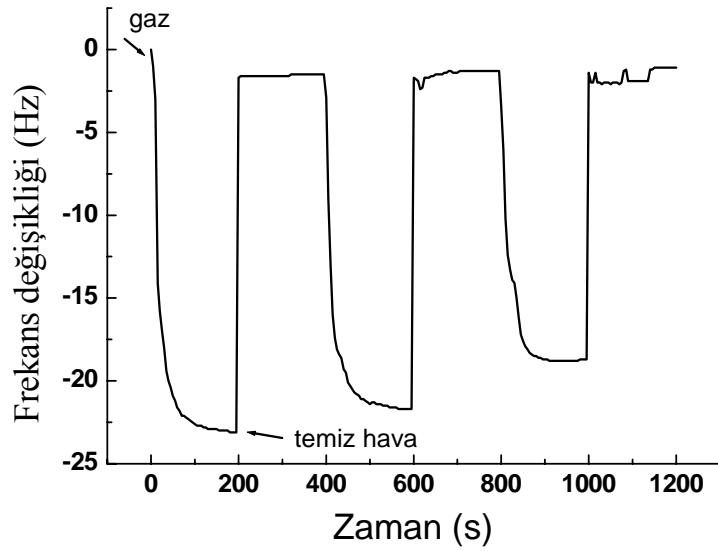
İnce filmlerin gaz ile etkileşme özellikleri incelenirken bir gaz ile etkileşmesi ile ilgili duyarlılığı (sensitivity) genellikle şu ilişki ile verilmektedir:

$$S = (\Delta f/f_0) \times 100 \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte  $\Delta f$  ince filmin gaz ile etkileşmesi sonucu rezonans frekansında meydana gelen değişim,  $f_0$  etkileşme öncesindeki rezonans frekansı değeri olarak bilinmektedir. Duyarlılığın değeri kloroform, toluen, benzen ve izopropil alkol için sırasıyla 0.03, 0.008, 0.007 ve 0.003 olarak hesaplanmıştır [93]. Hesaplanan bu değerler daha önce polimerik ince filmler için bulunan değerler ile benzerlik göstermektedir [94-96].



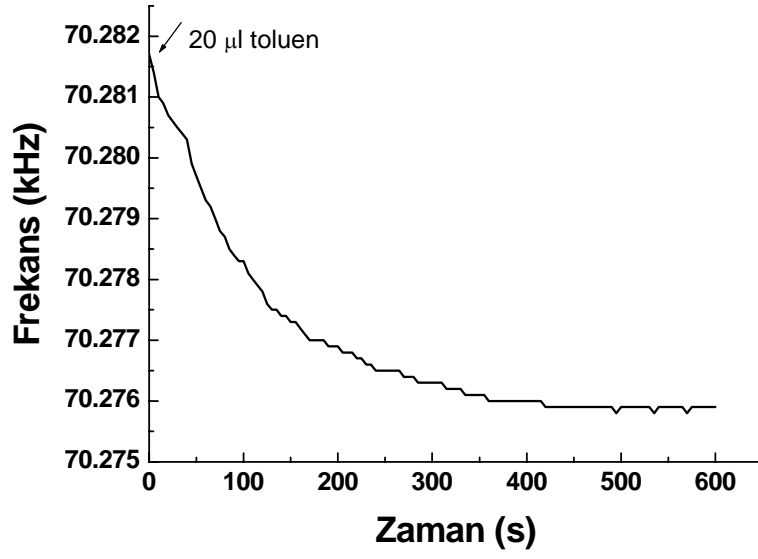
Şekil 5.1: 10 tabakalı PMMA ince filminin KKM gaz hücresine enjekte edilen 20'şer mikrolitre benzen, toluen, kloroform ve izopropil alkole karşı verdiği tepkiler



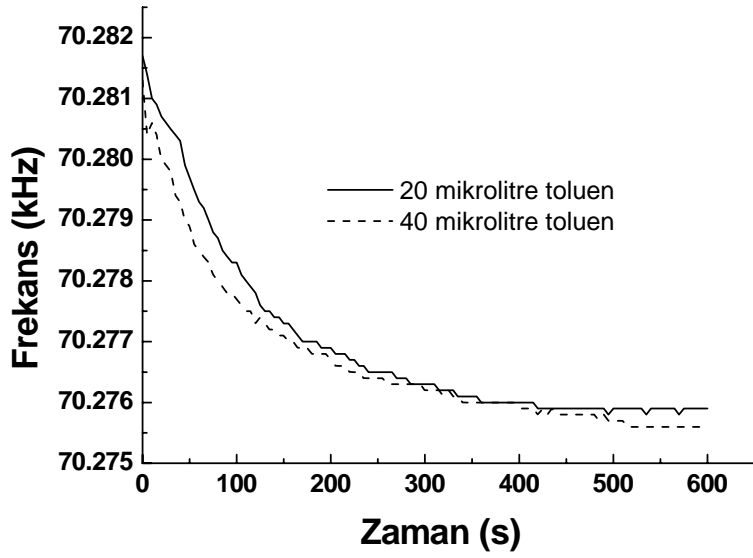
Şekil 5.2: 10 tabakalı P3 ince filminin KKM gaz hücresine enjekte edilen 20  $\mu$ l kloroform ile ardışık etkileşmesine ait kinetik etkileşme grafiği

Şekil 5.2’de P3 filmine en iyi tepkiyi veren kloroform gazı ile ardışık 3 kez etkileşmesine ait kinetik grafik verilmiştir. P3 filminin en iyi tepkiyi veren kloroform gazı ile ardışık 3 kez etkileşmesine ait kinetik grafik ince filmin zararlı gaz ile etkileşmesinin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir. Temel durumdaki kararsızlıkların sebebi ortamın sıcaklığındaki değişiklikler olabilir [97-99].

İnce filmin gaz ile etkileşme mekanizmasının incelenebilmesi için bazı çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla ilk olarak gaz ile ince filmin uzun süre etkileşmesi durumunda rezonans frekansındaki değişim incelenmiştir. Şekil 5.3’de 16 tabakalı P3 ince filminin 20 µl toluen ile 600 s süre etkileşmesine ait kinetik çalışma görülmektedir. İnce filmin gaz ile etkileşmesi nedeniyle ortaya çıkan rezonans frekansındaki azalma bir süre (400 s) sonra doyuma ulaşmaktadır. İncelenen diğer üç gaz için de benzer sonuçlara ulaşılmıştır. İkinci olarak KKM gaz hücresi içerisine enjekte edilen gaz miktarının gaz etkileşme özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.4’de 20 ve 40 µl toluenin 16 tabakalı ince film ile etkileşmesine ait grafik verilmiştir. Gaz hücresine enjekte edilen gaz miktarı artırıldığında artan gaz miktarının rezonans frekansındaki değişime aynı oranda katkı sağlamadığı görülmektedir. Bu sonuç film kalınlığının gaz etkileşme özellikleri üzerinde etkili olmaması olarak yorumlanmaktadır.



Şekil 5.3: 16 tabakalı P3 ince filmin 20 µl toluen ile 600 s süre etkileşmesine ait kinetik çalışma



Şekil 5.4: 16 tabakalı P3 ince filmin 20 µl ve 40 µl toluen ile 600 s süre etkileşmesine ait kinetik çalışma

## **5.2 Dönel Kaplama İnce Film Üretim Tekniği ile Üretilen İnce Filmlerin Gaz Etkileşme Özellikleri**

İnce filmlerin gaz ile etkileşme özellikleri Yüzey Plazmon Rezonansı tekniği kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla yapılan deneyler birkaç farklı grupta toplanmaktadır ve bu başlıklar altında özetlenecektir: 1) P1-P5 polimerlerinin 2000 rpm alttaş dönme hızı ile üretilen ince filmlerinin i) benzen, toluene, n-hekzan ve ksilen gazları; ii) kloroform, diklorometan ve trikloroetilen gazları ve iii) butanol, etanol ve propanol gazları ile etkileşmesine ait deneysel bulgular; 2) P5 polimerinin farklı alttaş dönme hızlarında (1000-5000 rpm) üretilen ince filmlerinin kloroform, diklorometan ve trikloroetilen gazları ile etkileşmesine ait deneysel bulgular; 3) Ant1-PMMA – Ant3-PMMA maddelerinin benzen, n-hekzan, ve kloroform gazları ile etkileşmesine ait deneysel bulgular.

Gaz etkileşme özellikleri Yüzey Plazmon Rezonansı tekniği kullanılarak iki ayrı deney ile incelenmiştir. Bunlardan ilki yansıyan ışık şiddetini deney esnasında taranan açığa bağlı olarak veren SPR eğrileri ve ikincisi ise sabit bir yansıma açısı altında ince filmin gaza maruz bırakılması nedeniyle yansıyan ışık şiddetinde meydana gelen artışın zamana bağlı değişiminin incelendiği kinetik çalışmalardır.

### **5.2.1 P1-P5 İnce Filmlerin Gaz Etkileşme Özellikleri**

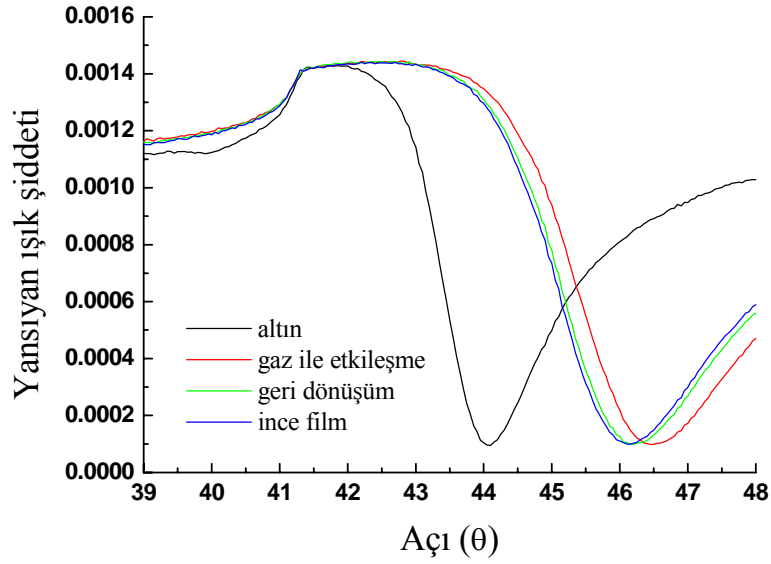
#### **5.2.1.1 P1-P5 İnce Filmlerin BTEX Gazları ile Etkileşme Özellikleri**

##### **5.2.1.1.1 SPR Eğrileri**

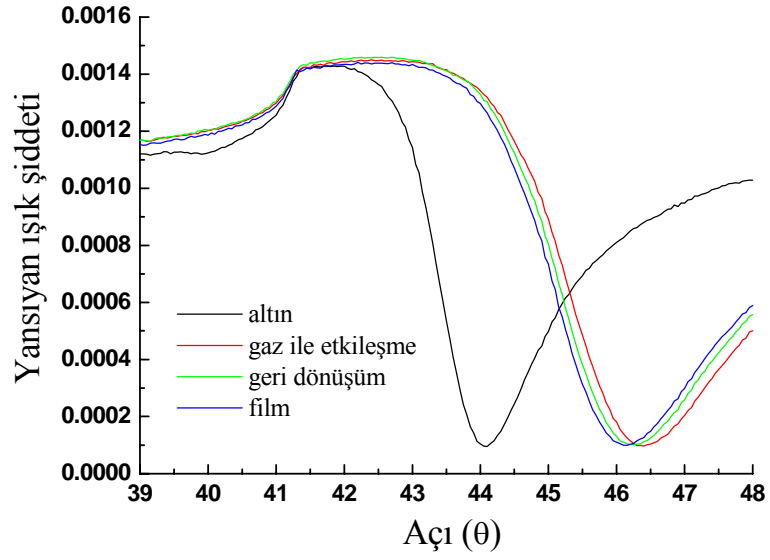
Şekil 5.5, 5.6, 5.7 ve 5.8’de P1 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, P1 ince filmi, P1 ince filminin ilgili gaz ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen SPR eğrileri sırasıyla benzen, toluen, n-hekzan ve ksilen gazları için verilmiştir. SPR eğrilerinden görüldüğü üzere altın alttaş üzerine üretilen ince film SPR eğrisinde rezonans durumuna karşılık gelen  $\theta_{spr}$  değerinde sağa doğru bir kaymaya sebep olmuştur. Aynı etki ince filmin gaza maruz bırakılması



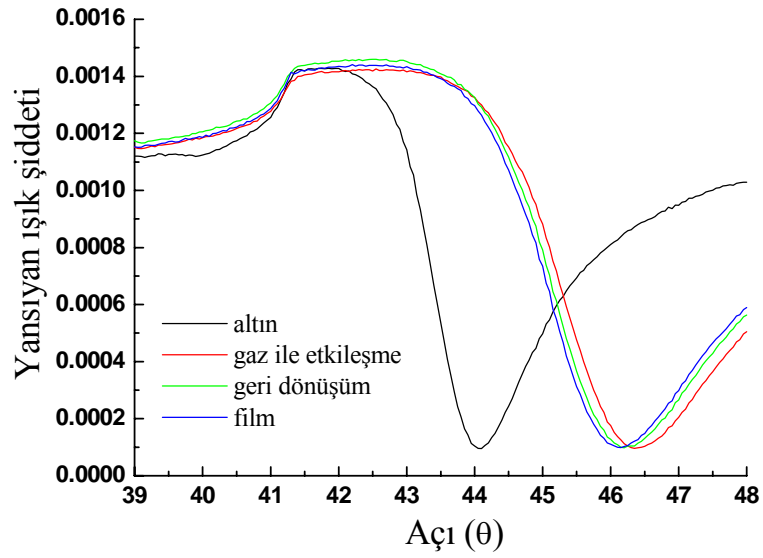
durumunda da elde edilmiştir.  $\theta_{spr}$  değerinin sağa doğru kayması SPR eğrisi incelenen ince filmin kalınlığında, kırılma indisinde veya dielektrik sabitinde meydana gelen değişimlerden kaynaklanmaktadır. İnce filmin gaz ile etkileşmesi sona erdiğinde gaz hücresi kuru hava ile gazdan temizlendikten sonra elde edilen SPR eğrilerinde ise tekrar eski konuma gelme yani  $\theta_{spr}$  açısında sola kayma durumu görülmektedir. Bu durum ise gaz ile etkileşen ince filmin yukarıda bahsedilen fiziksel özelliklerinde geri dönüşüm meydana gelmesi olarak değerlendirilmektedir.



