

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



**PORFİRİN TABANLI ÜRETİLMİŞ LANGMUIR-BLODGETT
(LB) İNCE FİLMLERDE ORGANİK BUHARLARIN
DİFÜZYON KATSAYILARININ HESAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İSMAİL ALTIPARMAK

BALIKESİR, 2019

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



**PORFİRİN TABANLI ÜRETİLMİŞ LANGMUIR-BLODGETT
(LB) İNCE FİLMLERDE ORGANİK BUHARLARIN
DİFÜZYON KATSAYILARININ HESAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İSMAİL ALTIPARMAK

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Matem ERDOĞAN (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Rifat ÇAPAN

Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ

BALIKESİR, 2019

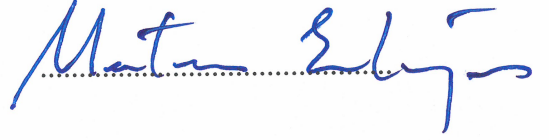
KABUL VE ONAY SAYFASI

İsmail ALTIPARMAK tarafından hazırlanan “**PORFİRİN TABANLI ÜRETİLMİŞ LANGMUIR-BLODGETT (LB) İNCE FİLMERDE ORGANİK BUHARLARIN DİFÜZYON KATSAYILARININ HESAPLANMASI**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 21.06.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

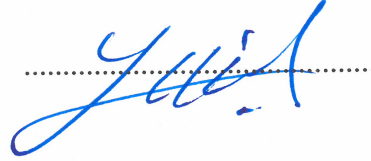
Danışman
Prof. Dr. Matem ERDOĞAN



Üye
Prof. Dr. Rifat ÇAPAN



Üye
Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ



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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

**PORFİRİN TABANLI ÜRETİLMİŞ LANGMUIR-BLODGETT (LB) İNCE FİLMLERDE ORGANİK BUHARLARIN DİFÜZYON KATSAYILARININ HESAPLANMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
İSMAİL ALTIPARMAK
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. MATEM ERDOĞAN)

BALIKESİR, 2019

Bu çalışma kapsamında sensör malzemesi olarak, moleküler yapısı dört adet pirol halka sisteminden oluşan porfirin kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Porfirin moleküllerinden sensör özelliklerini incelemek için, ince filmler çok yaygın olarak kullanılan Langmuir-Blodgett (LB) üretim tekniği ile elde edilmiştir. Daha sonrasında üretilen bu ince filmler insan sağlığını tehdit eden çeşitli zararlı kimyasal gazlara maruz bırakılmış ve bu gazlara aktif film sensör tabakası tarafından verilen tepkiler Kuartz Kristal Mikrobaleans tekniği ile kaydedilmiştir. Fick-difüzyon yasası kullanılarak LB ince film ve gaz etkileşme kinetiği aracılığı ile herbir kimyasal gaza ait difüzyon katsayıları elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Fick yasası, difüzyon, porfirin, LB film, QCM.

ABSTRACT

CALCULATION OF DIFFUSION COEFFICIENTS FOR ORGANIC VAPORS INTO PRODUCED PORPHYRINE BASED LANGMUIR- BLODGETT (LB) THIN FILMS

MSC THESIS

İSMAİL ALTIPARMAK

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS**

(SUPERVISOR: PROF.DR.MATEM ERDOĞAN)

BALIKESİR, 2019

In this study porphyrine molecules, which consist of four pyrrole rings and its derivatives were used to investigate the sensor characteristics against the various hazard chemical gases. All thin films has been produced by using Langmuir-Blodgett (LB) film technic which is very common to use. Those LB thin films were exposed to different Volatile Organic Components (VOC's) to dedect sensor characteristic of porphyrins by monitoring frequency chance versus time in Quartz Crystal Microbalance System (QCM). Fick's early time diffusion equation was adopted to calculate diffusion coefficients of porphyrine thin films during interaction between sensor active layer and chemical gas.

KEYWORDS: Fick's Law, diffusion, phorphyrine, LB film and QCM.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM	3
2.1 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Tekniği.....	3
2.2 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Maddeleri.....	5
2.3 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Teknesi.....	7
2.3.1 Tek Vagonlu Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Teknesi.....	8
2.3.2 Çift Vagonlu Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Teknesi.....	9
2.4 Organik Maddelerin Su Yüzeyindeki Davranışları.....	10
2.4.1 Yüzey Basıncının Ölçülmesi.....	10
2.4.2 Yüzey Basıncı/Alan İzoterm Grafiği.....	13
2.5 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretimi.....	16
2.6 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Teknkleri.....	17
2.6.1 Tek Katlı Langmuir-Blodgett (LB) İnce Filmleri.....	18
2.6.2 Çok Katlı Langmuir-Blodgett (LB) İnce Filmleri.....	19
2.7 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Tekniğinin Diğer İnce Film Üretim Tekniklerine Göre Avantajları.....	22
2.8 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Filmlerin Kullanım Alanları.....	22
2.9 Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) Tekniği.....	23
2.10 Gaz Etkileşimlerinin Difüzyon Hesaplamaları.....	26
3. DENEYSEL BÖLÜM	30
3.1 Langmuir Blodgett (LB) İnce Film Maddeleri.....	27
3.2 İzoterm (Yüzey Basıncı/ Alan) Grafiğinin Çizimi.....	34
3.3 Kuartz Kristal Mikrobalans (QMC) Gaz Etkileşimleri.....	37
3.3.1 Kuartz Kristal Mikrobalans (QMC) Yöntemi ile Kinetik Çalışmalar.....	38
3.3.2 Porfirin Maddesinin Gaz Ölçümleri.....	54
4. SONUÇ	69
5. KAYNAKLAR	71

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : (a) Irving Langmuir , (b) Katherine Blodgett.....	4
Şekil 2.2 : Stearik Asit (C ₁₇ H ₃₅ CO ₂ H)'in molekül yapısı.....	6
Şekil 2.3 : Tek vagonlu Langmuir-Blodgett üretim teknesi.....	8
Şekil 2.4 : Çift vagonlu Langmuir-Blodgett ince film üretim teknesi.....	9
Şekil 2.5 : Wilhelmy Plate tekniği.....	10
Şekil 2.6 : Faz geçişleri ve ideal bir izoterm grafiği.....	13
Şekil 2.7 : Langmuir-Blodgett ince film organik Maddesini su yüzeyine serpilmesi ,kademeli olarak basınç değerlerine sıkıştırılması ve çözücünün buharlaşması.....	14
Şekil 2.8 : Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretim transferi.....	17
Şekil 2.9 : Tek katlı Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri.....	18
Şekil 2.10: X – tipi ince film.....	19
Şekil 2.11: Y – tipi ince film.....	20
Şekil 2.12: Z-tipi ince film.....	20
Şekil 2.13: AL-tipi ince film.....	21
Şekil 2.14: Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) sistemi.....	23
Şekil 2.15: İki elektrot arasına yerleştirilen kuartz kristal.....	24
Şekil 2.16: İdeal kinetik çalışma grafiği.....	26
Şekil 3.1 : Pirol halkasının kimyasal gösterimi.....	30
Şekil 3.2 : Porfirin maddesinin kimyasal gösterimi.....	31
Şekil 3.3 : Porp1 maddesinin kimyasal gösterimi.....	32
Şekil 3.4 : Porp2 maddesini kimyasal gösterimi.....	32
Şekil 3.5 : Porp3 maddesinin kimyasal gösterimi.....	33
Şekil 3.6 : Porp4 maddesinin kimyasal gösterimi.....	33
Şekil 3.7 : Porp1 izoterm grafiği.....	34
Şekil 3.8 : Porp2 izoterm grafiği.....	35
Şekil 3.9 : Porp3 izoterm grafiği.....	35
Şekil 3.10: Porp4 izoterm grafiği.....	36
Şekil 3.11: İdeal kinetik çalışma grafiği.....	38
Şekil 3.12: Porp1 maddesinin benzen buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.....	39
Şekil 3.13: Porp1 maddesinin kloroform buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.....	39
Şekil 3.14: Porp1 maddesinin metanol buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.....	40
Şekil 3.15: Porp1 maddesinin toluen buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.....	40
Şekil 3.16: Porp2 maddesinin benzen buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.....	41
Şekil 3.17: Porp2 maddesinin kloroform buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.....	41
Şekil 3.18: Porp2 maddesinin metanol buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ Yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.....	42
Şekil 3.19: Porp2 maddesinin toluen buharı 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.....	42

Şekil 3.20: Porp3 maddesinin kloroform buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.....	43
Şekil 3.21: Porp3 maddesinin metanol buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.....	43
Şekil 3.22: Porp4 maddesinin benzen buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.....	44
Şekil 3.23: Porp4 maddesinin kloroform buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.....	44
Şekil 3.24: Porp4 maddesinin metanol buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.....	45
Şekil 3.25: Porp4 maddesinin toluen buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.....	45
Şekil 3.26: Porp1 maddesinin benzen buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta kinetik grafiği.....	46
Şekil 3.27: Porp1 maddesinin kloroform buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta kinetik grafiği	46
Şekil 3.28: Porp1 maddesinin metanol buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta kinetik grafiği	47
Şekil 3.29: Porp1 maddesinin toluen buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta kinetik grafiği	47
Şekil 3.30: Porp2 maddesinin benzen buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta kinetik grafiği	48
Şekil 3.31: Porp2 maddesinin kloroform buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta kinetik grafiği.....	48
Şekil 3.32: Porp2 maddesinin metanol buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta kinetik grafiği	49
Şekil 3.33: Porp2 maddesinin toluen buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta kinetik grafiği.....	49
Şekil 3.34: Porp3 maddesinin kloroform buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta kinetik grafiği	50
Şekil 3.35: Porp3 maddesinin metanol buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta kinetik grafiği	50
Şekil 3.36: Porp4 maddesinin benzen buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta kinetik grafiği.....	51
Şekil 3.37: Porp4 maddesinin kloroform buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta kinetik grafiği.....	51
Şekil 3.38: Porp4 maddesinin metanol buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta kinetik grafiği.....	52
Şekil 3.39: Porp4 maddesinin toluen buharı ile 17.5 mN m ⁻¹ yüzey basınçta kinetik grafiği	52
Şekil 3.40: Porp1 maddesinin kloroform buharı ile etkileşimi.....	53
Şekil 3.41: Porp1 maddesinin kloroform buharının zamana karşı frekans grafiği.....	53
Şekil 3.42: Porp1 maddesinin %20 kloroform için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.....	54
Şekil 3.43: Porp1 maddesinin %40 kloroform için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.....	54
Şekil 3.44: Porp1 maddesinin %60 kloroform için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.....	55