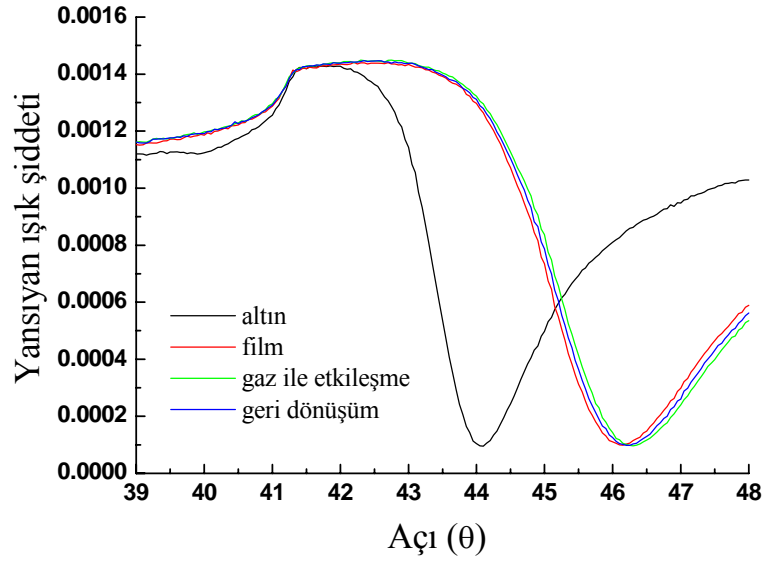
Şekil 5.5: P1 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın altta, P1 ince filmi, P1 ince filminin doymuş benzen gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen SPR eğrileri



Şekil 5.6: P1 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, P1 ince filmi, P1 ince filminin doymuş toluen gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen SPR eğrileri



Şekil 5.7: P1 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, P1 ince filmi, P1 ince filminin doymuş n-hekzan gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen SPR eğrileri



Şekil 5.8: P1 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, P1 ince filmi, P1 ince filminin doymuş ksilen gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen SPR eğrileri

P1 ince filmi için elde edilen bu SPR eğrilerine benzer grafikler P2-P5 ince filmleri ile yapılan deneylerde de gözlenmiştir. Elde edilen bu SPR eğrileri bulgular kısmında verilmeyecektir ancak SPR eğrileri kullanılarak elde edilen bazı değişkenler çizelge halinde Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3’de özetlenmiştir. Çizelge 5.1’de SPR eğrilerinde gazın ince film ile etkileşmesi nedeniyle kalınlık değerlerinde meydana gelen değişim,  $\Delta d$  değerleri ve partiyon katsayısı değerleri verilmiştir. Kalınlık değerleri deneysel SPR eğrilerinin Fresnel denklemlerine fit edilmesi sonucu hesaplanan ince film kalınlıkları olacaktır.

Bu hesaplama yapılırken filmlerin gazlarla etkileşmeleri sırasında kırılma indisi değerlerinin 1.4887 değerinde sabit kaldığı düşünülmüştür. Spektroskopik elipsometri kullanılarak kalınlık değerleri hesaplanırken SPR deneylerinin yapıldığı 632.8 nm dalgaboyunda kırılma indisi değeri otomatik olarak 1.4887 olarak kabul edildiğinden SPR deneysel sonuçları kullanılarak elde edilen kalınlık değerleri ile spektroskopik elipsometri değerleri arasında uyumu sağlayabilmek için SPR ile elde edilen deneysel bulgular kullanılarak yapılan hesaplamalarda da kırılma indisi değerinin 1.4887 olduğu kabul edilmiştir [91-92]. İncelenen gazın polimer film

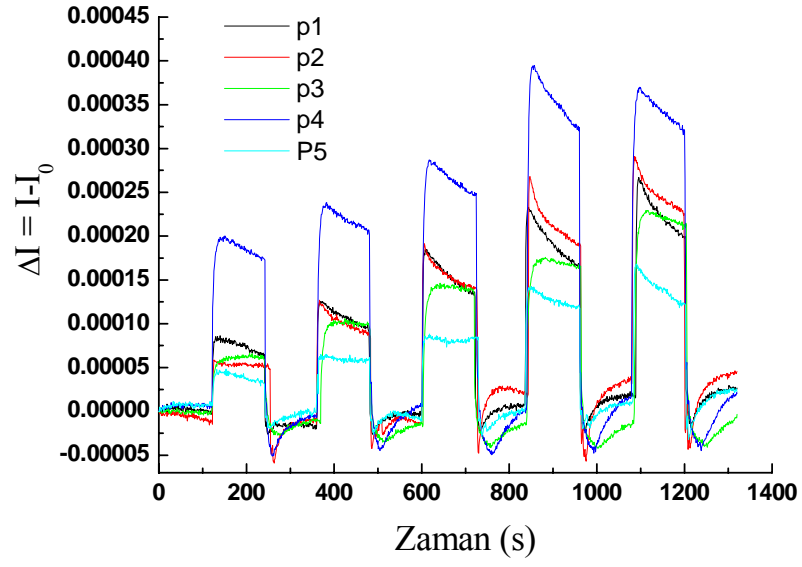
içindeki derişiminin gaz halinde bulunan derişimine oranı olarak tanımlanan partiyon katsayısı değerleri hesaplanmıştır. Partiyon katsayısının ayrıntılı olarak açıklaması Ek B’de verilmiştir. Elde edilen partiyon katsayısı değerleri arasında en yüksek değere sahip olanlar ksilen gazı için bulunmuş olanlardır. En küçük değerler ise n-hekzan gazı için elde edilmiş olan değerlerdir.

Çizelge 5.1: P1-P5 ince filmlerin gaz etkileşmesi sonucu elde edilen SPR eğrileri kullanılarak hesaplanan kalınlık değişimi ve partiyon katsayıları

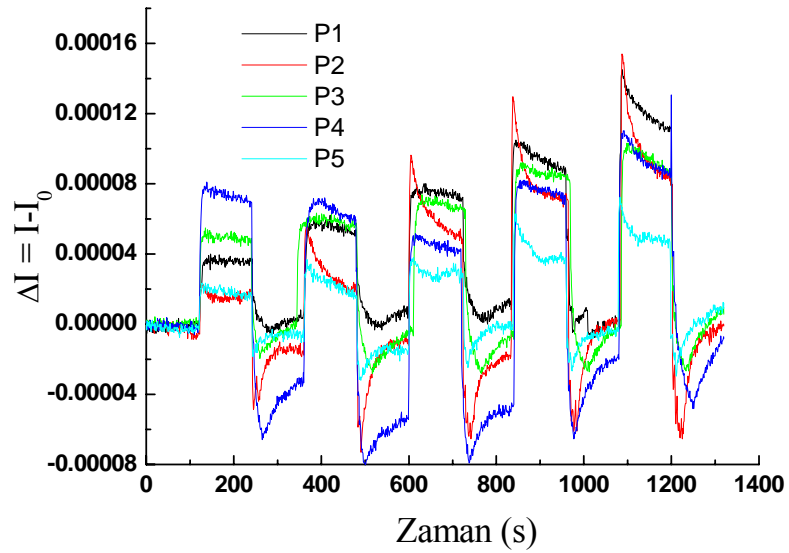
Filmler	İncelenen gazlar				
	Benzen	Toluen	N-hekzan	Ksilen	
P1	$f_{pg}$	133	5532	117	15400
	$\Delta d$ (nm)	1.87	1.05	0.69	0.38
P2	$f_{pg}$	92	2459	69	3634
	$\Delta d$ (nm)	1.7	0.62	0.59	0.19
P3	$f_{pg}$	-	2586	61	3522
	$\Delta d$ (nm)	-	0.88	0.68	0.16
P4	$f_{pg}$	108	4673	91	9094
	$\Delta d$ (nm)	2.73	1.41	0.98	0.05
P5	$f_{pg}$	118	-	-	-
	$\Delta d$ (nm)	1.36	-	-	-

#### 5.2.1.1.2 Kinetik Çalışmalar

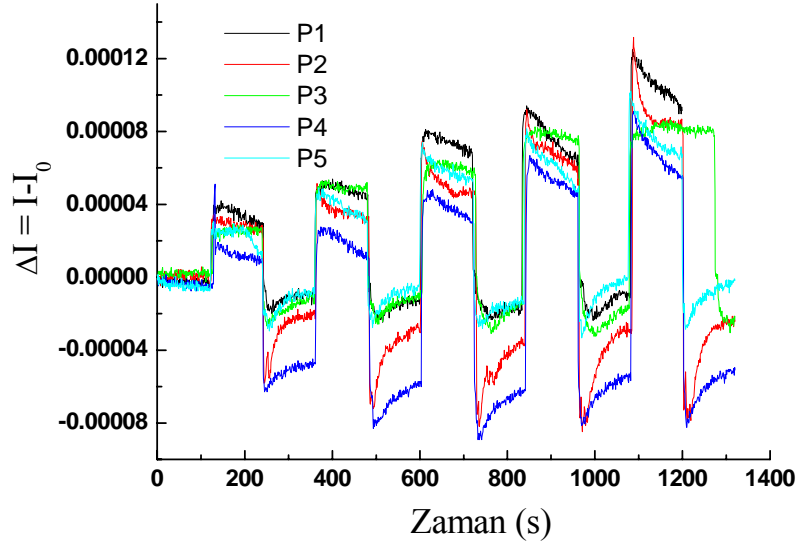
Şekil 5.9, 5.10, 5.11, 5.12’de sırasıyla benzen, toluen, n-hekzan ve ksilen gazları ile yapılan kinetik çalışmalar verilmiştir. Bu dört grafik yansıyan ışık şiddetinde ince filmin gaza maruz bırakılması sonucu meydana gelen farkın ( $\Delta I$ ) zamana bağlı değişimini göstermektedir. Burada  $\Delta I = I - I_0$  olarak yazılabilir ve  $I_0$  ve  $I$  sırasıyla başlangıç ve herhangi bir andaki yansıyan ışık şiddetlerini ifade etmektedir.



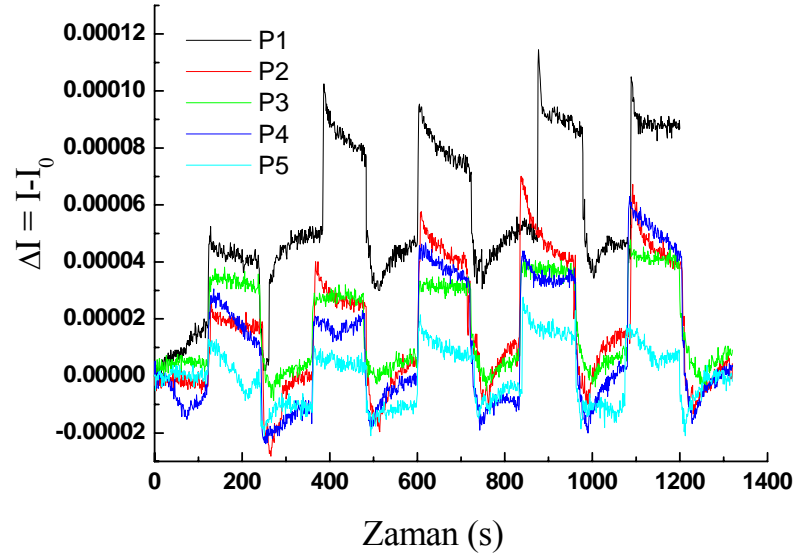
Şekil 5.9: P1-P5 filmleri ile benzen gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar



Şekil 5.10: P1-P5 filmleri ile toluen gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar



Şekil 5.11: P1-P5 filmleri ile n-hekzan gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar

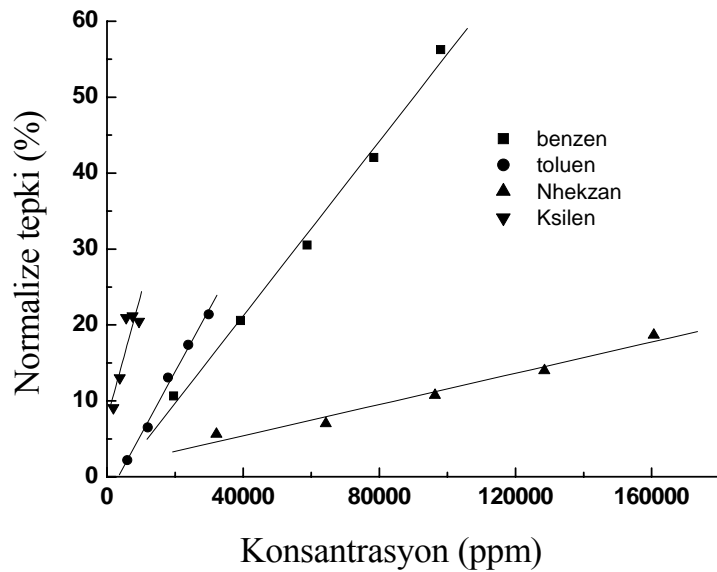


Şekil 5.12: P1-P5 filmleri ile ksilen gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar

Yukarıdaki şekillerde verilen tüm kinetik çalışmalarda incelenen gazlar gaz hücresi içerisine şırınga yardımıyla enjekte edilmiştir. Tüm kinetik çalışmalara ait grafiklerde ilk 120. saniyede % 20 doymuş buhar enjekte edilmiş ve 120 saniye boyunca tepki gözlenmiştir. 240. saniyede gaz hücresi içindeki gaz, gaz hücresi içine

temiz hava enjekte edilmek suretiyle uzaklaştırılmış ve geri dönüşüm gözlenmiştir. Bu işlem sırasıyla % 40, % 60, % 80 ve % 100 doymuş buharlar gaz hücresi içine enjekte edilerek tekrarlanmıştır. Her kinetik çalışma grafiğinde gazın ince film ile etkileşmesi için benzen, toluen, n-hekzan ve ksilen gazları için sırasıyla 19599-97994, 5975-29876, 32127-160635 ve 1887-9437 ppm derişim aralıklarında gazlar kullanılmıştır.

Elde edilen grafiklerin daha iyi yorumlanması için 5 farklı derişim değeri için elde edilen normalize tepkiler kullanılarak kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Şekil 5.13'de P2 filminin 4 farklı gazın farklı derişimleri ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kalibrasyon eğrileri verilmektedir. Diğer polimer ince filmlerin incelenen gazlar ile etkileşmesi sonucu benzer eğriler ortaya çıkmıştır. Bu eğrilerden normalize tepkinin derişim ile doğrusal bir artış gösterdiği gözlenmektedir. Bu doğrusal ilişki kullanılarak kalibrasyon eğrilerinin eğiminden duyarlılık hesapları yapılmıştır. Her kalibrasyon eğrisi  $y = A+Bx$  denkleminde (A ve B sabit sayılar olmak üzere) uygun olacak şekilde fit edildiğinde B katsayısının duyarlılığı verdiği düşünülmektedir [100-102]. Hesaplanan hassasiyet değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.13: P2 filmine ait kalibrasyon eğrileri

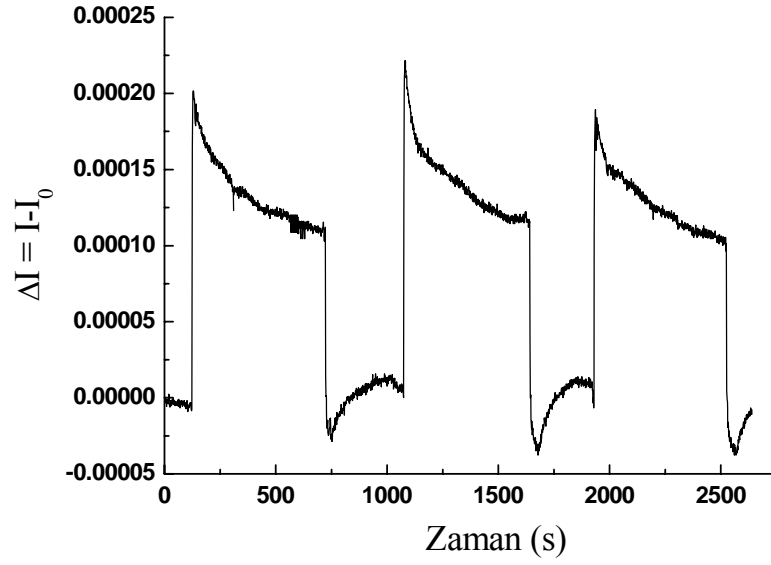
Çizelge 5.2: Kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen duyarlılık değerleri

Filmler	İncelenen gazın duyarlılığı (%)/ppm x 10 <sup>-4</sup>			
	Benzen	Toluen	N-hekzan	Ksilen
P1	5.53	24.7	1.65	13.4
P2	5.75	8.24	1.03	16.4
P3	7.65	6.89	1.61	4.28
P4	4.21	2.13	1.25	8.42
P5	2.49	3.11	0.91	2.5

Çizelge 5.2 incelendiğinde P1, P2, P3, P4 ve P5 filmleri ile etkileşen gazlar içerisinde en yüksek duyarlılık değerleri toluen ve ksilen gazları için elde edilmişken en düşük duyarlılık değerleri n-hekzan gazı için bulunmuştur. Benzer bir ilişki hesaplanan partiyon katsayıları için de elde edilmişti. Bu durum gazların dipol momentleri arasındaki ilişki göz önüne alınarak açıklanabilir. Duyarlılık için elde edilen sıralama dipol moment değerleri için de aynıdır. En yüksek dipol momentine sahip olan gaz ksilen (0.45 D) iken bunu toluen (0.37 D) izlemektedir. Benzen ve n-hekzan gazlarının ise simetrik yapıları nedeniyle dipol momentleri bulunmamaktadır. İyi bilinmektedir ki dipol momentleri birbirlerine yakın olan maddeler birbirleriyle iyi etkileşmektedirler [99, 103-106]. n-hekzan gazının verdiği düşük tepki ayrıca diğer gazlar ile kıyaslandığında büyük bir molar hacme sahip olmasına bağlanabilir [107].

Şekil 5.14'de P1 ince filminin 3 kez arka arkaya doymuş benzen gazı ile etkileşmesine ait kinetik çalışma verilmiştir. Bu çalışmada P1 ince filmi 600 s. boyunca doymuş (97994 ppm) benzen gazına maruz bırakılmıştır. Her etkileşme arasında 5 dakika boyunca temiz hava kullanılarak benzen gazı gaz hücresinden uzaklaştırılmıştır. Elde edilen sonuç P1 ince filminin ardışık gaz algılama uygulamalarında benzen gazına karşı geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir bir tepki verdiğini göstermektedir.





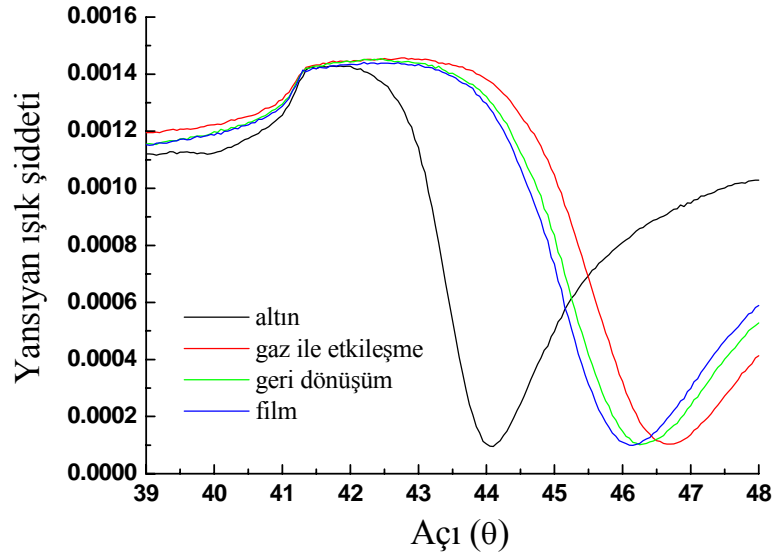
Şekil 5.14: P1 filminin doymuş benzen gazı ile kinetik çalışma

### 5.2.1.2 P1-P5 İnce Filmlerin Kloroform, DCM ve TCE Gazları ile Etkileşme Özellikleri

Kloroform, diklorometan ve trikloroetilen gazlarının P1-P5 ince filmleri ile etkileşmesine ait özellikler incelenmiştir.

#### 5.2.1.2.1 SPR Eğrileri

Şekil 5.15’de altın alttaş, alttaş üzerine büyütülen ince film, P1 ince filminin doymuş kloroform gazı ile etkileşmesi esnasında ve etkileşmesi sonrasında elde edilen SPR eğrileri verilmektedir. Diğer ince filmlerin tüm gazlarla etkileşmesi sırasında elde edilen SPR eğrileri kullanılarak elde edilen partiyon katsayısı ve kalınlık değişimi değerleri Çizelge 5.3’de verilmektedir. Hesaplanan partiyon katsayısı değerlerinin TCE gazı için yüksek ve DCM gazı için düşük değerlere sahip olduğu belirlenmiştir.



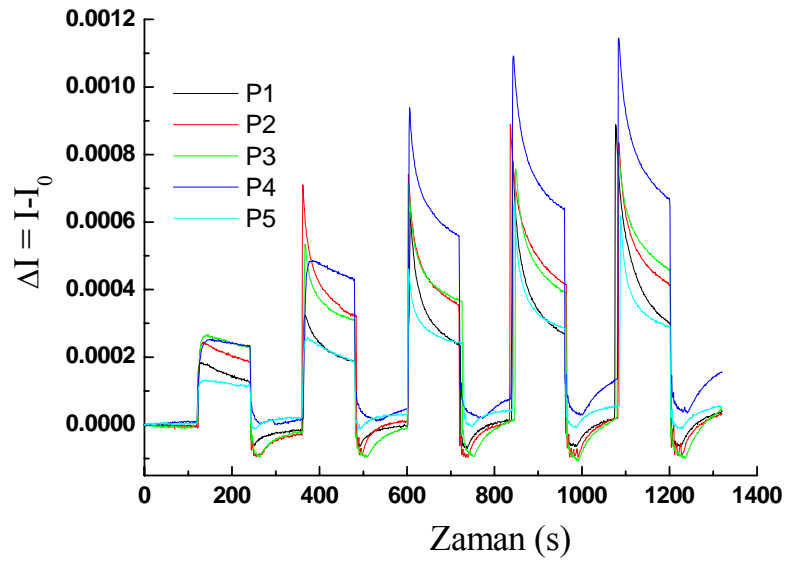
Şekil 5.15: P1 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın altta, P1 ince filmi, P1 ince filminin doymuş kloroform gazı ile etkileşmesi esnasında ve etkileşmesi sonrasında elde edilen SPR eğrileri

Çizelge 5.3: P1-P3 ince filmlerin gaz etkileşmesi sonucu elde edilen SPR eğrileri kullanılarak hesaplanan kalınlık değişimi ve partisyon katsayıları

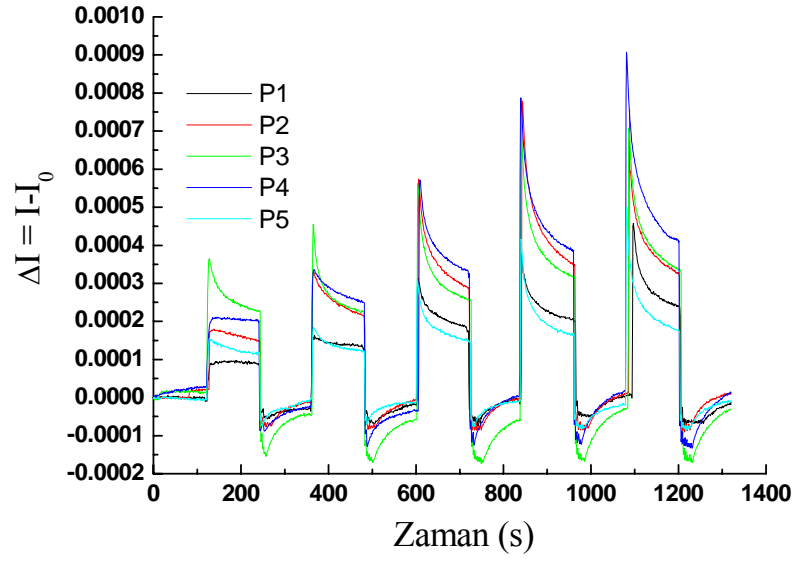
Filmler	İncelenen gazlar			
	Kloroform	DCM	TCE	
P1				
	$f_{pg}$	235	75	567
	$\Delta d$ (nm)	2.39	2.08	0.84
P2				
	$f_{pg}$	157	62	598
	$\Delta d$ (nm)	2.09	2.178	1.131
P3				
	$f_{pg}$	213	78	472
	$\Delta d$ (nm)	3.02	3.22	1.22

### 5.2.1.2.2 Kinetik Çalışmalar

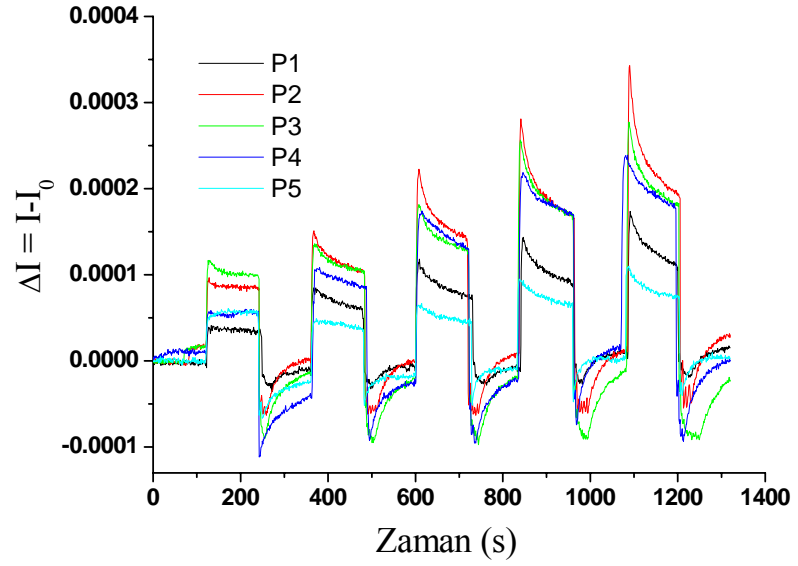
Şekil 5.16, 5.17 ve 5.18’de P1-P5 ince filmlerinin sırasıyla kloroform, DCM ve TCE gazları ile etkileşmesi ile elde edilen kinetik çalışmalar verilmiştir. Kloroform, DCM ve TCE gazları sırasıyla 43897-219486, 94377-471885, 14728-73644 ppm aralıklarında değişen derişimlerde ince film ile etkileşmeye bırakılmışlardır. P1 filminin 3 farklı gazın farklı derişimleri ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kalibrasyon eğrileri Şekil 5.19’da verilmektedir. Diğer filmlerin etkileşmeleri sonucu benzer kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Tüm kalibrasyon eğrilerinin incelenmesi sonucu elde edilen parametreler Çizelge 5.4’de verilmektedir.



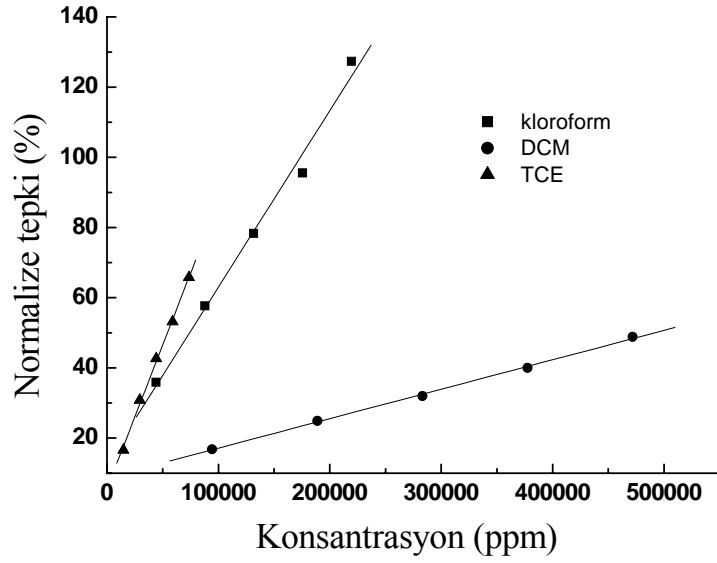
Şekil 5.16: P1-P5 filmleri ile kloroform gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar



Şekil 5.17: P1-P5 filmleri ile DCM gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar



Şekil 5.18: P1-P5 filmleri ile TCE gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar



Şekil 5.19: P1 filminin kloroform, DCM ve TCE gazlarının farklı derişimleri ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kalibrasyon eğrileri

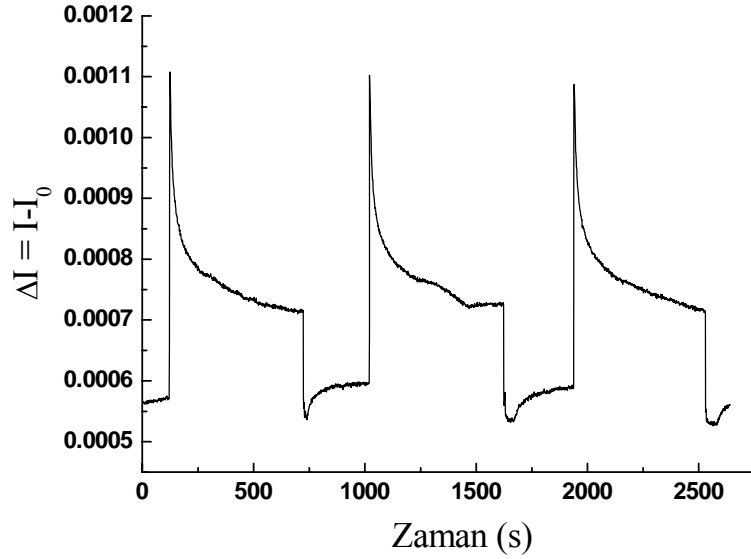
Çizelge 5.4: P1-P5 filmlerinin kloroform, DCM ve TCE gazları ile etkileşmesiyle oluşturulan kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen duyarlılık değerleri

Filmler	İncelenen gazın duyarlılığı (%)/ppm x 10 <sup>-4</sup>		
	Kloroform	DCM	TCE
P1	5.03	0.84	8.19
P2	4.5	2.35	7.53
P3	2.7	0.93	4.69
P4	8.66	2.22	5.68
P5	2.83	0.61	1.3

P1-P3 polimerleri ile üretilen ince filmler için elde edilen duyarlılık değerleri her film için yapılan ölçümler kendi içinde değerlendirildiğinde aynı partiyon katsayısı değerlerinde olduğu gibi TCE gazı için en yüksek ve DCM gazı için en düşük değere sahiptir. Her iki parametrenin de benzer özellik gösterdiği belirlenmiştir. Ancak P4-P5 polimerleri yani daha yüksek molekül ağırlığa sahip olan polimerler ile üretilen ince filmlerin duyarlılık değerleri kloroform için en

yüksek değeri vermektedir. Bu sonuç bizi kullanılan polimerin molekül ağırlığının duyarlılık üzerinde etkili olduğu sonucuna götürmektedir. İnce filmlerin gaz etkileşme özellikleri ile ilgili bilgiler bir sonraki kısımda ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

Şekil 5.20’de P5 ince filminin 3 kez arka arkaya doymuş kloroform gazı ile etkileşmesine ait kinetik çalışma verilmiştir. Bu çalışmada P5 ince filmi 600 saniye boyunca doymuş (219486 ppm) kloroform gazına maruz bırakılmıştır. Her etkileşme arasında 5 dakika boyunca kuru hava kullanılarak kloroform gazı gaz hücresinden uzaklaştırılmıştır. Elde edilen sonuç P5 ince filminin ardışık gaz algılama uygulamalarında kloroform gazına karşı geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir bir tepki verdiğini göstermektedir.