Şekil 3.45: Porp1 maddesinin %80 kloroform için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.....	55
Şekil 3.46: Porp1 maddesinin %100 kloroform için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.....	56
Şekil 3.47: Porp2 maddesinin toluen buharı ile etkileşimi.....	56
Şekil 3.48: Porp2 maddesinin toluen buharının zamana karşı frekans grafiği.....	57
Şekil 3.49: Porp2 maddesinin %20 toluen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.....	57
Şekil 3.50: Porp2 maddesinin %40 toluen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.....	58
Şekil 3.51: Porp2 maddesinin %60 toluen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.....	58
Şekil 3.52: Porp2 maddesinin %80 toluen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.....	59
Şekil 3.53: Porp2 maddesinin %100 toluen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.....	59
Şekil 3.54: Porp4 maddesinin benzen buharı ile etkileşimi.....	60
Şekil 3.55: Porp4 maddesinin benzen buharının zamana karşı frekans grafiği.....	60
Şekil 3.56: Porp4 maddesinin %20 benzen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.....	57
Şekil 3.57: Porp4 maddesinin %40 benzen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.....	58
Şekil 3.58: Porp4 maddesinin %60 benzen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.....	58
Şekil 3.59: Porp4 maddesinin %80 benzen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.....	59
Şekil 3.60: Porp4 maddesinin %100 benzen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.....	59

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: Faz aralıkları.....	37
Tablo 3.2: Porp1 maddesinin difüzyon hesapları.....	65
Tablo 3.3: Porp2 maddesinin difüzyon hesapları.....	66
Tablo 3.4: Porp3 maddesinin difüzyon hesapları.....	67
Tablo 3.5: Porp4 maddesinin difüzyon hesapları.....	68

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında değerli zamanımı bana ayırarak yardım ve eleştirilerini hiç esirgemeyen ve her türlü bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Matem ERDOĞAN'a ve tüm hayatım boyunca bana her zaman destek olan canım aileme en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Prof. Dr. İnci Çapan ve Derya Çaycı'ya destekleri için teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Teknoloji ve sanayinin gelişmesi ile yaşam alanları ve iş yerlerinde zararlı gazların salınımının artması, insan sağlığı ve çevre açısından gaz sensörlerinin kullanımı önem kazanmıştır. İlk gaz sensörü inorganik maddeden yapılmış olup daha sonra ki yıllarda organik maddelerin molekül yapılarındaki fiziksel değişimlerin incelenebilmesi organik maddeden de sensör yapabilme olanağı sağlamıştır [1].

Sensör; çevremizdeki fiziksel ortam sıcaklık, basınç, uzaklık vb. değişikliklerini algılayan cihazlara verilen isim olarak tanımlanabilir. Bir diğer adı da algılayıcılar yani duyargalar olarak karşımıza çıkmaktadır. Etimolojik olarak, Latince’de algılamak, kavramak olan “sentire” kelimesinden türemiştir.

Sensörler, fiziksel bir etkiyi algılayarak ve ölçerek onu elektriksel sinyale çeviren aygıtlardır. Bu elektriksel sinyal, bir mikroişlemci ile kontrol edilebilir ve farklı işlemlerde kullanılabilir.

Çevre kirliliği ölçüm ve kontrolünde kullanılır. Sanayide ve günlük yaşamda açığa çıkan, zehirli gazların ortamda bulunup bulunmadığını ve oranlarını tespit etme işlemlerinde kullanılırlar; bu nedenle gaz sensör çalışmalarının canlılar için, yaşamsal bir değeri vardır. Çevreye verilen zararın kontrol edilmesi, insan sağlığı ve çevrenin korunması açısından oldukça önemlidir [2].

Bölüm 2’de Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretim tekniği tarihçesi, ince film üretim maddeleri, ince film üretim teknesi, organik maddelerin su yüzeyindeki davranışları, ince film üretimi ve üretim teknikleri, ince film üretim tekniğinin diğer ince film üretim tekniklerine göre avantajları, ince filmlerin kullanım alanları ve Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) tekniklerinden bahsedilmiştir.

Bölüm 3’de deneysel sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada Langmuir-Blodgett (LB) ince film maddeleri olarak porfirin kullanılmıştır. Bu maddelere ait kimyasal gösterimleri verilmiştir. Porfirin maddesinin izoterm grafiği verilmiştir. Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) tekniğinin gaz etkileşimlerinden bahsedilmiştir.

Bölüm 4’de ise tezin sonuç ve tartışma kısmında elde edilen deneysel sonuçlar yorumlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Tekniği

Langmuir-Blodgett (LB) filminin tarihi Amerikalı bilim adamı Benjamin Franklin'in gölet üzerinde ki petrolün yayılmasıyla oluşan film tabakasını gözlemlemesi ile 1774 yılında İngiltere'de Royal Society'de yayınladığı bildiri ile başlamıştır.

Ev hanımı olan Alman Agnes Wilhelmine Louise Pockels'in 1882 yıllarında mutfağında yaptığı deneylerle yağ tabakasının su yüzeyindeki hareketini gözlemlemiş ve yağ tabakasının su yüzeyindeki moleküllere ait izoterm (basınç/alan) grafiklerini ilk kez elde etmeyi başarmıştır. Agnes Pockels yaptığı deneyleri daha sonra da Giles ve Forrester bu deneyleri bir rapor ile desteklemişlerdir. Agnes Pockels'in çalışmalarıyla ilgili Lord Ragleigh'e gönderdiği mektubuna karşılık Lord Ragleigh su yüzeyindeki moleküllerin molekül kalınlığının tek tabaka olduğunu açıklamıştır. Agnes Pockels bu çalışmalarının ileriki seviyelerinde su yüzeyine serpilecek maddelerin miktarı ve yayılması için gereken çözücülerini bulmuştur [3].

Su üzerinde yüzen tek tabakalıların sistematik çalışmalarını ilk olarak 1910'lu yılların sonunda ilk defa Irving Langmuir gerçekleştirmiştir. Irving Langmuir moleküllerin yüzey izoterm (basınç/alan) değişimleri hakkında geniş çaplı araştırmalar yapmıştır. İlk olarak yağ asidi moleküllerinin su yüzeyindeki tek tabaka olarak düzenlenmesini sağlamıştır. Daha sonra su üzerindeki moleküllerin mika, cam, silikon yüzeyler üzerine tek tabaka halinde aktarılmasını gerçekleştirebileceğini öngörüsünü ileri sürmüştür.

Su yüzeyinde yüzen yağ asidi moleküllerinin tek tabaka halinde elde edilmesi Langmuir (L) filmi olarak adlandırılmıştır. Irving Langmuir daha sonra su yüzeyinden tek tabaka yağ asitlerini katı bir yüzeye taşıdığını 1917 yılında açıklamıştır. 1920 yıllarında verdiği bir konferansta su yüzeyindeki yağ asitlerinin katı bir yüzeye aktarılmasını bayan Katherine Blodgett'e borçlu olduğunu ifade ederek ona minnettarlığını belirtmiştir. Irving Langmuir bu çalışmalar sayesinde 1932 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür [4].

Katherine Blodgett tek tabaka transferi ile ilgili ilk ayrıntılı açıklamayı yapan kişi olarak literatüre girmiştir. Katherine Blodgett 1935 yılında çalışmalarında hava su ara yüzeylerinde elde edilen Langmuir filmlerini katı bir yzeeye homojen olarak transferini gerçekleştirmiştir. Langmuir ve Blodgett tarafından yapılan bu çalışmalar ile birlikte katı yüzeyler üzerine transfer edilen tek tabaka filmler Langmuir-Blodgett (LB) filmler olarak literatüre girmiştir.



(a)

(b)

şekil 2.1: (a) Irving Langmuir , (b) Katherine Blodgett.

İlerleyen yıllarda Schenectady'de çalışanlarla birlikte Langmuir, Blodgett hazırlanan Langmuir-Blodgett (LB) filmler çok tabakalı oluşumunu, steroller, klorofiller, proteinler ve biyomembran araştırmaları bunlarla birlikte bileşik oluşturabilecek maddeler ilave ederek araştırmalarına devam ettirmişlerdir. Langmuir-Blodgett (LB) filmleri incelemek için mükemmel optiksel metodlar düşünmüşler fakat 1939 yılların başında ikinci dünya savaşının patlak vermesiyle LB filmleri üzerine çalışmalara ara vermek zorunda kalmışlardır.

II. Dünya savaşının sona ermesiyle savaşın yıkıcı etkilerine rağmen çalışmalar tekrar filizlenmeye başlamış ve 1960'lı yıllarda Hans Kuhn, tek tabakalıların spektroskopik özelliklerini incelemiştir. 1980'li yılların sonlarında ise Langmuir-Blodgett (LB) film tekniği alışmaları Nano teknolojinin bir parçası olmasından hız kazanmaya başlamıştır.

Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniğiyle, filmlerin kalınlıklarının nanometre byklğinde olması, üretim maliyetini düşük olması ve retimnin kolay olması Langmuir-Blodgett (LB) ince filmine olan ilginin artmasına sebep olmuştur. Aynı zamanda Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerin ömürleri kullanılan maddeye göre değişmesi ve seçtiğimiz maddeye göre ömür süreleri uzayıp kısaltılabilmektedir.

Langmuir-Blodgett (LB) ince film teknolojisi, organik molakllerin çeşitliliğinden dolayı birçok bilim insanının ilgisini çekmektedir. Bazı lkelerin Nanoteknolojiye ayırdığı btye bakılırsa Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlere ilginin büyük oranda olduğu görülmektedir.

2.2 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film retim Maddeleri

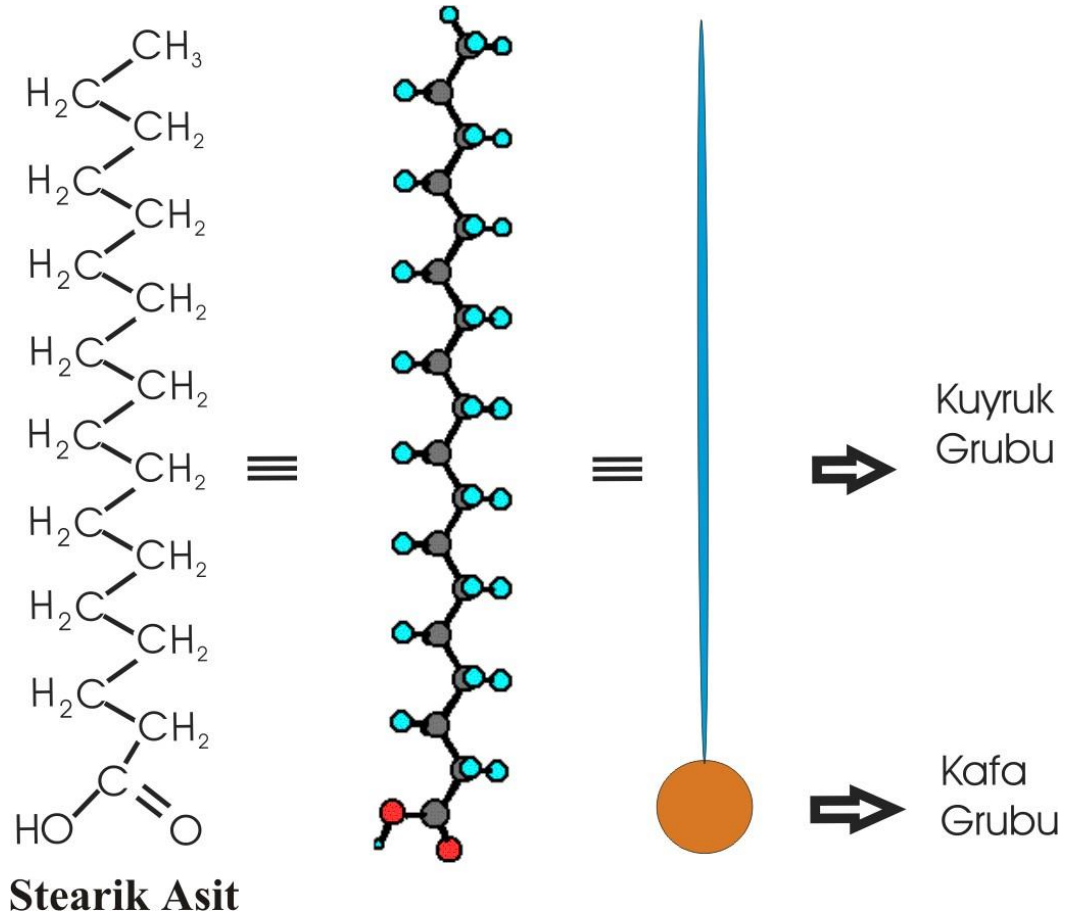
Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretim tekniği aşağı yukarı hareket eden katı bir yüze (cam, alüminyum, silikon vb.) organik moleküllerin tranfer edilebilmesi için su yüzeyi üzerinde yzebilmeleri ve suda znmemeleri gerekmektedir. Bu sebepten dolayı her kimyasal madde Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği için kullanılamaz.

Langmuir-Blodgett (LB) ince film maddeleri amfifilik özellik göstermeleri gerekmektedir. Amfifilik moleküller iki gruba ayrılır. Baş kısmı hidrofilik yani suyu seven polar moleküllerdir, kuyruk kısmı hidrofobik yani suyu sevmeyen apolar moleküller olarak adlandırılır. Hidrofilik moleküller (polar) elektriksel olarak kutuplandıkları için su molekülleriyle hidrojen bağı ile bağlanırlar. -COOH ve -OH veya -NH₂ grupları polar moleküllerdir. Bu polar moleküller hidrofilik (suyu seven) moleküllerin kafa kısmını oluştururlar. Hidrofobik moleküller (apolar) elektriksel olarak kutuplanmadıkları için su molekülleriyle bağ kurmazlar, kendi aralarında bağ

kururlar. Hidrokarbon CH₂ ve CH₃ grupları apolar moleküllerdir. Bu apolar moleküller hidrofobik (suyu sevmeyen) moleküllerin kuyruk kısmını oluştururlar.

Yağ asitleri bu moleküller için tipik bir örnek oluşturur. Bu moleküller (CH₃ – (CH₂)_n -COOH) şekilde kimyasal formüle sahiptir.

Amfifilik moleküllere en iyi örnek Şekil.2’de kimyasal yapısı verilen stearik asidi gösterilebilir. (C₁₇H₃₅CO₂H) Şekil.2’de kimyasal yapısı verilen stearik asidi gösterilebilir. (C₁₇H₃₅CO₂H) Şekilde görüldüğü gibi stearik asit, suyu seven hidrofilik bir kafa kısmına ve oldukça uzun suyu sevmeyen bir hidrofobik kuyruk kısımdan ibaret olup LB film üretimi için ideal bir yapıya sahiptir [5,6].



Şekil 2.2: Stearik Asit (C₁₇H₃₅CO₂H)’in molekül yapısı.

2.3 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Teknesi

Langmuir-Blodgett ince filmlerin üretimi için ilk kez Irwing Langmuir tarafından su üzerindeki yüzen moleküllerin davranışlarının incelenmesi amacıyla LB ince film teknesi tasarlanmıştır. Bu ince film tekneleri manuel olarak sağlanmaktaydı. Daha sonraki yıllarda teknolojideki gelişmeler sonucu bilgisayar kontrollü modern tasarım tekneler üretimi gerçekleştirilmiştir. Buda ince film üretim çalışmalarında daha doğru sonuçlar alınmasını sağlamıştır.

Günümüzde kullanılan Langmuir-Blodgett ince film üretim tekneleri tek ve çift vagonlu olarak ikiye ayrılırlar.

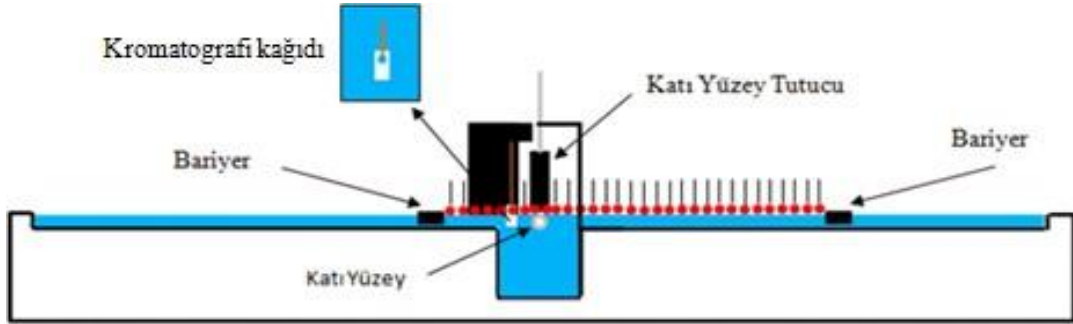
Günümüzde üretilen Langmuir-Blodgett ince film tekneleri bazı uygulamalarda kullanılabilir. Bazı uygulamalar için üretilen Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerin yapısının özel mimariye ihtiyaç duyabilirler. Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerin bazı uygulamalarında (pyroelektrik ve piezoelektrik) filmlerin simetrik olmayan bir yapıya sahip olmaları gerekir.

Tek vagonlu Langmuir-Blodgett (LB) ince film teknesiyle simetrik olmayan yapıya sahip ince filmlerin üretimi zor olduğu için ince filmlerin üretimi çift vagonlu Langmuir-Blodgett (LB) ince film teknesi kullanılarak gerçekleştirilebilir [2].

2.3.1 Tek Vagonlu Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Teknesi

Tek vagonlu Langmuir-Blodgett (LB) ince film teknesi su yüzeyindeki moleküllerin davranışlarını incelemek üzere imal edilmişlerdir.

Tek vagonlu Langmuir-Blodgett (LB) ince film teknesinin bariyer ve iç kısmı hidrofobik (suyu sevmeyen) maddeden yani teflondan (PTFE) (polytetrafluoroethylene) üretilmiştir. Bariyerlerin hareket etmesini sağlayan step motorlardır. Hareketli bariyerler su yüzey alanını ve basıncını kontrol eder. Bariyerlerin açık ya da kapalı olması su yüzeyinin maksimum ya da minimum değerlere sahip olduğunu gösterir. Bariyerlerin hareketli olması suyun üzerine serpiyen moleküllerin yüzey basınç değişmesine neden olur. Burada ki yüzey basınç değişimi basınç sensörü ile ölçülür. Bu basınç sensörü hassas bir mikro teraziden oluşmaktadır. Yüzey basınç sensörünün ucuna kromatografi kağıdı bağlıdır. Kromatografi kağıdının yarısı suyun içerisinde kalmakta ve yüzey basınç değişimini ölçmektedir. Katı yüzey tutucusu da bir motora bağlıdır. Katı yüzeyin su yüzeyine 90 derecelik açıyla aşağı ve yukarı hareketini sağlamaktadır.