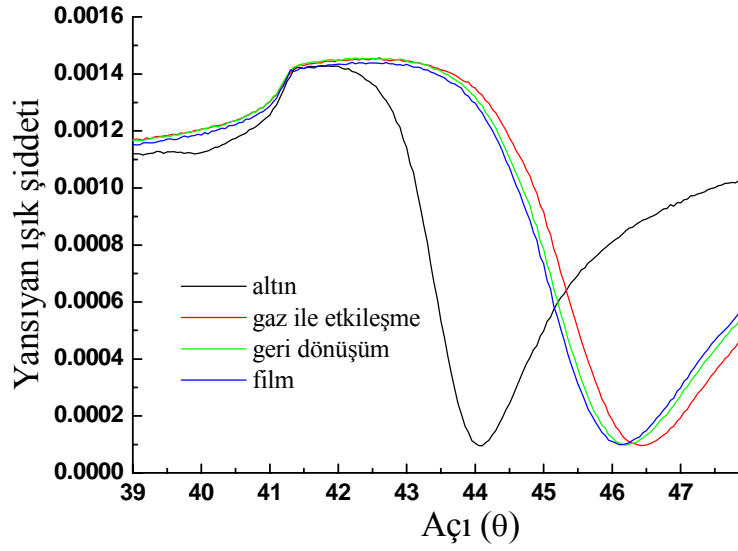
Şekil 5.20: P5 ince filminin 3 kez arka arkaya doymuş kloroform gazı ile etkileşmesine ait kinetik çalışma

### 5.2.1.3 P1-P5 ince filmlerin alkol gazları ile etkileşme özellikleri

P1-P5 ince filmlerinin butanol, propanol ve etanol buharları ile etkileşme özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada SPR eğrileri sadece P1-P3 ince filmleri için elde edilmiştir. Kinetik çalışma ise P1-P5 ince filmleri kullanılarak yapılmıştır.

#### 5.2.1.3.1. SPR eğrileri

Şekil 5.21’de P1 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, P1 ince filmi, P1 ince filminin doymuş propanol gazı ile etkileşmesi esnasında ve etkileşmesi sonrasında elde edilen SPR eğrileri verilmiştir. Etanol ve butanol gazları ile yapılan deneylerde de benzer eğriler elde edilmiştir. Çizelge 5.5’de ince filmlerin gaz ile etkileşmesi nedeniyle kalınlık değerinde meydana gelen değişimler olan  $\Delta d$  değerleri ve partiyon katsayıları verilmektedir. Partiyon katsayısının en büyük değeri etanol gazı en küçük değeri ise butanol gazı için elde edilmiştir. Etanol gazı için hesaplanan partiyon katsayısı değeri PMMA polimeri için daha önce farklı teknikler ile hesaplanan değerlerin 6 katıdır [108]. En yüksek partiyon katsayısı değerleri en düşük molekül ağırlığına sahip olan P1 polimeri için elde edilmiştir.



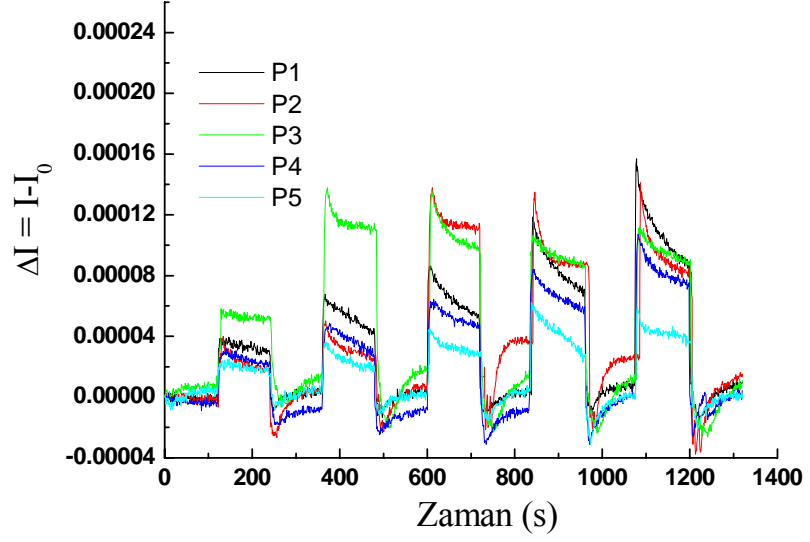
Şekil 5.21: P1 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, P1 ince filmi, P1 ince filminin doymuş propanol gazı ile etkileşmesi esnasında ve etkileşmesi sonrasında elde edilen SPR eğrileri

Çizelge 5.5: P1-P3 ince filmlerin gaz etkileşmesi sonucu elde edilen SPR eğrileri kullanılarak hesaplanan kalınlık değişimi ve partiyon katsayıları

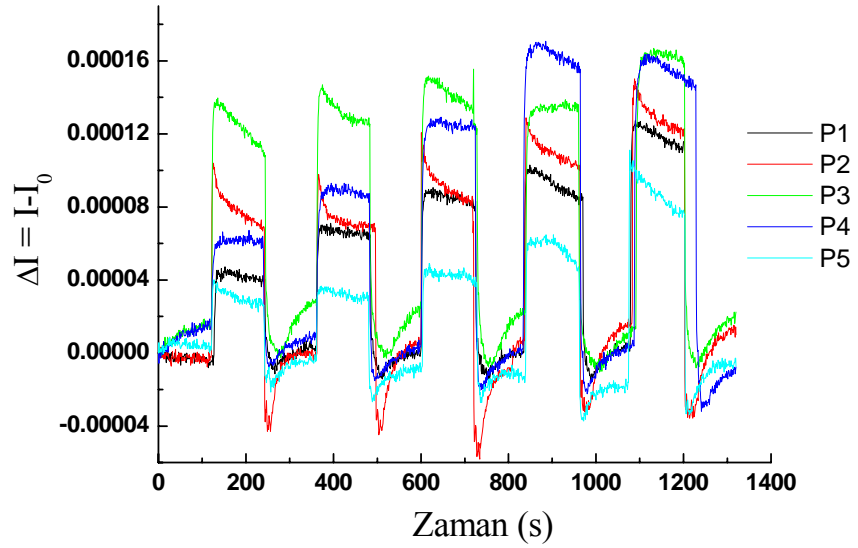
Filmler	İncelenen gazlar			
	Butanol	Propanol	Etanol	
P1	$f_{pg}$	263	2977	4395
	$\Delta d$ (nm)	0.59	1.07	0.96
P2	$f_{pg}$	87	1053	1115
	$\Delta d$ (nm)	0.26	0.51	0.32
P3	$f_{pg}$	110	1078	4150
	$\Delta d$ (nm)	0.43	0.68	1.61



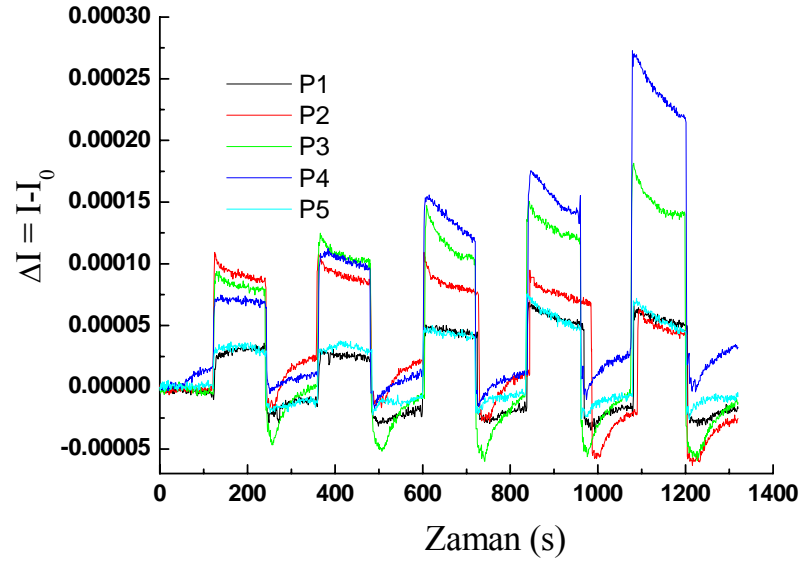
### 5.2.1.3.2 Kinetik çalışmalar



Şekil 5.22: P1-P5 filmleri ile butanol gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar

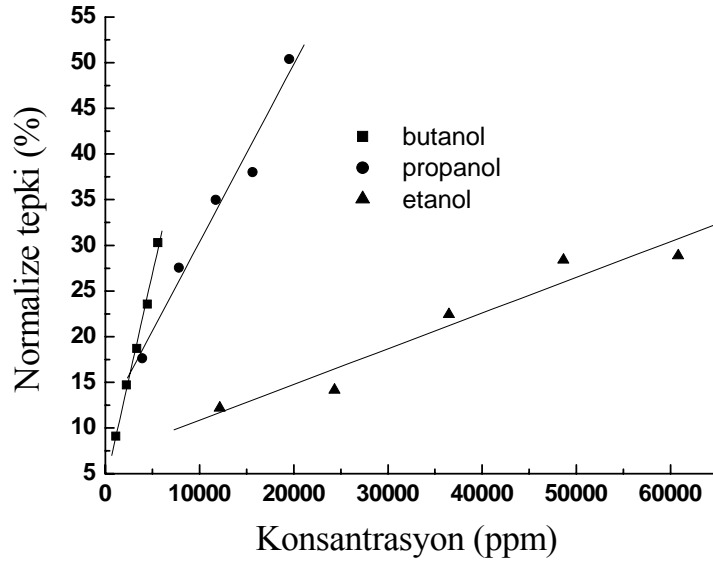


Şekil 5.23: P1-P5 filmleri ile propanol gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar



Şekil 5.24: P1-P5 filmleri ile etanol gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar

Şekil 5.22, 5.23 ve 5.24’de P1-P5 ince filmlerinin sırasıyla butanol, propanol ve etanol gazları ile etkileşmesi ile elde edilen kinetik çalışmalar verilmiştir. Butanol, propanol ve etanol gazları sırasıyla 1114-5568, 3906-19530, 12161-60806 ppm aralıklarında değişen derişimlerde ince film ile etkileşmeye bırakılmışlardır. P3 filminin 3 farklı alkol gazının farklı derişimleri ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kalibrasyon eğrileri Şekil 5.25’de verilmektedir. Diğer filmlerin etkileşmeleri sonucu benzer kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Tüm kalibrasyon eğrilerinin incelenmesi sonucu elde edilen parametreler Çizelge 5.6’da verilmektedir.



Şekil 5.25: P1 filminin 3 farklı alkol gazının farklı derişimleri ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kalibrasyon eğrileri

Çizelge 5.6: Kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen duyarlılık değerleri

Filmler	İncelenen gazın duyarlılığı (%)/ppm x 10 <sup>-4</sup>		
	Etanol	Propanol	Butanol
P1	3.91	19.5	46
P2	-	10.6	55
P3	3.22	5.42	35
P4	9.15	20	35
P5	1.06	6.84	11.2

Bu sonuçlara göre gaz etkileşme özelliklerinin film üretiminde kullanılan PMMA molekülünün moleküler ağırlığıyla ilişkili olmadığı görülmektedir. Partisyon katsayısı değerlerinde etanol molekülü için gözlenen en yüksek değer duyarlılık değerleri için yerini butanole bırakmaktadır. Benzer şekilde partisyon katsayısı değerleri için en düşük değer butanol molekülü için hesaplanmışken, duyarlılık için en düşük değer etanol molekülü için gözlenmiştir. Eğer partisyon katsayısı değerleri

arasındaki ilişki düşünülerek gaz etkileşme mekanizması değerlendirilecek olursa, incelenen üç alkol molekülünün de ortak OH gruplarının bulunması gereği lineer hidrokarbon yapılarının benzer olması nedeniyle çözünürlük parametreleri ve dipol momentleri benzer değerlere sahip olduğundan, alkol moleküllerinin ince film ile etkileşme kabiliyetleri alkol molekülünün cinsine yani hidrokarbon kuyruk uzunluğuna bağlı olarak düşünülebilir [109-110]. Bu nedenle gaz etkileşme özellikleri molar hacimler cinsinden incelendiğinde etkileşmeye bırakılan molekül küçüldükçe (bu durumda difüzyonu hızlanmaktadır), alkol molekülü ile etkileştiği ince film arasında difüzyonun etkisi artmaktadır. Etanol molekülünün PMMA ince filmi ile hızlı ve daha iyi etkileşmesi küçük molar hacmine bağlanmıştır [111-112]. Molar hacim büyüklüğü butanol > propanol > etanol şeklinde sıralanmaktadır.

Diğer yandan duyarlılık değerleri göz önüne alındığında partiyon katsayısı için geçerli olan sıralama değişmekte ve bu sıralama için gaz etkileşme mekanizmasının açıklanması noktasında herhangi bir sonuca varılamamaktadır. Partiyon katsayısı ve duyarlılık değerlerinin birbiriyle uyum içinde bulunmadığı görülmektedir.

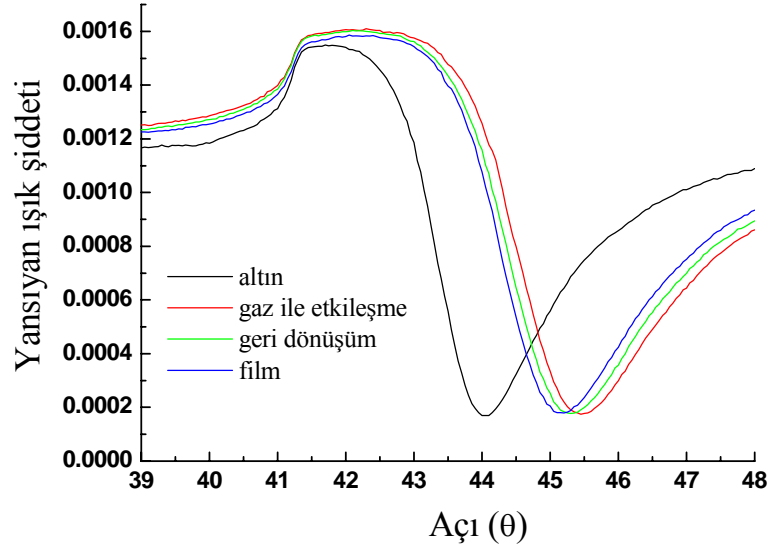
#### **5.2.1.4 Farklı Kalınlıklarda Üretilen P5 İnce Filmlerin Gaz Etkileşme Özellikleri**

Farklı kalınlıklara sahip ince filmlerin gaz etkileşme özelliklerinin incelenmesi amacıyla P5 kodlu PMMA maddesi kullanılarak farklı kalınlıklarda (alttaş dönme hızı 1000-5000 rpm aralığında olmak üzere) ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu ince filmlerin P1-P5 ince filmleri içinde en iyi tepki veren kloroform, DCM ve TCE gazları ile etkileşme özellikleri incelenmiştir.