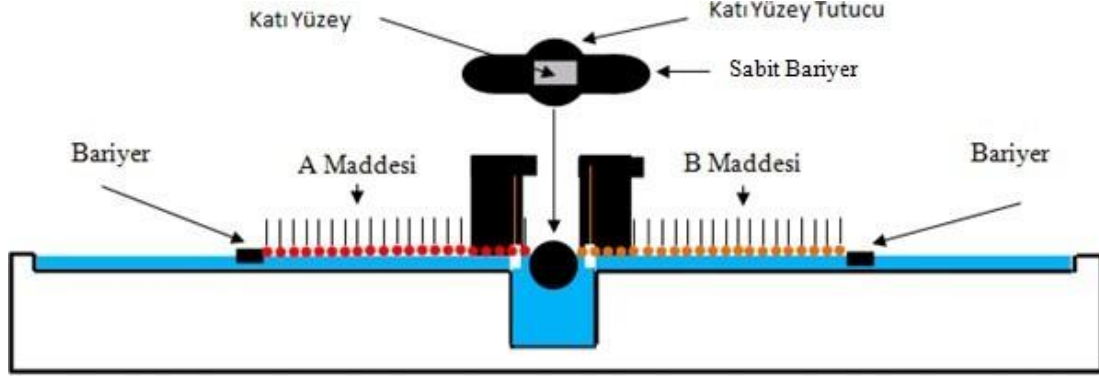


Şekil 2.3: Tek vagonlu Langmuir-Blodgett üretim teknesi.

2.3.2 Çift Vagonlu Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Teknesi

Çift vagonlu Langmuir-Blodgett (LB) ince film teknesi sabit bir bariyer ile iki bölüme ayrılır. Ayrıca bu sabit iki bölüm üzerinde 360° dönebilen katı yüzey tutucu vardır. Teknenin her iki vagonunun sabit katı yüzey tutucularında ve hareketli vagonlarında yüzeyleri kontrol edebilen basınç sensörleri ve hareketli bariyerler mevcuttur. Bariyerler ve basınç sensörleri birbirinden bağımsız olarak çalışmaktadır.

Çift vagonlu Langmuir-Blodgett (LB) ince film teknesinin en önemli özelliği farklı iki madde kullanılarak hem simetrik hemde simetrik olmayan ince filmler elde edebilme özelliğine sahip olmasıdır.



Şekil 2.4: Çift vagonlu Langmuir-Blodgett ince film üretim teknesi.

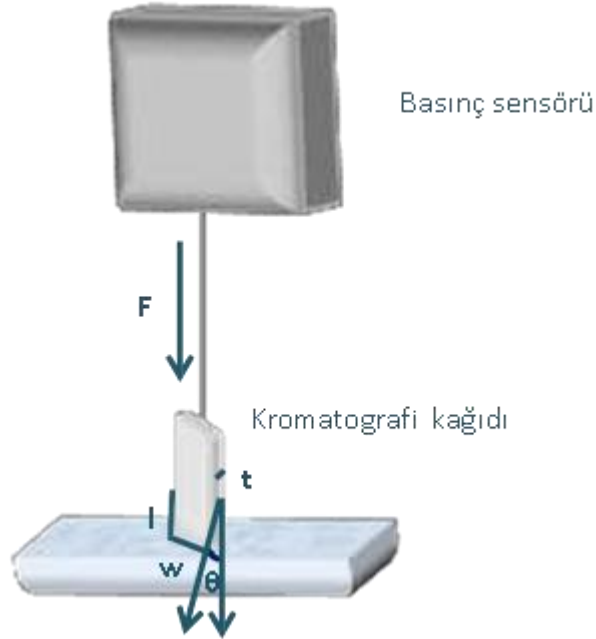
2.4 Organik Maddelerin Su Yüzeyindeki Davranışları

Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretiminde su yüzeyindeki moleküllerin davranışlarının incelenmesine Langmuir özelliği denir. Langmuir-Blodgett (LB) ince filminin yüzey alanının yüzey basıncına göre değişimi izoterm grafiği ile incelenir. İzoterm grafiğinden su yüzeyindeki moleküllerin katı yüzeye transferi için uygun yüzey basınç değeri elde edilerek bu değerler yardımı ile ilgili basınç değerlerinde LB ince film üretimi gerçekleştirilir.

2.4.1 Yüzey Basıncının Ölçülmesi

Langmuir-Blodgett (LB) ince film yüzey basıncını ölçmek için iki metod uygulanır. Bu metodlar; Langmuir denge tekniği ve Wilhelmy Plate tekniğidir. Bu iki metod da yüzey basınç değeri yaklaşık olarak 10^{-3} mNm⁻¹ mertebesindedir. Bu yöntemlerden en çok Wilhelmy Plate tekniği kullanılır.

Wilhelmy Plate metodunda kromatografi kağıdı basınç sensörüne su- ince tabaka – hava ara yüzeyinde bir kısmı suyun içinde olacak şekilde asılır. Basınç değeri kromatografi kağıdı üzerine etki eden kuvvetler yardımıyla hesaplanır. Su yüzeyindeki moleküllerin kromatografi kağıdı üzerine transfer olmamaları önemlidir.



Şekil 2.5: Wilhelmy Plate tekniği.

Şekil 2.5 de görüldüğü gibi kromatografi kağıdına aşağı yönde yer çekimi kuvveti ve yüzey gerilimi kuvveti, yukarı yönde ise suyun kaldırma kuvvetine maruz kalır. Kromatografi kağıdının yoğunluğu ρ_w , boyutları t, l ve w olan dikdörtgen şeklindedir. Sıvının yoğunluğu ise ρ_L ve derinliği h ile gösterilir. Etki eden net kuvvet F ise altta verilen 2.1 denklemi ile verilmektedir.

$$F = \rho_w g w l t + 2\gamma(t + w)\cos\theta - \rho_L g t w h \quad (2.1)$$

Sıvının yüzey gerilimi γ , yer çekimi ivmesi g, sıvının kromatografi kağıdına değme açısı θ' dır. Wilhelmy Plate tekniğinin yüzey gerilimi değiştiğinde mikroterazinin kullanılması için kromatografi kağıdının tekrardan sıvı ile tamamen ıslanması gereklidir. Kromatografi kağıdının sabit yani durağan olması F net kuvvetindeki değişimden yada sabit bir kuvvet için sıvı içindeki yüksekliğin yani h'ın değişiminden tekrardan ölçülmesi gerekir. Bu durumda kuvvetteki değişim ΔF , yüzey gerilimindeki değişim ise $\Delta\gamma$ 'dir. Bu iki büyüklük arasındaki ilişki 2.2 eşitliğinde verilmektedir.

$$\Delta F = 2\Delta\gamma(t + w) \quad (2.2)$$

Kromatografi kağıdının kalınlığı (t) genişliği (w) ile karşılaştırıldığında yeterince ince ise ($t \ll w$) kalınlığı ihmal edilir ve yüzey gerilimi değişimi 2.3 eşitliğindeki gibi ifade edilebilir.

$$\Delta F = \Delta\gamma 2w \quad (2.3)$$

İnce filmin yüzey gerilimi (γ) ve saf suyun yüzey gerilimleri (γ') arasındaki değişimleri karşılaştırarak yüzey gerilim değişimleri 2.4 eşitliği ile hesaplanır. Saf suyun 20° deki yüzey gerilimidir.

$$\Delta\gamma = \gamma' - \gamma \quad (2.4)$$

Kromatografi kağıdının yüzey basıncı $\pi(\gamma)$ ile gösterilirse etki eden kuvvetteki değişim 2.5 eşitliği ile gösterilir.

$$\Delta F = 2\pi w \quad (2.5)$$

Kromatografi kağıdının yüzey basıncı ise 2.6 eşitliğindeki gibi olur.

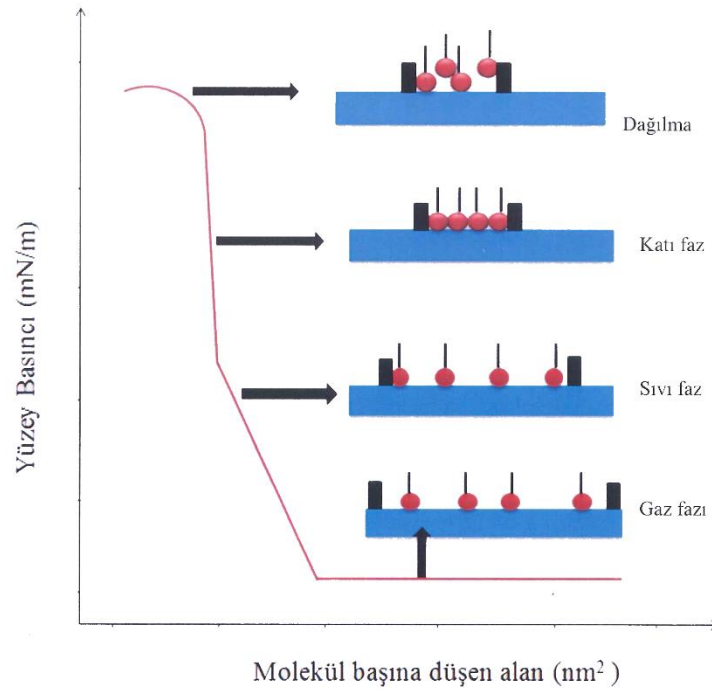
$$\pi = \frac{\Delta F}{2w} \quad (2.6)$$

Wilhelmy Plate tekniğindeki ana problem sıvının kromatografi kağıdı ile yapmış olduğu değme açısı kromatografi kağıdının su ile yaptığı değme açısının bilinmesi ve deney boyunca değişmemesi gerekmektedir. Ayrıca su yüzeyine serpilen moleküllerin Wilhemly Plate üzerine transfer olmaması da önemlidir. En yaygın olarak kullanılan madde temiz filtre kağıdıdır ve Wilhelmy Plate tekniğinde kromatografi kağıdının su ile yaptığı θ açının deney boyunca değişmemesi gerekir [2, 7, 8].

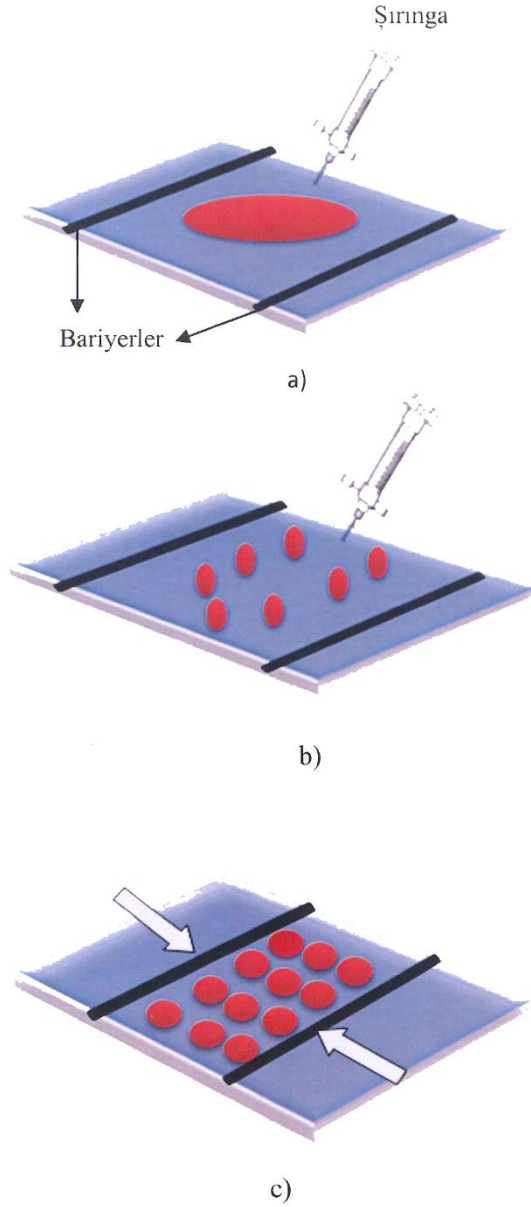
2.4.2 Yüzey Basınç / Alan İzoterm Grafiği

Langmuir-Blodgett ince film üretimi için ilk önce moleküllerin su-hava ara yüzeyindeki davranışlarını incelememiz gerekmektedir. İnce film moleküllerinin su-hava ara yüzeyindeki davranışları izoterm grafiğinin incelemesiyle yapılmaktadır. Langmuir-Blodgett ince filminin izoterm grafiği yüzey basınçla yüzey alanı arasındaki değişimi verir. Yüzey alanı değişiminin yüzey basınçına etkisini gösteren grafiğe izoterm grafiği denir.

Langmuir-Blodgett ince film üretiminde kullanılacak organik molekül için önce izoterm grafiği elde edilir. Langmuir-Blodgett ince film üretiminde uygun bir organik çözücü içerisinde çözündürülür, çözelti mikrolitrelik şırınga ile saf su (su-hava) yüzeyine serpilir. Çözücünün 10-15 dakika buharlaşmasını bekledikten sonra bariyer sistemi yavaş yavaş kapatmaya başlanır.



Şekil 2.6: Faz geçişleri ve ideal bir izoterm grafiği.



Şekil 2.7: Langmuir-Blodgett ince film organik maddesini su yüzeyine serpilmesi, kademeli olarak basınç değerlerine sıkıştırılması ve çözücünün buharlaşması.

- a) Mikrolitrelik şırınga yardımıyla çözeltinin su yüzeyine serpilmesi
- b) Çözelti moleküllerinin su yüzeyine yayılması
- c) Çözelti moleküllerinin kademeli olarak basınç değerine sıkıştırılması

Langmuir-Blodgett ince film üretim teknesinde bariyerler sıkıştırılmadan önce su-hava ara yüzeyindeki moleküllerin arasındaki uzaklık büyük olduğundan moleküller arası etkileşimler zayıf olur. Moleküller su yüzeyindeki etkileşimleri artırmak ve su yüzeyindeki moleküllerin düzenli, bir yapıya sahip olması için hareketli bariyer sistemi kullanılır.

Su yüzeyindeki moleküller sıkıştırıldıkça faz değişimleri meydana gelir. Bu fazlar katı, sıvı, gaz ve dağılma olarak sınıflandırılır. Su yüzeyindeki moleküllerin birbirinden uzak ve etkileşmesi az olması gaz fazı olarak adlandırılır. Sıvı faz; su yüzeyindeki moleküller arasında bariyerler sıkıştırıldıkça etkileşimi artar ve yarı düzenli bir yapı oluşur. Katı fazda; su yüzeyindeki moleküller sıkıştırıldıkça moleküller arasındaki etkileşme hızlı bir şekilde artar, tam düzenli bir yapı oluşur, yüzey alandaki küçük değişim bile büyük basınç değişimlerine neden olur. Yüzey alanının sabit kalması su yüzeyi üzerinde düzenli bir ince tabaka oluşturur. Dağılma; eğer bariyerler su yüzeyindeki molekülleri sıkıştırılmaya devam ederse düzenli yapı bozulur. Bu faza dağılma denir.

Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretiminde en uygun faz katı fazdır. Yüzey alanı ve yüzey basıncı arasındaki ilişkiyi veren ideal bir izoterm grafiği ve faz geçişleri aşağıda 2.7 denklemi ile verilmiştir.

Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretimindeki izoterm grafiği ile molekül başına düşen alan hesaplanabilir. Bu eşitlik 2.7 de verilmiştir.

$$\alpha = \frac{AM_w}{cVN_A} \quad (2.7)$$

α : Molekül başına düşen alan

V: serpilmiş çözeltinin hacmi

A: su yüzeyindeki alan

M_w : kullanılan maddenin molekül ağırlığı

c: çözelti konsantrasyonu

N_A : avagadro sayısı

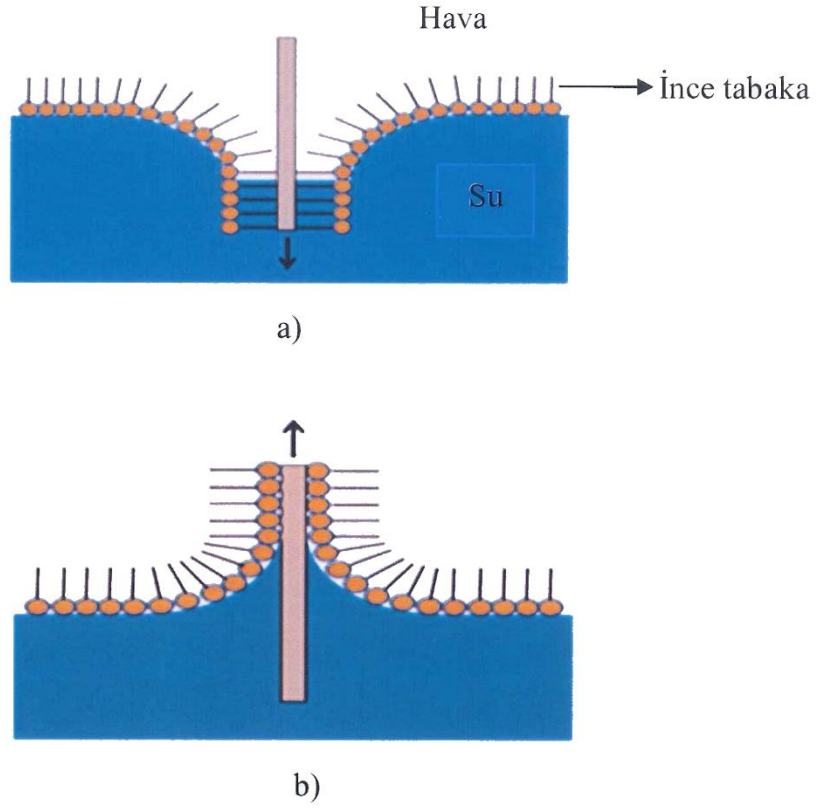
2.5 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretimi

Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretimi su yüzeyi üzerinde yüzen moleküllerin düzenli bir yapıda katı yüzeye (cam, alüminyum, silikon, kuartz kristal vb.) transfer edilmesi ilkesine dayanan Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretimi ilk olarak Katherine Blodgett tarafından üretilmiştir [9].

İnce filmin üretimi için gereken şartları böyle sıralayabiliriz; Su yüzeyinin temiz olması, transfer olacak moleküllerin düzenli tabaka oluşturmaları gibi bazı şartlar gerekir. Düzenli ince film oluşturabilmek için su yüzeyi üzerinde belli bir düzene sahip olan tek katlı molekül tabakasının katı yüzey üzerine aktarılırken düzenin sabit kalması gerekir. Bu nedenle ince film üretirken yüzey basıncı sabit tutarak tek katlı tabakanın düzenini sabit kalması sağlanır. İnce film yüzey basıncının sabit kalması için basınç değeri genellikle izoterm grafiğinde elde edilen katı faz basınç aralığında seçilmelidir. Bazı uygulamalar için sıvı faz basınç aralığında seçilebilir.

İnce film üretiminde çözülmüş organik molekül enjektör yardımıyla su yüzeyine serpilir, daha sonra da çözücünün buharlaşmasına izin verilir. Bariyerler sıkıştırılarak katı faz oluşturulur. Üzerine transfer yapılacak katı yüzeyin sabit basınç altında aşağıdan yukarıya (su-ince tabaka-hava) veya yukarıdan aşağıya (hava-ince tabaka-su) hareket etmesiyle ince film oluşturulur. İnce film üretiminde katı yüzeyin hareket hızı önemlidir.