##### **5.2.1.4.1 SPR Eğrileri**

Şekil 5.26'de P5 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, 4000 rpm alttaş dönme hızında üretilen P5 ince filmi, P5 ince filminin doymuş kloroform gazı

ile etkileşmesi esnasında ve etkileşmesi sonrasında elde edilen SPR eğrileri verilmiştir. Tüm filmlerin SPR eğrileri elde edilerek oluşturulan değerler Çizelge 5.7’de verilmektedir.



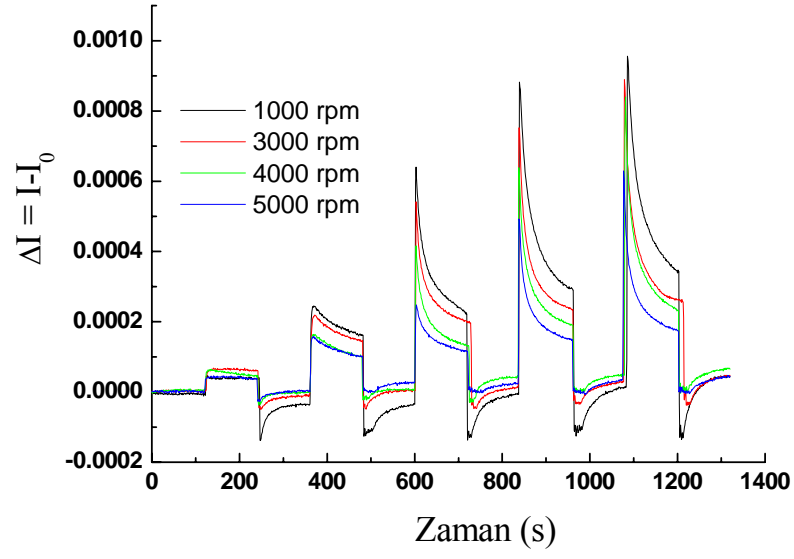
Şekil 5.26: P5 ince filminin üzerine büyütüldüğü altın altta, P5 ince filmi, P5 ince filminin doymuş kloroform gazı ile etkileşmesi esnasında ve etkileşmesi sonrasında elde edilen SPR eğrileri

Çizelge 5.7: P5 ince filmlerin gaz etkileşmesi sonucu elde edilen SPR eğrileri kullanılarak hesaplanan kalınlık değişimi ve partiyon katsayıları

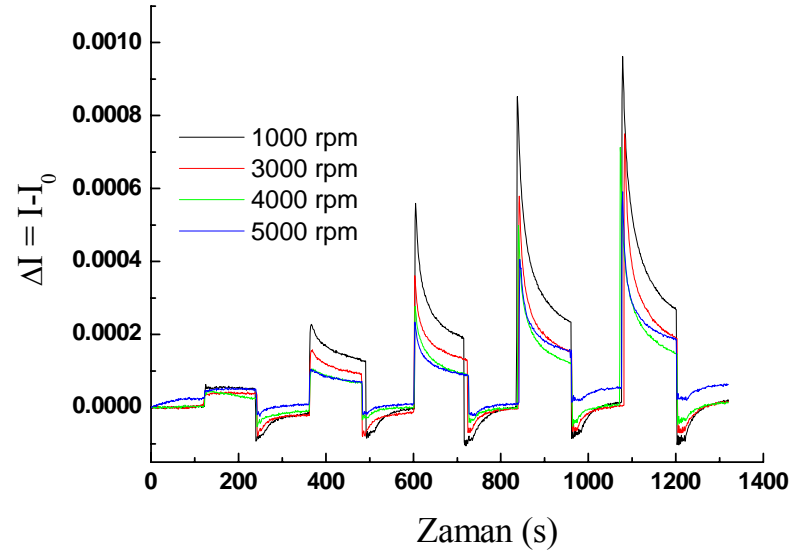
Alttaş dönme hızı	İncelenen gazlar		
	Kloroform	DCM	TCE
1000 rpm			
$f_{pg}$	176	141	48
$\Delta d$ (nm)	2.07	1.38	0.94
3000 rpm			
$f_{pg}$	384	78	520
$\Delta d$ (nm)	2.69	1.51	0.558
4000 rpm			
$f_{pg}$	290	82	501
$\Delta d$ (nm)	1.92	1.29	0.42
5000 rpm			
$f_{pg}$	255	-	-
$\Delta d$ (nm)	1.26	1.11	-

#### 5.2.1.4.2 Kinetik Çalışmalar

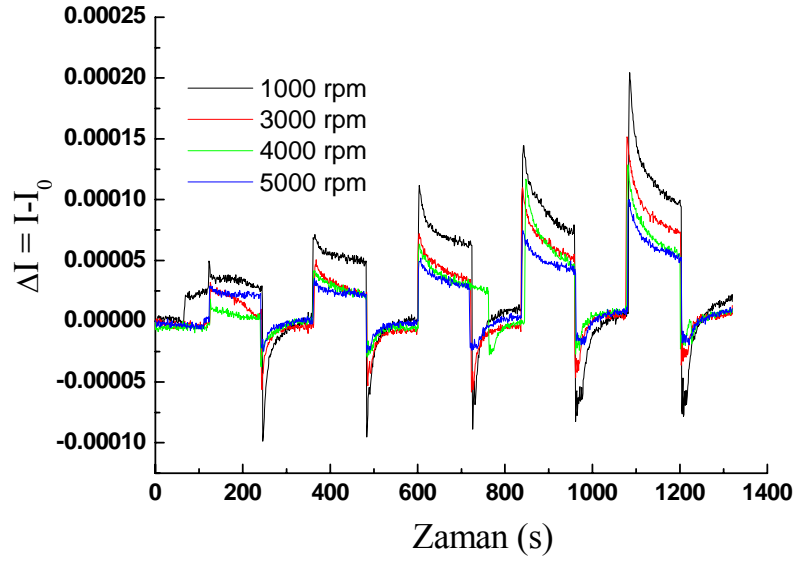
Şekil 5.27, 5.28, 5.29’de 1000, 3000, 4000 ve 5000 rpm alttaş dönme hızlarında üretilen P5 ince filmlerinin sırasıyla kloroform, DCM ve TCE gazları ile etkileşmesi sonucu elde edilen kinetik çalışmalar verilmiştir. Kloroform, DCM ve TCE gazları sırasıyla 43897-219486, 94377-471885, 14728-73644 ppm aralıklarında değişen derişimlerde ince film ile etkileşmeye bırakılmışlardır. P5 filminin 3 farklı gazın farklı derişimleri ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kalibrasyon eğrileri Şekil 5.30’de verilmektedir. Diğer filmlerin etkileşmeleri sonucu benzer kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Tüm kalibrasyon eğrilerinin incelenmesi sonucu elde edilen parametreler Çizelge 5.8’da verilmektedir.



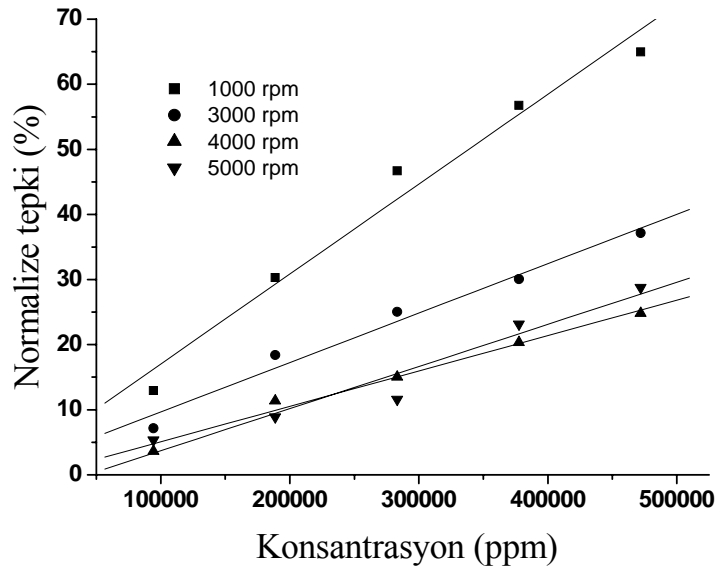
Şekil 5.27: P5 ince filmlerinin farklı alttaş dönme hızlarında üretilen filmleri ile kloroform gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar



Şekil 5.28: P5 ince filmlerinin farklı alttaş dönme hızlarında üretilen filmleri ile DCM gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar



Şekil 5.29: P5 ince filmlerinin farklı alttaş dönme hızlarında üretilen filmleri ile TCE gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar



Şekil 5.30: Farklı alttaş dönme hızlarında üretilen P5 ince filminin DCM gazının farklı derişimleri ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kalibrasyon eğrileri



Çizelge 5.8: Farklı kalınlıklarda üretilen P5 ince filmlerinin kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen duyarlılık değerleri

Alttaş dönme hızı	İncelenen gazın duyarlılığı (%)/ppm x 10 <sup>-4</sup>		
	Kloroform	DCM	TCE
1000 rpm	3.27	1.38	1.95
3000 rpm	2.85	0.76	2.09
4000 rpm	1.73	0.55	1.48
5000 rpm	1.23	0.65	0.90

Bu çalışmada etkileşmenin iki aşamalı olduğu düşünülmektedir: Birinci aşamada gaz moleküllerinin ince film ile yüzeysel tutunma sonucu ince film üzerinde ince bir ıslak tabaka oluşturması ve ikinci aşamada gaz moleküllerinin PMMA molekülleri içerisine nüfuz etmesi ve kalınlıkta bir değişim yaratması olayının gerçekleştiği düşünülmektedir [33].

Yüksek alttaş dönme hızlarında üretilen yani daha ince olan ince filmlerin daha küçük tepki verdikleri gözlenmiştir. Bu durum daha önce benzer kimyasal gaz algılama sistemlerinde de gözlenmiştir [113, 114]. Artan ince film kalınlığı ile gaz moleküllerinin ince film içerisine nüfuz etme özelliklerinde bir artış meydana gelmektedir [114].

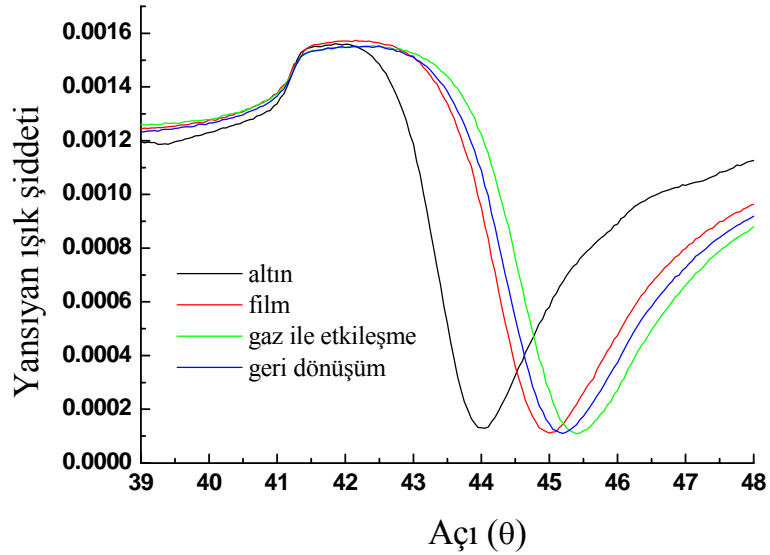
Kloroform, DCM ve TCE gazlarının ince film ile etkileşme özellikleri gaz moleküllerinin çözünürlük parametreleri, molar hacimleri gibi değişkenler cinsinden tartışılabilir. Gazın ince film ile etkileşme sırasında meydana gelen tepki ince filmin ve gaz moleküllerinin çözünürlük parametreleri cinsinden incelenebilmektedir [115]. Kloroform ve TCE moleküllerinin çözünürlük parametreleri PMMA molekülününkine çok yakinken DCM molekülününki değildir [116-119]. Çözünürlük parametrelerinin değeri birbiriyle aynı olan TCE ve kloroform gazları arasında kloroform gazının daha iyi tepki vermesi ise kloroform gazının molar hacminin TCE gazına göre daha düşük olması ile açıklanabilir [107].

## 5.2.2 Ant1-PMMA – Ant3-PMMA İnce Filmlerin Gaz Etkileşme Özellikleri

Ant1-PMMA – Ant3-PMMA maddeleri kullanılarak üretilen ince filmlerin kloroform, benzen ve n-hekzan gazları ile etkileşme özellikleri incelenmiştir.

### 5.2.2.1 SPR Eğrileri

Şekil 5.31’de Ant2-PMMA ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, Ant2-PMMA ince filmi, Ant2-PMMA ince filminin doymuş kloroform gazı ile etkileşmesi esnasında ve etkileşmesi sonrasında elde edilen SPR eğrileri verilmiştir. Ant1-PMMA – Ant3-PMMA filmlerinin SPR eğrileri elde edilerek oluşturulan değerler Çizelge 5.9’da verilmektedir. Hesaplanan partiyon katsayıları içinde en yüksek değer benzen için elde edilmişken en düşük değer n-hekzan gazı için bulunmuştur. Partiyon katsayılarının kullanılan polimerin moleküler ağırlığı ile bir uyum içinde bulunmadığı sonucuna varılmaktadır.