Aşağıdaki şekil 2.8 de gördüğümüz gibi ince film transferini nasıl yapıldığı ve aşağıdan yukarıya veya yukarıdan aşağı hareket etmesiyle Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretimi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretim transferi.

a) Yukarıdan aşağı (hava-ince tabaka-su)

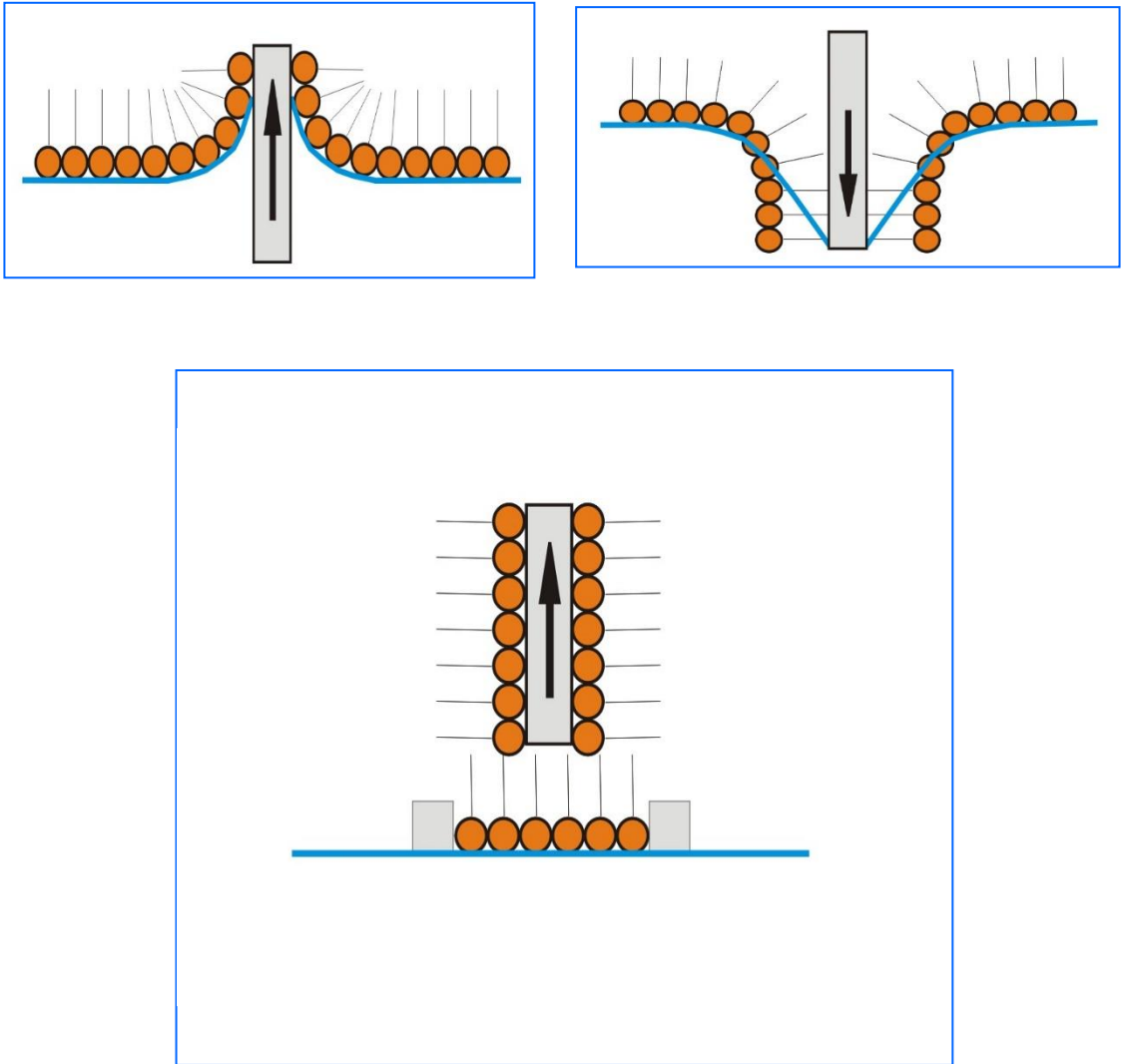
b) Aşağıdan yukarı (su-ince tabaka-hava)

2.6 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Teknikleri

Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretim teknikleri; tek katlı ince film ve çift katlı ince film üretimi olarak ikiye ayrılır.

2.6.1 Tek Katlı Langmuir-Blodgett (LB) İnce Filmleri

Tek katlı Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri su üzerindeki tek katlı ince tabaka katı yüzeyler üzerine farklı şekillerde transfer edilir. Bu transfer çeşitlerinden biri dikey metoddur. Katı yüzey yukarıdan aşağıya yada aşağıdan yukarıya hareket ettirilerek ince film transferi gerçekleştirilir.



Şekil 2.9: Tek katlı Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri.

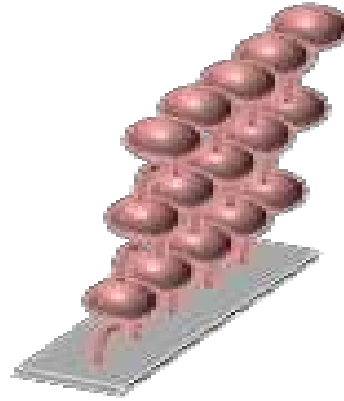
2.6.2 Çok Katlı Langmuir-Blodgett (LB) İnce Filmleri

Tek katlı ince filmlerin transfer işlemlerinin tekrarlanmasıyla çok katlı ince filmler üretilir. Önemli olan ise ilk oluşturulacak tabakanın düzenli olması gerekir. İlk tabakanın ince film transferi düzenli olabilmesi için düşük hızlarda üretilmesi gerekmektedir.

Çok katlı Langmuir-Blodgett (LB) ince filmi elde edebilmek için hidrofilik (suyu seven) ya da hidrofobik (suyu sevmeyen) katı yüzeyin aşağı ya da yukarı yönlü hareketinin birden fazla tekrarlanması gerekmektedir.

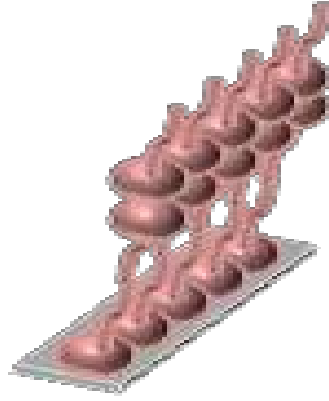
Çok katlı Langmuir-Blodgett (LB) ince filmler dört farklı tipte üretilmektedir. Bunlar X- tipi, Y- tipi, Z- tipi ve AL (Alternate Layer) tipidir. X, Y, Z tipleri aynı maddeden üretilir. AL tipinde ise farklı maddeler kullanılır. Bu tiplerden sadece Y- tipi simetrik yapıya sahiptir, diğer tipler simetrik olmayan yapıya sahiptirler.

X- tipi üretimde katı yüzey hidrofobik (suyu sevmeyen) olmalıdır. İnce film katı yüzeyi yukarı yönde (hava-ince tabaka-su) hareket ettirilerek X – tipi üretim gerçekleştirilir.



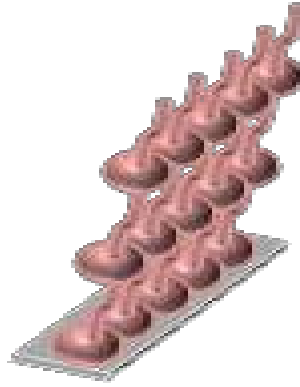
Şekil 2.10: X – tipi ince film.

Y- tipi üretiminde katı yüzey hidrofilik (suyu seven) olmalıdır. Katı yüzey ilk olarak yukarı (su-ince tabaka-hava) yönde sonra aşağı (hava-ince tabaka-su) yönde hareket ettirilerek Y-tipi ince film üretim gerçekleştirilir.



Şekil 2.11: Y – tipi ince film.

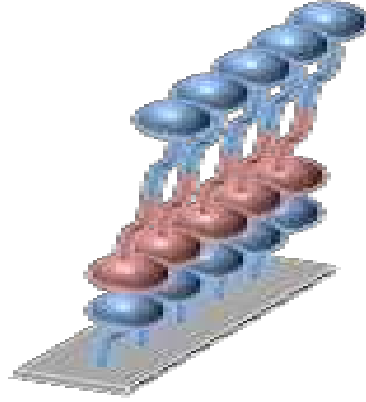
Z- tipi üretiminde katı yüzey hidrofilik (suyu seven) olmalıdır. Katı yüzey yukarı (su-ince tabaka-hava) yönde hareket ettirilerek Z- tipi ince film üretimi gerçekleştirilir.



Şekil 2.12: Z-tipi ince film.

AL-tipi üretiminde ise Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri çift vagonlu tekneleri kullanılarak üretimi yapılır. AL-tipi üretiminde teknenin bir vagonuna bir madde serpilirken ikinci vagonuna ise farklı bir madde serpilir. Katı yüzey aşağı (hava-

ince tabaka-su), yukarı (su-ince tabaka-hava) yönünde hareket ettirilerek AL – tipi ince film üretimi gerçekleştirilir.



Şekil 2.13: AL-tipi ince film.

Langmuir-Blodgett (LB) ince film maddesinin katı yüzeye transferinin olup olmadığını ve ne kadarın transfer olduğunu belirlemek için eşitlik 2.8 de verilen formül kullanılmaktadır.