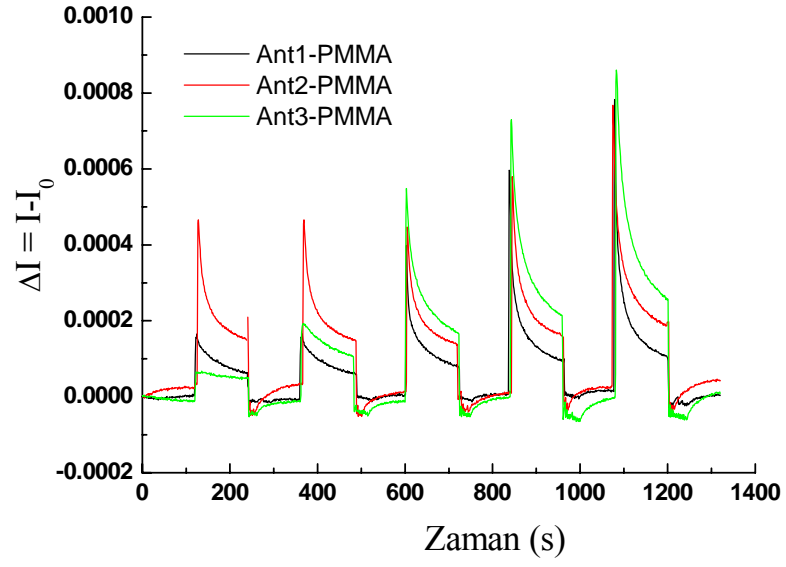
Şekil 5.31: Ant2-PMMA ince filminin üzerine büyütüldüğü altın alttaş, Ant2-PMMA ince filmi, Ant2-PMMA ince filminin doymuş kloroform gazı ile etkileşmesi esnasında ve etkileşmesi sonrasında elde edilen SPR eğrileri

Çizelge 5.9: Ant1-PMMA – Ant3-PMMA ince filmlerin gaz etkileşmesi sonucu elde edilen SPR eğrileri kullanılarak hesaplanan kalınlık değişimi ve partisyon katsayıları

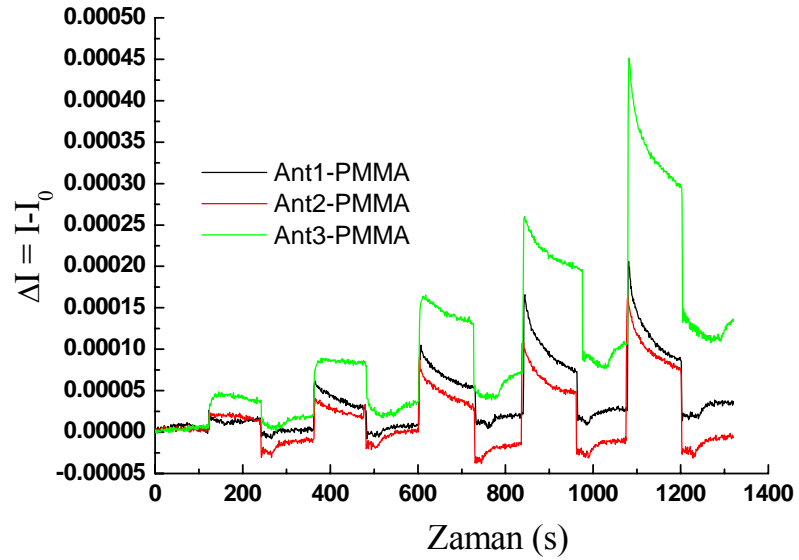
Filmler	İncelenen gazlar		
	Kloroform	Benzen	n-Hekzan
Ant1-PMMA			
$f_{pg}$	122	531	78
$\Delta d$ (nm)	0.623	1.06	0.26
Ant2-PMMA			
$f_{pg}$	38	926	109
$\Delta d$ (nm)	1.99	1.48	0.36
Ant3-PMMA			
$f_{pg}$	183	596	51
$\Delta d$ (nm)	1.36	0.64	0.24

### 5.2.2.2 Kinetik Çalışmalar

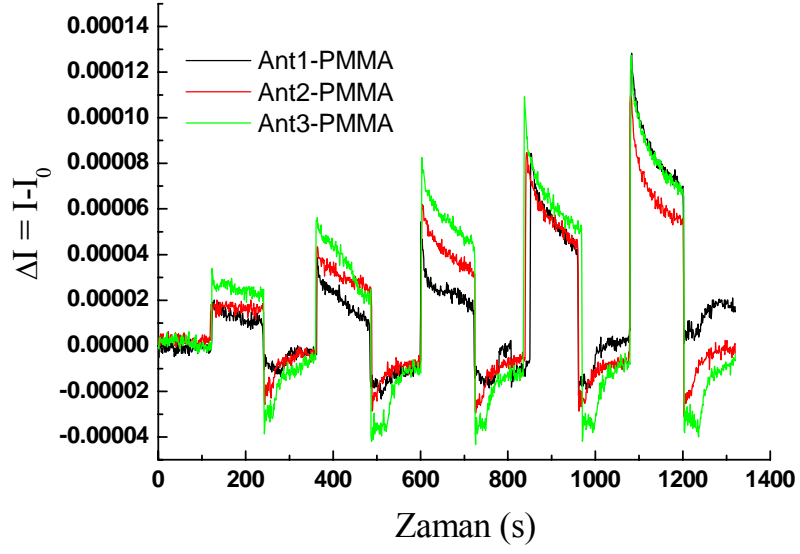
Şekil 5.32, 5.33 ve 5.34’de sırasıyla kloroform, benzen ve n-hekzan gazlarının Ant1-PMMA – Ant3-PMMA ince filmlerin gaz etkileşmesi sonucu elde edilen kinetik çalışmalar verilmiştir. Kloroform, benzen ve n-hekzan gazları sırasıyla 43897-219486, 19599-97994 ve 32127-160635 ppm aralıklarında değişen konsantrasyonlarda ince film ile etkileşmeye bırakılmışlardır. Ant3-PMMA filminin incelenen tüm gazların farklı derişimleri ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kalibrasyon eğrileri Şekil 5.35’de verilmektedir. Diğer filmlerin etkileşmeleri sonucu benzer kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Tüm kalibrasyon eğrilerinin incelenmesi sonucu elde edilen parametreler Çizelge 5.10’da verilmektedir.



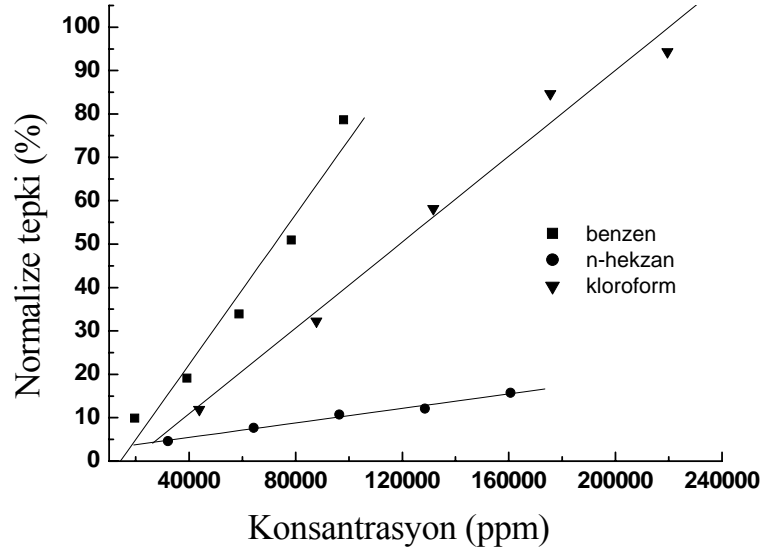
Şekil 5.32: Ant1-PMMA – Ant3-PMMA ince filmleri ile kloroform gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar



Şekil 5.33: Ant1-PMMA – Ant3-PMMA ince filmleri ile benzen gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar



Şekil 5.34: Ant1-PMMA – Ant3-PMMA ince filmleri ile n-hekzan gazı kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar



Şekil 5.35: Ant3-PMMA ince filminin incelenen tüm gazlara ait kinetik çalışmalar kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrileri

Çizelge 5.10: Ant1-PMMA – Ant3-PMMA ince filmlerinin kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen duyarlılık değerleri

Filmler	İncelenen gazın duyarlılığı (%)/ppm x 10 <sup>-4</sup>		
	Kloroform	Benzen	n-Hekzan
Ant1-PMMA	2.39	3.62	1.6
Ant2-PMMA	2.39	3.12	1.26
Ant3-PMMA	4.95	8.64	0.84

Hesaplanan duyarlılık değerleri partiyon katsayıları ile bir uyum içindedir. En yüksek duyarlılık benzen için elde edilirken en düşük duyarlılık n-hekzan gazı için bulunmuştur. Bu durum incelenen gazların çözünürlük parametrelerine göre incelendiğinde yüksek duyarlılık gösteren benzen ve kloroform moleküllerinin çözünürlük parametrelerinin (18.7 MPa<sup>1/2</sup>) ve PMMA maddesinin çözünürlük parametrelerinin (18.6 MPa<sup>1/2</sup>) birbirlerine çok yakın olmasının etkili olduğu belirlenmiştir [115]. Bunun yanısıra düşük duyarlılık gösteren n-hekzan molekülünün çözünürlük parametresi (28.7 MPa<sup>1/2</sup>) PMMA maddesinin çözünürlük parametresinden çok uzaktır. Gaz etkileşme özelliklerinde etkili olan diğer bir parametre olan molar hacme baktığımızda yukarıdaki açıklamaya ek olarak kloroform ve benzen gazlarının molar hacimlerinin n-hekzan gazının molar hacimlerine göre daha küçük olmasının da gaz etkileşme özelliklerinde etkili olabileceği söylenebilir [107].

## 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada kendiliğinden yığılma ve dönel kaplama ince film üretim yöntemleri kullanılarak üretilen polimer ince filmlerin yapısal ve gaz etkileşme özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şunlardır:

Her iki ince film üretim yöntemi ile üretilen ince filmlerin de UV-Görünür Bölge Spektroskopisi incelemesi sonucu alıtış üzerine üretiminin gerçekleştirilebildiği anlaşılmış ve elde edilen sonuçların daha önce PMMA maddeleri için elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Kendiliğinden yığılma ince film üretim yöntemi kullanılarak üretilen ince filmler için üretim sırasında her tabakanın kalitesinin birbirine benzer olduğu sonucuna varılmış; dönel kaplama ince film üretim yöntemi ile üretilen ince filmlerin UV-Görünür Bölge spektroskopisi sonuçları ise ince filmlerin üretimi esnasında uygulanan dönme hızının film kalınlığına etki ettiği belirlenmiştir.

Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılarak elde edilen ince filmlere ait yüzey görüntüleri de PMMA polimerinin alıtış üzerine transferinin gerçekleştiği sonucuna ulaşılmış ve AKM görüntülerinde yüzey üzerine rastgele dağılmış şekilde bulunan kümelenmiş polimer grupları tespit edilmiştir ve fiziksel özellikleri belirlenmiştir.

Dönel kaplama ince film üretim yöntemi kullanılarak üretilen ince filmlerin spektroskopik elipsometri ve yüzey plazmon rezonansı yöntemleri kullanılarak hesaplanan kalınlık değerlerinin birbirleriyle uyumlu oldukları belirlenmiştir.

Kendiliğinde yığılma ince film üretim yöntemi kullanılarak üretilen ince filmlerin benzen, toluen ve izopropil alkol gazlarına göre kloroform gazına karşı daha duyarlı olduğu ve elde edilen tepkinin geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir olduğu belirlenmiştir.

PMMA polimer ince filmlerinin benzen, toluen n-hekzan ve ksilen gazları içinde en yüksek dipol momentine sahip olan ksilen ve toluen gazlarına karşı yüksek duyarlılık gösterdiği belirlenmiştir.

Kloroform, DCM ve TCE gazlarının ince film ile etkileşme özellikleri gaz moleküllerinin çözünürlük parametreleri, molar hacimleri gibi değişkenler cinsinden tartışıldığında kloroform ve TCE moleküllerinin çözünürlük parametrelerinin PMMA molekülünününe çok yakın olması nedeniyle daha yüksek hassasiyete sahip olduğu yargısına varılmıştır.

En yüksek molekül ağırlığına sahip olan P5 maddesi kullanılarak farklı kalınlıklarda üretilen ince filmlerin gaz etkileşme özelliklerinin ince filmlerin kalınlıklarına bağlı olduğu anlaşılmıştır. Daha kalın olan filmlerin gazlar ile etkileşmesi daha yüksek duyarlılığa neden olmaktadır.

Son iki paragrafta tanımlanan bulgular gaz etkileşme mekanizmasının iki aşamalı olduğu düşüncesini doğurmuştur. Birinci aşamada gaz moleküllerinin ince film ile adsorpsiyonu sonucu ince film üzerinde ince bir ıslak tabaka oluşturması ve ikinci aşamada gaz moleküllerinin PMMA molekülleri içerisine nüfuz etmesi ve kalınlıkta bir değişim yaratması olayının gerçekleştiği düşünülmektedir.

Butanol, propanol ve etanol alkol buharları kullanılarak üretilen ince filmlerin gaz etkileşme özellikleri partiyon katsayıları cinsinden incelendiğinde gaz moleküllerinin molar hacimlerine bağlı olarak gaz etkileşme mekanizması incelenebilmektedir. Ancak duyarlılık için elde edilen sonuçların partiyon katsayısı için elde edilen sonuçlar ile uyum içinde olmadığı belirlenmiştir.

PMMA ince filmler için, ince filmlerin gaz molekülleri ile etkileşmesinin PMMA moleküllerinin molekül ağırlıklarına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Daha yüksek molekül ağırlığına sahip olan P4 ve P5 polimerleri ile üretilen ince filmlerin diğerlerine oranla daha düşük duyarlılık değerleri verdiği görülmüştür.



Antrasen etiketlenmiş PMMA maddeleri kullanılarak üretilen ince filmlerin benzen, n-hekzan ve kloroform gazları içinde en iyi duyarlılık, PMMA polimeri ve benzen molekülüne ait çözünürlük parametrelerinin iyi örtüşmeleri nedeniyle benzen gazına karşı elde edilmiştir. Bu incelemede n-hekzan gazına karşı elde edilen düşük duyarlılık n-hekzan gazının büyük molar hacmine ve dolayısıyla iç tabakalara nüfuz edebilme özelliğinin kısıtlanmasına bağlanmıştır.

Antrasen etiketlenmiş PMMA maddeleri kullanılarak üretilen ince filmlerin gaz etkileşme özelliklerinin maddelerin molekül ağırlığına bağlı olmadığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak incelenen gaz derişimleri aralığında PMMA polimer ince filmlerinin optik ve gravimetrik gaz algılayıcı özellikleri incelenmiş ve gerek duyarlılık gerek tekrarlanabilirlik gerekse geri dönüşümlülük özelliklerinin uygunluğu nedeniyle gaz algılayıcı olarak kullanılabilir oldukları belirlenmiştir.

## 7. KAYNAKLAR

- [1] [http://www.cevreorman.gov.tr/hava\\_01.htm](http://www.cevreorman.gov.tr/hava_01.htm)
- [2] Gündüz T., Çevre Sorunları, Bilge yayıncılık, Ankara, (1994)
- [3] Güney E., Genel Çevre Kirlenmesi, Çantay Kitabevi, İstanbul (2002).
- [4] Boubel R.W., Fox D.L., Turner D.B., Stern A.C., Fundamentals of Air Pollution, Academic Press, California, (1994).
- [5] Manahan S.E., Fundamentals of Environmental Chemistry, Lewis Publishers, Mishigan, (1993).
- [6] Bozyiğit R., Karaaslan T., Çevre Bilgisi, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, (1998).
- [7] Tırıs M., Kalafatoğlu E., Okutan H., Hava Kirliliği Kaynakları ve Kontrolü, Marmara Araştırma Merkezi Matbaası, Kocaeli, (1993).
- [8] <http://en.wikipedia.org/>
- [9] Vershueren K., Handbook of Environmental data on Organic Chemicals, Van Nostrand Reinhold, New York, (1983).
- [10] Luxon S.G., ed., Hazards in the chemical laboratory, Fifth Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1992).
- [11] <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>
- [12] El-Sherif M., Bansal L., Yuan J., “Fiber Optic Sensors for Detection of Toxic and Biological Threats”, *Sensors*, 7 (2007) 3100.
- [13] Jorge P., Martins M.A., Trindade T., Santos J.L., Farahi F., “Optical Fiber Sensing Using Quantum Dots”, *Sensors*, 7 (2007) 3489.
- [14] Fraden J., Handbook of Modern Sensors: Physics, Design and Applications, Third Edition, Springer-Verlag, New York, (2003).

- [15] Korotcenkov G., “Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?”, *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, 139, (2007) 1.
- [16] Trinchi A., Galatsis K., Wlodarski W., Li Y.X., “A Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO/SiC Schottky Diode-Based Hydrocarbon Gas Sensor”, *IEEE Sens. J.*, 3, (2003) 548.
- [17] Bai H., Shi G., “Gas Sensors Based on Conducting Polymers”, *Sensors*, 7, (2007) 267.
- [18] Casey V., Cleary J., D’Arcy G., McMonagle J. B., “Calorimetric combustible gas sensor based on a planar thermopile array: fabrication, characterisation, and gas response”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 96, (2003) 114.
- [19] Rahman A., Kumar P., Park D., Shim Y., “Electrochemical Sensors Based on Organic Conjugated Polymers”, *Sensors*, 8, (2008) 118.
- [20] N. Yamazoe, “Toward innovations of gas sensor technology”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 108, (2005) 2.
- [21] Guillaud G., Simon J., Germain J.P., “Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors”, *Coordin. Chem. Rev.*, 178–180, (1998) 1433.
- [22] Valli L., “Phthalocyanine-based Langmuir–Blodgett films as chemical sensors”, *Adv. Colloid Interfac.*, 116, (2005) 13-44.
- [23] Xiang H., Tanaka K., Kajiyama T., “Gas-sensing properties of dilithium octacyanophthalocyanine Langmuir-Blodgett films”, *Langmuir*, 18, (2002) 9102.
- [24] Newton M.I., Starke T.K.H., Willis M.R., McHale G., “NO<sub>2</sub> detection at room temperature with copper phthalocyanine thin film devices”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 67, (2000) 307.
- [25] George C.D., Richardson T., Hofton M.E., Vale C.M., Neves M.G.M, Cavaleiro J.A.S., “Chlorine gas sensing using thin films of *meso*-tetra(*p*-stearamidophenyl)porphyrin”, *Mat. Sci. Eng. C-Bio.*, 8–9, (1999) 559.
- [26] Manno D., Micocci G., Serra A., Tepore A., Valli L., Arnold D.P., “Gas sensing properties of *meso*,*meso*'-buta-1,3-diyne-bridged Cu(II) octaethylporphyrin dimer Langmuir-Blodgett films”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 57, (1999) 179.
- [27] Pedrosa J.M., Dooling C.M., Richardson T.H., Hyde R.K., Hunter C.A., Martin M.T., Camacho L., “Influence of Molecular Organization of Asymmetrically Substituted Porphyrins on Their Response to NO<sub>2</sub> Gas”, *Langmuir*, 18, (2002) 7594.

- [28] Tepore A., Serra A., Arnold D.P., Manno D., Micocci G., Genga A., Valli L., “Study of Gas Sensing Performances of Langmuir-Blodgett Films Containinig an Alkyne-Linked Conjugated-Porphyrin Dimer”, *Langmuir*, 17, (2001) 8139.
- [29] Richardson T.H., Dooling C.M., Jones L.T., Brook R.A., “Development and optimization of porphyrin gas sensing LB films”, *Adv. Colloid Interfac.*, 116, (2005) 81.
- [30] Pignataro B., Conoci S., Valli L., Rella R., Marletta G., “Structural study of meso-octaethylcalix[4]pyrrole Langmuir–Blodgett films used as gas sensors”, *Mat. Sci. Eng. C-Bio.*, 19, (2002) 27.
- [31] Koshets I.A., Kazantseva Z.I., Shirshov Yu.M., Cherenok S.A., Kalchenko V.I., “Calixarene films as sensitive coatings for QCM-based gas sensors”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 106, (2005) 177.
- [32] Holloway A.F., Nabok A., Thompson M., Ray A.K., Wilkop T., “Impedance analysis of the thickness shear mode resonator for organic vapour sensing”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 99, (2004) 355.
- [33] Nabok A.V., Hassan A.K., Ray A.K., Omar O., Kalchenko V.I., “Study of adsorption of some organic molecules in calix[4]resorcinolarene LB films by surface plasmon resonance”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 45, (1997) 115.
- [34] Yadong J., Tao W., Zhiming W., Dan L., Xiangdong C., Dan X., “Study on the NH<sub>3</sub>-gas sensitive properties and sensitive mechanism of polypyrrole”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 66, (2000) 280.
- [35] Gangopadhyay R., De A., “Conducting polymer composites: novel materials for gas sensing”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 77 (2001) 326.
- [36] Torsi L., Tanese M.C., Cioffi N., Gallazzi M.C., Sabbatini L., Zambonin P.G., Raos G., Meille S.V., Giangregorio M.M., “Side-Chain Role in Chemically Sensing Conducting Polymer Field-Effect Transistors”, *J. Phys. Chem. B*, 107, (2003) 7589.
- [37] Adhikari A., Majumdar S., “Polymers in sensor applications”, *Prog. Polym. Sci.*, 29, (2004) 699.
- [38] Rella R., Siciliano P., Quaranta F., Primo T., Valli L., Schenetti L., “Poly[3-(butylthio)thiophene] Langmuir–Blodgett films as selective solid state chemiresistors for nitrogen dioxide”, *Colloid. Surface. A.*, 198–200, (2002) 829.
- [39] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, *Anal. Chim. Acta*, 475, (2003) 1.

- [40] Patra D., Mishra A.K., “Fluorescence quenching of benzol[K]fluoranthene in poly (vinyl alcohol) film: a possible optical sensor for nitro aromatic compounds”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 80, (2001) 278.
- [41] Somani P.R., Viswanath A.K., Ajyer R.C., Radhakrishnan S., “Charge transfer complex forming dyes incorporated in solid polymer electrolyte for optical humidity sensing”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 80, (2001) 141.
- [42] Jin Z., Su Y., Duan Y., “An improved optical pH sensor based on polyaniline”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 71, (2000) 118.
- [43] Athawale A.A., Kulkarni M.V., “Polyaniline and its substituted derivatives as sensor for aliphatic alcohols”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 67, (2000) 173.
- [44] Xie D., Jiang Y., Pan W., Li D., Wu Z., Li Y., “Fabrication and characterisation of polyaniline based gas sensor by ultra thin film technology”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 69, (2000) 199.
- [45] Polikar R., Shinar R., Udpa L., Portar M.D., “Artificial intelligence methods for selection of an optimised sensor array for identification of volatile organic compounds”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 80, (2001) 243.
- [46] Kim K.C., Cho S.M., Choi H.G., “Detection of ethanol gas concentration by fuel cell sensors fabricated using a solid polymer electrolyte”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 67, (2000) 194.
- [47] Holt D.B., Gauger P.R., Kusterbeck A.W., Ligler F.S., “Fabrication of a capillary immunosensor in polymethyl methacrylate”, *Biosens. Bioelectron.*, 17, (2002) 95.
- [48] Matsuguchi M., Uno T., “Molecular imprinting strategy for solvent molecules and its application for QCM-based VOC vapor sensing”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 113, (2006) 94.
- [49] Quercia L., Loffredo F., Alfano B., La Ferrara V., Di Francia G., “Fabrication and characterization of carbon nanoparticles for polymer based vapor sensors”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 100, (2004) 22.
- [50] Mirmohseni A., Oladegaragoze A., “Application of the quartz crystal microbalance for determination of phenol in solution”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 98, (2004) 28.

- [51] Capan R., Ray A.K., Tanrisever T., Hassan A.K., “Spun thin films of poly(methyl methacrylate) polymer for benzene sensing”, *Smart Mater. Struct.*, 14, (2005) N11–N15.
- [52] Evyapan M., Organik gaz sensör maddelerinin Langmuir-Blodgett ince film tekniği ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, (2005).
- [53] Şeker Ş., Piezoelektrik kuartz kristal mikrobalsans sistemine dayalı glikonik asit biyosensörünün geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü, (2005).
- [54] Arnau A., Jimenez Y., Sogorb T., “An Extended Butterworth-Van Dyke Model for Quartz Crystal Microbalance Applications in Viscoelastic Fluid Media”, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency control*, 48-5, (2001) 1367.
- [55] Arnau A., “A Review of Interface Electronic Systems for AT-cut Quartz Crystal Microbalance Applications in Liquids”, *Sensors*, 8, (2008) 370.
- [56] Taşaltın C., Quartz Kristal Mikrobalsans (QCM) ve İnterdigital transduser (IDT)’lerde ara yüzey film preparasyon parametrelerinin gaz algılama özelliklerine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, (2000).
- [57] Wu D.H., Tsai Y.J., Yen Y.T., “Robust design of quartz crystal microbalance using finite element and Taguchi method”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 92, (2003) 337.
- [58] King W.H., “Analytical Uses of the Piezoelectric Crystal”, *Anal. Chem.*, 36, (1964) 1735.
- [59] G. Sauerbrey, “Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung”, *Z. Phys.* 155, (1959) 206.
- [60] Mirmohseni A., Rostamizadeh K., “Quartz Crystal Nanobalance in Conjunction with Principal Component Analysis for Identification of Volatile Organic Compounds”, *Sensors*, 6, (2006) 324.
- [61] Çapan R., Aydın A., Gökden S., Okur S., Tübitak Proje Sonuç Raporu, No TBAG-1940(100T047), (2003)
- [62] Sun L.X., Okada T., “Studies on interactions between Nafion and organic vapours by quartz crystal microbalance”, *J. Membrane Sci.*, 183, (2001) 213.

- [63] Si P., Mortensen J., Komolov K., Denborg J., Moller P.J., "Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for detection of volatile organic compounds in gas mixtures", *Anal. Chim. Acta*, 597, (2007) 223.
- [64] Yang Y., Jiang Y., Xu J., Yu J., "Conducting polymeric nanoparticles synthesized in reverse micelles and their gas sensitivity based on quartz crystal microbalance", *Polymer*, 48, (2007) 4459.
- [65] Kreutz C., Lörger J., Graewe B., Bargon J., Yoshida M., Fresco Z.M., Fréchet J.M.J., "High Frequency Quartz Micro Balances: A Promising Path to Enhanced Sensitivity of Gravimetric Sensors", *Sensors*, 6 (2006) 335.
- [66] Swalen J.D., Sprokel G.J., *The Physics and chemistry of liquid crystal devices*, Plenum Publishing Corp., New York (1980).
- [67] Kretschmann E., Raether H., "Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light", *Z. Naturforsch.* 23A, (1968) 2135.
- [68] Otto A., "Excitation of surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection", *Z. Physik* 216, (1968) 398.
- [69] Gupta G., Kondoh J., "Tuning an sensitivity enhancement of surface plasmon resonance sensor", *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 92, (2006) 337
- [70] Matsubara K., Kawata S., Minami S., "Optical chemical sensor based on surface plasmon measurement", *Appl. Opt.* 27, (1988) 1160.
- [71] Zhang M., Uttamchandani D., "Optical chemical sensing employing surface plasmon resonance", *Electron. Lett.* 23, (1988) 1469.
- [72] Vukusic P.S., Bryan-Brown G.P., Sambles J.R., "Surface plasmon resonance on grating as novel means for gas sensing", *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 8, (1992) 155.
- [73] Ince R., Narayanaswamy R., "Analysis of the performance of interferometry, surface plasmon resonance and luminescence as biosensors and chemosensors", *Anal. Chim. Acta*, 569, (2006) 1.
- [74] Homola J., Yee S.S., Gauglitz G., "Surface plasmon resonance sensors: review", *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 54, (1999) 3.
- [75] Hassan A.K., Goy C., Nabok A.V., "Interaction of volatile organic vapours with azo-calix[4]-resorcinarene and poly(9-vinylcarbazole) thin films using SPR measurements", *Thin Solid Films*, basimda

- [76] Neff H., Zong W., Lima A.M.N., Borre M., Holzhüter G., “Optical properties and instrumental performance of thin gold films near the surface plasmon resonance”, *Thin Solid Films*, 496, (2006) 688.
- [77] Çubukçu H.E., Atomik Kuvvet Mikroskobu tasarımı, imalatı ve biyosensör olarak modifikasyonu, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, (2005)
- [78] Seraphin B.O. ed., Chapter 15, Optical Properties of solids: new Developments, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1976).
- [79] Tanrısever T., Okay O., Sönmezoğlu İ.Ç., “Kinetics of Emulsifier-Free Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate”, *J. Appl. Poly. Sci.*, 61, (1996) 485.
- [80] Erdoğan M., Hizal G., Tunca Ü., Hayrabetyan D., Pekcan Ö., “Molecular weight effect on swelling of polymer gels in homopolymer solutions: a fluorescence study”, *Polymer*, 43, (2002) 1925.
- [81] Acharya S., Bhattacharjee D., Talapatra G.B., “Spectroscopic characteristics of 9-cyanoanthracene mixed with polymethyl methacrylate and stearic acid in Langmuir–Blodgett films”, *Chem. Phys. Lett.*, 352, (2002) 429.
- [82] Aouachria K., Belhaneche-Bensemra N., “Thermo-oxidative dehydrochlorination of rigid and plasticised poly(vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate) blends”, *Polym. Degrad. Stabil.*, 91, (2006) 504.
- [83] Yu J.M., Tao X.M., Tam H.Y., “Fabrication of UV sensitive single-mode polymeric optical fiber”, *Opt. Mater.*, 28, (2006) 181.
- [84] Acharya S., Bhattacharjee D., Sarkar J., Talapatra G.B., “Spectroscopic study of non-amphiphilic 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole aggregates at air–water interface and in Langmuir–Blodgett films” , *Chem. Phys. Lett.*, 393, (2004) 1.
- [85] Evyapan M., Çapan R., Namlı H., Turhan O., “Fabrication of a novel 1,3-bis(*p*-hydrazonobenzoicacid) indane Langmuir–Blodgett film and organic vapor sensing properties”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 128, (2008) 622.
- [86] Newby B.Z., Wakabayashi K., Composto R.J., “Confinement induced stabilization in polymer blend thin films” , *Polymer*, 42, (2001) 9155.



- [87] Park I., Park S., Park H.W., Chang T., Yang H., Chang Y.R., “Unexpected Hexagonally Perforated Layer Morphology of PS-*b*-PMMA Block Copolymer in Supported Thin Film”, *Macromolecules*, 39(1), (2006) 315.
- [88] Açıkbaz Y., Evyapan M., Ceyhan T., Çapan R., Bekaroğlu Ö., “Characterisation of Langmuir–Blodgett films of new multinuclear copper and zinc phthalocyanines and their sensing properties to volatile organic vapours”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 123, (2007) 1017.
- [89] Çapan R., Açıkbaz Y., Evyapan M., “A study of Langmuir–Blodgett thin film for organic vapor detection”, *Mater. Lett.*, 61, (2007) 417.
- [90] Torbiero B., Pourciel-Gouzy M.L., Humenyuk I., Doucet J.B., Martinez A., Temple-Boyer P., “Mass patterning of polysiloxane layers using spin coating and photolithography techniques”, *Microelectron. J.*, 37, (2006) 133.
- [91] Walsh C.B., Franses E.I., “Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions”, *Thin Solid Films*, 429, (2003) 71.
- [92] Walsh C.B., Franses E.I., “Thickness and quality of spin-coated polymer films by two-angle ellipsometry”, *Thin Solid Films*, 347, (1999) 167.
- [93] Çapan İ., Tarimci Ç., Tanrisever T., “Self Assembled Thin Films of Poly(Methyl Methacrylate) for Gas Sensing”, *Sensor Lett.*, 5, (2007) 533.
- [94] Giannetto M., Mastria V., Mori G., Arduini A., Secchi A., “New selective gas sensor based on piezoelectric quartz crystal modified by electropolymerization of a molecular receptor functionalised with 2,2'-bithiophene”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 115, (2006) 62.
- [95] Nanto H., Dougami N., Mukai T., Habara M., Kusano E., Kinbara A., Ogawa T., Oyabu T., “A smart gas sensor using polymer-film-coated quartz resonator microbalance”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 66, (2000) 16.
- [96] Barko G., Hlavay J., “Application of principal component analysis for the characterisation of a piezoelectric sensors array”, *Anal. Chim. Acta*, 367, (1998) 135.
- [97] Zimmermann C., Mazein P., Rebière D., Déjous C., Pistré J., Planade R., “Detection of GB and DMMP Vapors by Love Wave Acoustic Sensors Using Strong Acidic Fluoride Polymers”, *IEEE Sens. J.*, 4, (2004) 479.
- [98] Then D., Vidic A., Ziegler Ch., “A highly sensitive self-oscillating cantilever array for the quantitative and qualitative analysis of organic vapor mixtures”, *Sensor. Actuat. B: Chem.* 117, (2006) 1.