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \quad (2.8)$$

τ : transfer oranı, A_L ; yüzeyi moleküllerle kaplı su yüzeyi alanındaki azalma, A_S ; moleküllerin transfer olacağı katı yüzey alanını ifade eder.

Transfer oranını 1 olması mükemmel olduğunu gösterir, 0 olması transferin gerçekleşmediğini gösterir. 0,90 ile 1,0 arasındaki transfer oranları dışındaki oranlar filmlerin homojenliğinin iyi olmadığını gösterir.

2.7 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Tekniğinin Diğer İnce Film Üretim Tekniklerine Göre Avantajları

- Langmuir-Blodgett (LB) ince film diğer ince filmlere göre daha ince tabakada üretimi yapılır.
- Kalınlığı nanometre ölçüsünde olup tabakalar bu sayede kontrol edilebilir ve üretilebilir olurlar.
- Üretimini kolay ve maliyetini düşük olması.
- Malzemesi organik moleküller için Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniğinin moleküler düzeyde kontrolünün kolay (etkili) ve verimli olmasıdır.
- Simetrik olmayan ve simetrik olan yapılar üretilmekte ve farklı uygulamalar için uygun bir şekilde kullanılması
- Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri tek tabakadan başlayarak yüzlerce defa film oluşturularak çok katmanlı filmler üretilebilir.
- Fizik, biyoloji, kimya dallarının yanında moleküler elektronik ve sensör yapımı gibi teknolojik alanlarda yaygın olarak kullanılır.
- Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri kaplandığı yüzeye doğru malzeme kullanılırsa homojen ve düzenli olarak yayılacaktır.

2.8 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Filmlerin Kullanım Alanları

Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretim tekniği fizik, kimya, biyoloji, optik ve elektronik alanlarda uygulamaları yaygın olarak kullanılır.

Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri simetrik olmayan yapıya sahip oldukları için pyroelektrik özellik gösterir, sıcaklık değişimlerine duyarlı olduğu için askeri, uzay araştırmalarında ve sanayide sensör olarak kullanılır. Pyroelektrik özelliklerinden dolayı Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri gece görüntüleme cihazları (gece görüş

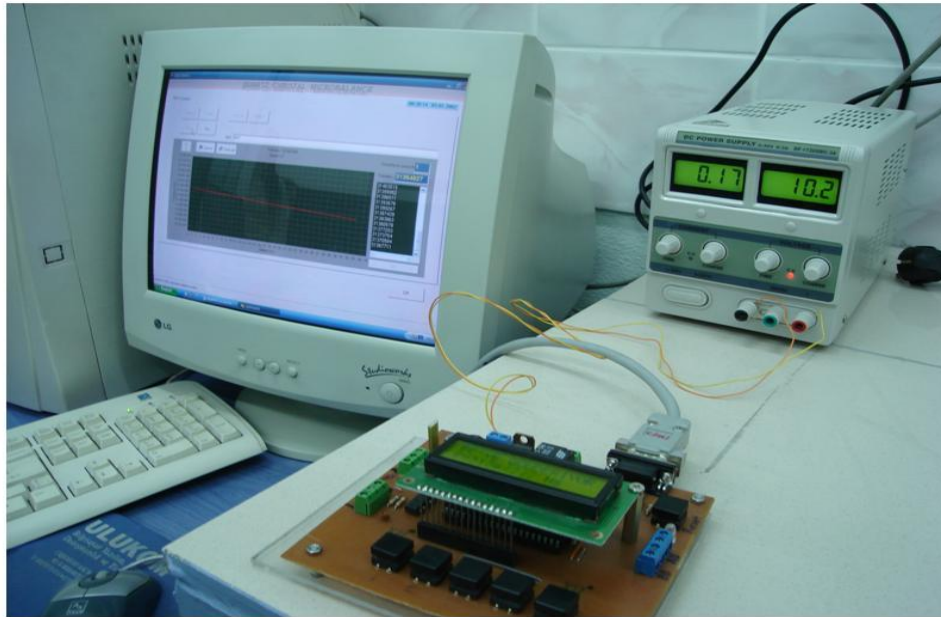
kameraları), termal kameralar, yangın ve hırsız alarmları sistemlerinin üretiminde kullanılmaktadır.

Langmuir-Blodgett (LB) ince film malzemeleri iyi bir yalıtkandır ve düşük dielektrik yani düşük kayıp özelliği gösterirler. Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerini bu özelliği elektronik devrelerde iletken yada kapasitör olarak kullanılmasını sağlar.

Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri çevre kirliliğini önlemek ve zararlı gazları ölçmek için gaz sensörleri yapımında kullanılır.

2.9 Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Tekniği

Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) ölçüm tekniği Langmuir-Blodgett (LB) ince filmin üretiminde filmlerin karakterizasyon yapısını ve ince filmlerin sensör özelliklerini incelememizi sağlar. Bu teknik için kullanılan sistem Şekil 2.1.1 de gösterilmiştir.



Şekil 2.14: Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) sistemi.

Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) sistemi piezoelektrik özellikleri olan kuartz kristalinin titreşimlerinden yararlanılarak yapılan bir tekniktir. Piezo kelimesi Yunanca'dan türeyen sıkıştırmak ve basınç uygulamak anlama gelir. Piezoelektrik malzemelerine uygulanan stres sonucunda yani basınç uygulandığında malzemenin elektrik alan veya elektrik potansiyel yani elektrik akım oluşturma özelliğidir [10].



Şekil 2.15: İki elektrot arasına yerleştirilen kuartz kristal.

Kuartz kristal doğal bir piezoelektrik maddedir. Şekil 2.9.2 de gösterildiği gibi kuartz kristal iki metal elektrot arasına yerleştirilerek yapılır. Genelde elektrik iletkenliği iyi olan malzemelerden elektrotlar kullanılır. Bu elektrotlar altın ya da alüminyum malzemelerden yapılır [11].

Elektrotlar elektronik bir devreye bağlanarak devreye uygun bir gerilim uygulanırsa kuartz kristali rezonans frekansı ile titreşir. Bu titreşim kuartz kristalin piezoelektrik özelliğinden kaynaklanır. Bu rezonans frekansı kuartz kristalin kalınlığına ve elektrotların alanı ile ilişkilidir. Rezonans frekansı kuartz kristalinin kütle değişimleri oldukça hassastır.

Rezonans frekansı kuartz kristalindeki değişimlerindeki hassalık kütle sensörü olarak kullanılmasına olanak sağladı. Bunu ilk olarak Saurbrey tarafından bulunmuştur. Saurbrey'e göre rezonans frekansındaki azalma kuartz kristal üzerindeki kütle artışı ile doğru orantılıdır. Eşitlik 2.9 de verilmiştir.

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2 \Delta m}{p_q^{1/2} \mu_q^{1/2} A} N \quad (2.9)$$

Bu eşitlikde;

f_0 : kuartz kristalin doğal titreşim frekansı,

Δm : kütledeki değişim,

p_q : piezoelektrik katmanının yoğunluğu,

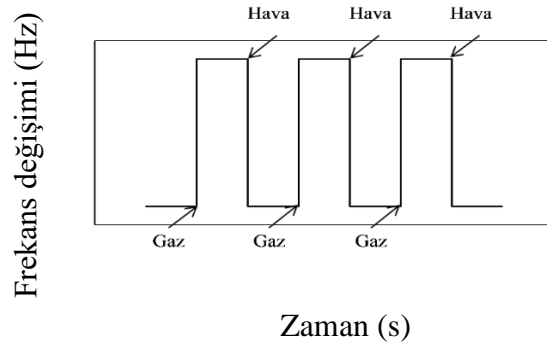
μ_q : kuartz kristal içindeki akustik dalgaların yayılma hızı,

A : elektrot alanı,

N : kaplanan tabaka sayısını ifade eder.

Kuartz kristal mikrobalsan sisteminin kütle değişimine karşı olan hassaslığı Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerinde karakterizasyon yönteminde kullanımına olanak sağlar. Ayrıca Langmuir-Blodgett (LB) ince filminin farklı gazlara karşı sensör özelliklerini incelenmesi sağlar. İnce filmin kalitesinin belirlenmesini ve farklı gazlara karşı frekans ve kütle değişimi arasındaki bağlantıları inceler.

Kuartz kristal mikrobalsan (QCM) kimyasal gaz ve kokuları algılama sistemlerinde algılayıcı olarak kullanılır. Kuartz kristal üzerine ince film kaplandığından sonra gaza maruz bırakıldığında kütle artışı ve rezonans frekansında değişim gözlenir. Bu değişim zamana bağlı olarak incelenir. Bu elde edilen grafik zaman frekans değişimi yani kinetik çalışma grafiği denir. İnce filmin bir veya birkaç kez gaza maruz bırakıldığında frakanstaki değişimin temiz hava verildiğinde tekrar eski haline dönebiliyorsa gaz sensörü olarak kullanılabilir demektir [2, 3, 7].



Şekil 2.16: İdeal kinetik çalışma grafiği.

2.10 Gaz Etkileşimlerinin Difüzyon Hesaplamaları

Difüzyon; moleküllerin hareketlerinden meydana gelen ve kendiliğinden oluşan yayılma-dağılma hareketleridir. Difüzyon yüksek konsantrasyondan daha düşük konsantrasyon alanına doğru hareket eder. Bir maddenin suda çözülmesi için difüzyon gerekir. Örneğin hava ortamında ki uçucu maddenin bir ortamdan diğer bir ortama hareket etmesi difüzyon etkisinden oluşur.

Difüzyon kinetik bir olaydır. Fick yasaları ile ifade edilir. Moleküllerin bir ortamdan diğer bir ortama geçme hızına akı (J , flux) denir. Birim zamanı (t) ile gösterilir. Birim alandan (S), geçen madde miktarı (M) ile gösterilir. Aşağıdaki denklemden difüzyon akı hızı hesaplanır.

$$J = \frac{1}{S} \frac{dM}{dt} \quad (2.10)$$

Kütle (M) gram yada mol olarak, zaman (t) saniye olarak, enine kesit alan miktarı (S) cm^2 olarak ve akının birimi $\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ yada $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ alınır.