[99] Li B., Santhanam S., Schultz L., Jeffries-EL M., Iovu M.C., G. Sauve, Cooper J., Zhang R., Revelli J.C., Kusne A.G., Snyder J.L., Kowalewski T., Weiss L.E., McCullough R.D., Fedder G.K., Lambeth D.N., "Inkjet printed chemical sensor array based on polythiophene conductive polymers" , *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 123, (2007) 651.

[100] Urashi T., Arakawa T., "Detection of lower hydrocarbons by means of surface plasmon resonance" *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 76, (2001) 32.

[101] Holloway A.F., Nabok A., Thompson M., Ray A.K., Crowther D., Siddiqi J., "New method of Vapour discrimination Using the thickness shear mode (TSM) Resonator" *Sensors*, 3, (2003) 187.

[102] Penza M., Cassano G., Aversa P., Cusano A., Consales M., Giordano M., Nicolais L., "Acoustic and Optical VOCs Sensors Incorporating Carbon Nanotubes" *IEEE Sens. J.*, 6, (2006) 867.

[103] Wilde J.N., Nagel J., Petty M.C., "Optical sensing of aromatic hydrocarbons using Langmuir-Blodgett films of a base co-ordination polymer" *Thin Solid Films*, 327-329, (1998) 726.

[104] Casalini R., Wilde J.N., Nagel J., Oertel U., Petty M.C., "Organic vapour sensing using thin films of a co-ordination polymer: comparison of electrical and optical techniques" *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 57, (1999) 28.

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

[106] Vassiltsova O.V., Zhao Z., Petrukhina M.A., Carpenter M.A., "Surface-functionalized CdSe quantum dots for the detection of hydrocarbons" *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 123, (2007) 522.

[107] Zeng W., Zhang M.Q., Rong M.Z., Zheng Q., "Conductive polymer composites as gas sensors with size-related molecular discrimination capability" *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 124, (2007) 118.

[108] McCorkle D.L., Warmack R.J., Patel S.V., Mlsna T., Hunter S.R., Ferrell T.L., "Ethanol vapor detection in aqueous environments using micro-capacitors and dielectric polymers" *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 107, (2005) 892.

- [109] Seyama M., Iwasaki Y., Tate A., Sugimoto I., “Room-Temperature Ionic-Liquid-Incorporated Plasma-Deposited Thin Films for Discriminative Alcohol-Vapor Sensing”, *Chem. Mater.* 18, (2006) 2656.
- [110] Huang J.J., Hwang W.S., Weng Y.C., Chou T.C., “Determination of Ethanol Using a Ni-Pt Alloy Amperometric Sensor”, *Thin Solid Films*, basımda.
- [111] Carturan S., Quaranta A., Negro E., Tonezzer M., Bonafini M., Maggioni G., Della Mea G., “Optical response of 6FDA–DAD fluorinated polyimide to water and alcohols”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 118, (2006) 393.
- [112] Vrkoslav V., Jelınek I., Broncova G., Kral V., Dian J., “Polypyrrole-functionalized porous silicon for gas sensing applications”, *Mat. Sci. Eng. C-Bio.*, 26, (2006) 1072.
- [113] Nam H. J., Sasaki T., Koshizaki N., “Thickness and Morphology Effects on Optical Gas-Sensing Response Using Nanostructured Cobalt Oxide Films Prepared by Pulsed Laser Ablation” *J. Phys. Chem. C*, 111, (2007) 9105.
- [114] Lee Y.L., C.Y. Sheu, R.H. Hsiao, “Gas sensing characteristics of copper phthalocyanine films: effects of film thickness and sensing temperature”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 99, (2004) 281.
- [115] Sih B.C., Wolf M.O., Jarvis D., Young J.F., “ Surface Plasmon sensing of alcohol with electrodeposited polythiophene and gold nanoparticle oligothiophene films” *J. Appl. Phys.*, 98, (2005) 114314.
- [116] Liu J., Liu T., Kumar S., “Effect of solvent solubility parameter on SWNT dispersion in PMMA” *Polymer*, 46, (2005) 3419.
- [117] Jaczewska J., Raptis I., Budkowski A., Goustouridis D., Raczowska J., Sanopoulou M., Pamula E., Bernasik A., Rysz J., “Swelling of poly(3-alkylthiophene) films exposed to solvent vapors and humidity: Evaluation of solubility parameters” *Synthetic Met.*, 157, (2007) 726.
- [118] Lang Y. H., Cao Z. M., Jiang X., “Prediction of solvents extraction—the organochlorine pesticides in soil using solubility parameter” *Talanta*, 66, (2005) 249.
- [119] Song S., Khang D.Y., Kim M.J., Park J.E., Lee H.H., “Asymmetric porous thin film preparation by controlled solvent absorption using PDMS”, *J. Membrane Sci.*, 305, (2007) 5.
- [120] Yamamoto M., “Surface plasmon resonance (SPR) theory: tutorial”, *Rev. Polarogr.*, 48, (2002) 209.

## EKLER

### EK A: FRESNEL YANSIMA VE GEÇİRME KATSAYILARI

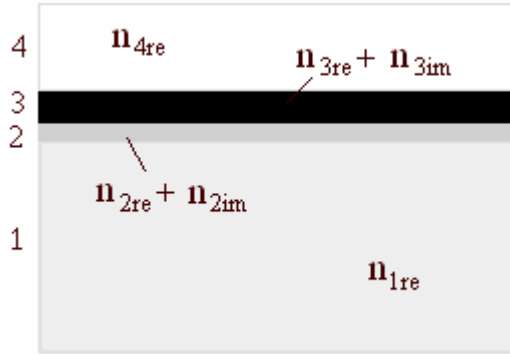
Fresnel denklemleri optik uyarılmaları ve altın-dielektrik arayüzündeki yüzey plazmon rezonansının karakteristiklerini incelemeye; üst üste yığılmış birkaç ortamda ilerleyen bir optik dalganın yansımaya ve geçirme katsayılarının hesaplanmasında kullanılmaktadır. Şekil A.1'de verilen 4 tabakalı sistem için model şu şekilde geliştirilmektedir:

**Ortam 1:** Optik olarak geçirgen olan  $n_{1re}$  kırılma indisine sahip sonsuz olarak kabul edilebilen  $d_1$  kalınlıklı ortam

**Ortam 2:**  $n_{2re} + in_{2im}$  formunda verilen kompleks kırılma indisine sahip ve  $d_2$  kalınlıklı ince metal tabaka (altın)

**Ortam 3:**  $n_{3re} + in_{3im}$  kompleks kırılma indisine sahip  $d_3$  kalınlıklı ince film tabakası

**Ortam 4:** İnce film tabakasını çevreleyen genellikle hava veya sudan oluşan  $n_{4re}$  kırılma indisli ve  $d_4$  kalınlığı sonsuz kabul edilen ortamdır.



Şekil A.1: Modelde kullanılan 4 tabakalı sistem

Bu modelde gaz ile etkileşen 3. ortamın (ince film tabakası) kırılma indisi ve kalınlığı belirlenmek istenmektedir. Diğer ortamlara ait parametreler bilinen parametrelerdir. Kullanımda kolaylık oluşturması için bir  $j$  ortamından  $j+1$  ortamına geçen dalga için transfer matrisi

$$M_j \begin{bmatrix} \cos \beta_j & -i \sin \beta_j / q_j \\ -iq_j \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{bmatrix} \quad (\text{A.1-a})$$

$$M_{\text{toplam}} = M_2 M_3 \dots M_{m-1} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{21} \\ m_{12} & m_{22} \end{bmatrix} \quad (\text{A.1-b})$$

ile verilmektedir. Burada  $q_j$  ve  $\beta_j$  katsayıları Denklem A2-a ve A2-b ile belirlidir.

$$q_j = \sqrt{n_j^2 - (n_1 \sin \theta_1)^2} / n_j \quad (\text{A.2-a})$$

$$\beta_j = \frac{2\pi}{\lambda} d_j \sqrt{n_j^2 - (n_1 \sin \theta_1)^2} \quad (\text{A.2-b})$$

Bu denklemlerde  $n_j = n_{jre} + in_{jim}$  j ortamının kompleks kırılma indisi,  $\theta_j$  ise j ortamında yayılan optik dalga'nın gelme açısı ve  $\lambda$  ışığın boşluktaki dalgaboyudur. Toplam geçirme ve yansıtma katsayıları sırasıyla r ve t ise

$$r = \frac{(m_{11} + m_{12}q_m)q_1 - (m_{21} + m_{22})q_m}{(m_{11} + m_{12}q_m)q_1 + (m_{21} + m_{22})q_m} \quad (\text{A.3-a})$$

$$t = \frac{2q_1}{(m_{11} + m_{12}q_m)q_1 + (m_{21} + m_{22})q_m} \quad (\text{A.3-b})$$

ile verilirler ve Fresnel denklemlerinin matris temsili olarak isimlendirilirler. A.1, A.2 ve A.3 ile verilen eşitlikler yansıma ( $|r|^2$ ),  $\theta_1$  gelme açısı ve metal filmin kalınlığı gibi yüzey plazmon rezonansının özelliklerinin tespitinde kullanılmaktadırlar. Bu amaç için kullanılan bilgisayar programının yazılımı kaynaklardan elde edilebilir [120].

## EK B: PARTİSYON KATSAYISININ TANIMI VE ÇIKARILIŞI

Partisyon katsayısı Eşitlik B.1-a'da da verildiği gibi bir gazın (çözücünün) polimer matrisi içindeki derişiminin gaz fazındaki derişimine oranı olarak tanımlanmaktadır.

$$f_{p/g} = \frac{C_p}{C_g} \quad (\text{B.1-a})$$

$$f_{p/g} = \frac{n_{\text{gaz}}^{(p)} / V_p}{n_{\text{gaz}}^{(g)} / V_g} \quad (\text{B.1-b})$$

Eşitlik B.1-b bu eşitliği gazın polimer ve gaz fazındaki mol sayısı, (sırasıyla  $n_{\text{gaz}}^{(p)}$  ve  $n_{\text{gaz}}^{(g)}$ ) polimer filmin hacmi ( $V_p$ ) ve gaz hücresinin hacmi ( $V_g$ ) cinsinden ifade etmektedir. Hacim oranı "volume fraction",  $v$ , bir gaz molekülünün hacmi

bilindiğinde elde edilebilir. Eşitlik B.2’de h cim oranı  $N_A$  Avogadro sayısı,  $V_{gaz}$  bir tane gaz molekülünün hacmi ( $V_{gaz}$ ) cinsinden verilmiştir.

$$v = \frac{V_{gaz}^{(p)}}{V_p} = \frac{n_{gaz}^{(p)}}{V_p} N_A V_{gaz} \quad (B.2)$$

Eşitlik B.2, Eşitlik B.1-b ve ideal gaz denklemi ile birlikte değerlendirilirse Eşitlik B.3 elde edilir;

$$v = \frac{V_{gaz}^{(p)}}{V_p} = f_{p/g} \frac{n_{gaz}^{(p)}}{V_g} N_A V_{gaz} = f_{p/g} \frac{cP}{RT} N_A V_{gaz} \quad (B.3)$$

Partisyon katsayısı Eşitlik B.4’de ifade edildiği gibi hacim oranı ( $v$ ), kullanılan gazın yoğunluğu ( $\rho$ ), konsantrasyonu ( $C$ ), basıncı ( $P$ ), molar kütlesi ( $M$ ), ortamın sıcaklığı ( $T$ ) ve gaz sabiti ( $R$ ) cinsinden elde edilmektedir.

$$f_{p/g} = \frac{v\rho RT}{CPM} \quad (B.4)$$

### EK C: SAUERBREY DENKLEMİNİN ÇIKARILIŞI

AT-kesim bir kuartzda hareket eden akustik dalgalar kristal yüzeyine dik doğrultuda hareket eden enine dalgalardır ve bu dalgalar

$$U_x(y, t) = Ae^{i(ky-wt)} + Be^{-i(ky+wt)} \quad (C.1)$$

dalga denklemi ile ifade edilirler. Burada A ve B sabit, k dalga sayısı ve w açısal hızdır. Kuartz kristal titreşici hava ortamında çalışırken kristalin yüzeyleri gerilmeden bağımsız düşünülürse C.1 ifadesi;

$$U_x(y, t) = U_{x0} \text{Cos}(kNy)e^{iwt} \quad (C.2)$$

ile ifade edilir. Burada  $U_{x0}$  yüzeydeki parçacık yerdeğiştirme genliğidir ve N (1,3,5,...) durumları için rezonans elde edilmektedir. N=1 ve N=3 modları kalınlık makaslama modu olarak adlandırılır.

Şekil 2.5’de verilen Butterworth Van-Dyke eşdeğer devresinin admittansı

$$Y(f) = j\omega C_o + \frac{1}{Z_m} \quad (C.3)$$

ile ifade edilir ve empedans  $Z_m = R_q + j\omega L_q + \frac{1}{j\omega C_q}$  ile verilmektedir.

Rezonans frekansı mekanik kolun reaktansının sıfır olduğu andaki frekans değeridir.

$$j\omega L_q + \frac{1}{j\omega C_q} = 0 \text{ ve } \omega = 2\pi f_s \text{ olduğuna göre;}$$

$$j2\pi f_s L_q + \frac{1}{j2\pi f_s C_q} = 0 \quad (C.4)$$

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_q C_q}} \quad (C.5)$$

Eşitliği Denklem 2.5 elde edilir.

Eğer kuartz bir film ile kaplanırsa bu durumda empedans  $Z_m = (R_q + R_f) + j\omega(L_q + L_f) + \frac{1}{j\omega C_q}$  olur. Burada  $R_f$  ve  $L_f$  eklenen kütle nedeniyle ortaya çıkan büyüklüklerdir. Rezonans frekansındaki değişim  $\Delta f$ ,

$$\Delta f = -\frac{L_f L_s}{2(L_q + L_f)} \cong -\frac{L_f f_s}{N\sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (C.6)$$

ile verilir. Bu eşitlik Sauerbrey denkleminin (Denklem 2.6) bir ifadesidir.