İki bölge arasındaki konsantrasyonla akı değeri arasında ilişki vardır. Konsantrasyon farkı alınarak denklemin tekrar yazarsak Fick'in birinci yasasını elde ederiz.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.11)$$

Bu denklemde (2.11), iki bölge arasındaki molekül hareketi sayesindeki konsantrasyon değişimi sıfır olana dek devam eder. Difüzyonun denge durumu koşulları gerçekleştiğinde bu kanun geçerlidir. Konsantrasyon değişimi (dC/dx) zamandan bağımsız değerdir. Difüzyonun gerçekleştiği bölgelerde az yoğun ve çok yoğun olduğu bölgelerde zamanla konsantrasyon farkı değişme gözlenmemiştir. D değeri molekülün bulunduğu ortamdan birim zamanda ne kadar bir alan geçtiği ve bulunduğu bölgeden ne kadar uzaklaştığını gösterir. Difüzyon kat sayısı D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C konsantrasyonu (g cm^{-3}), molekülün yüzeye paralel olarak kat ettiği mesafe x (cm)'dir. Denklemde “-” işareti hareketin az yoğun olduğunu gösterir, yoğun bölgeden uzaklaştıkça konsantrasyon azalır. Bu sebepten akı değeri her zaman “+” olacağı söylenir.

Fick'in birinci yasasında konsantrasyonun mesafe ile değişimi zamandan bağımsızdır. Fick'in ikinci yasasına göre ise konsantrasyon ve akı, mesafe hem de zamana bağlıdır. Denklem (2.12)'de verilmiştir. Konsantrasyon ve akı, mesafe ve zamanın fonksiyonudur.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (2.12)$$

Denklemde (2.12) ikinci dereceden kısmı diferansiyel alınarak,

$$- \frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.13)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemde $-\partial J/\partial x$ ifadesi yerine $\partial C/\partial t$ alınarak (2.14) Fick'in 2. yasası elde edilir.

$$- \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.14)$$

Bu denklemde molekül hareketinin bir yöne doğru olduğu kabul edilmektedir. Zamanla konsantrasyonun değişim hızı ($\partial C/\partial t$), alınan mesafedeki konsantrasyon farkının değişim hızı ile orantılıdır. Bu iki hız arasındaki oran sabit olup difüzyon kat sayısına eşittir.

Denklem (2.14) de Fick 2. yasası iki boyutlu düzleme uygulanırsa ve sabit difüzyon katsayısı kabul edilirse zaman bağlı konsantrasyon değişimi için (2.15) denklem elde edilir.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{x}{d} + \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos m\pi}{m} \sin \frac{m\pi x}{d} \exp\left(-\frac{Dm^2\pi^2}{d^2} t\right) \quad (2.15)$$

Burada;

d: kalınlık

D: difüzyon katsayısı

C ve C_0 : t ve t = 0 zamandaki difüzyonun konsantrasyonu

x: C'nin ölçüldüğü mesafeyi belirtir.

Belli bir hacimin üzerindeki konsantrasyon değişimi madde üzerine difüz eden madde miktarını (M) aşağıdaki (2.16) denklemde verilmiştir.

$$M = \int_V C dV \quad (2.16)$$

Denklem (2.16) kullanılarak konsantrasyon aralıkları ile difüzyon miktarı değiştirilebilir. Bu denklemde yüzey hacim için düşünürsek denklem (2.16) yerine koyarsak denklem (2.17) denklemini elde ederiz.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)} \exp\left(-\frac{(2m+1)^2 D\pi^2}{d^2} t\right) \quad (2.17)$$

Bu denklemde (2.17) M_t ve M_∞ difüzyonunun t ve t_∞ zaman aralığında yüzeye difüz eden miktardır. Denklem daha basitleştirildiğinde (2.18) elde edilir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi d^2}} t^{1/2} \quad (2.18)$$

Bu denklem erken zaman eşitliğidir. Karekök bağlantısı difüzyon kat sayısını bulmak için kullanılır [7].

$$\frac{\Delta f_t}{\Delta f_\infty} = \frac{M_t}{M_\infty} = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi d^2}} t^{1/2} \quad (2.19)$$

Bu sonuçlar; ince film M_t difüzyon miktarı ile orantılıdır. Yani Δf_t doğrudan M_t ile orantılıdır. Burada ki Δf_t ve Δf_∞ herhangi bir zamanda normalize edilerek frekans kaymasını ve Δf 'deki doyma noktasıdır [12].

3. DENEYSEL BÖLÜM

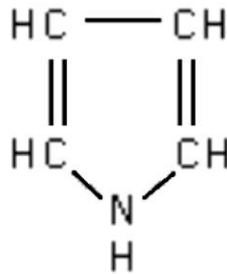
Bu bölümde ince film maddelerinin sensör malzemesi olarak, moleküler yapısı dört adet pirol halka sisteminden oluşan porfirin kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Porfirin moleküllerinden sensör özelliklerini incelemek için, ince filmler çok yaygın olarak kullanılan Langmuir-Blodgett (LB) üretim tekniği ile elde edilmiştir. Daha sonrasında üretilen bu ince filmler insan sağlığını tehdit eden çeşitli zararlı kimyasal gazlara maruz bırakılmış ve bu gazlara aktif film sensör tabakası tarafından verilen tepkiler Kuartz Kristal Mikrobalsans tekniği ile kaydedilmiştir. Fick-difüzyon yasası kullanılarak LB ince film ve gaz etkileşme kinetiği aracılığı ile herbir kimyasal gaza ait difüzyon katsayıları elde edilmiştir.

3.1. Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Maddeleri

Porfirinler;

porfirin halka sistemi içeren renkli maddelerdir. Porfirin halka sisteminin en basit temel maddesi pirol halkasıdır. Tarihsel olarak ise porfirin adı Yunanca mor demektir. Buradan da porfirinin en önemli özelliklerinden birinin rengi olduğu anlaşılmaktadır

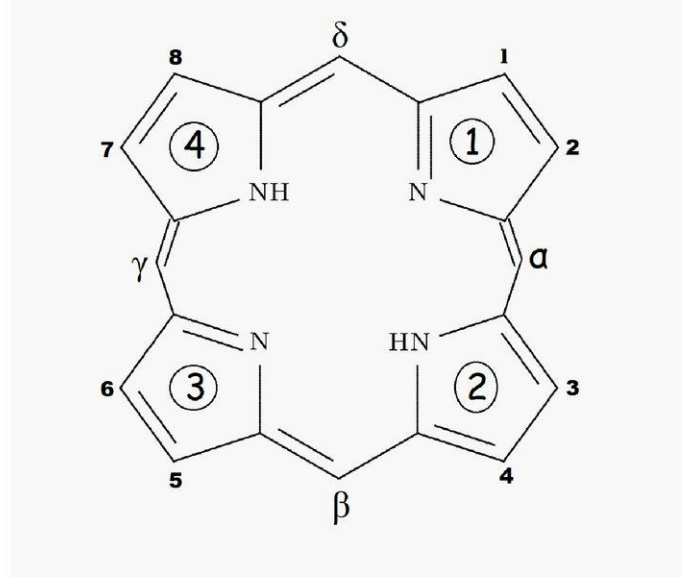
Pirol halkası (C_4H_4NH)



Şekil 3.1: Pirol halkasının kimyasal gösterimi.

Porfirinler, 4 pirol halkasının metil köprüleri ile bağlanması yoluyla oluşan siklik bileşiklerdir. Dört metilden (-CH=) köprüsüyle birbirine bağlı dört pirol halkasından ibaret olan porfin halka sistemi ihtiva eden molekül sistemidir.

Porfirin ($C_{20}H_{14}N_4$)



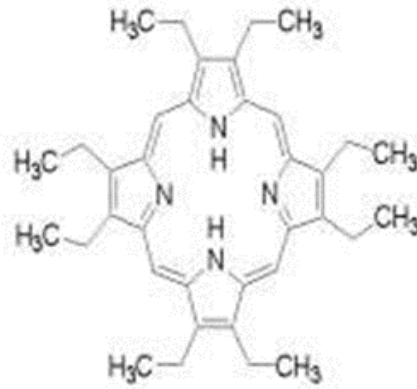
Şekil 3.2 : Porfirin maddesinin kimyasal gösterimi.

Doğada bulunan porfirinler, porfin çekirdeğindeki hidrojenlerin yerine çeşitli yan grupların (asetil, propil, metil, vinil) bağlanmasıyla oluşurlar. Porfirinler; süstitüe porfinlerdir. Porfin halkasında her pirol halkasının dört karbon atomundan sadece ikisinde hidrojen vardır ve toplam sekiz olan hidrojen atomları yerine organik süstitüentlerin geçmesiyle porfirin halka sistemi oluşur. Porfin halkasında metil, etil süstitüentleri hidrojen yerine geçerek etioporfirinler oluşur ve bunlar doğada bulunmaz [13, 14].

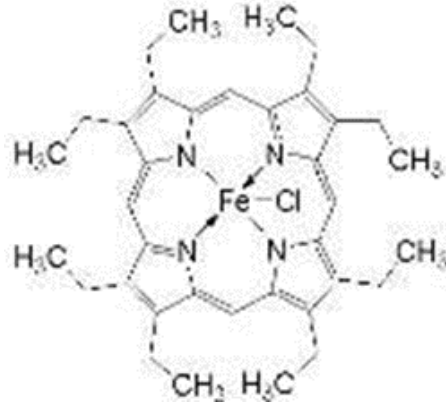
Organik yarı iletkenler dendiğinde en çok bilinen madde gruplarından ikisi ftalosiyeninler ve porfirinlerdir. Günümüze kadar elektriksel özellikleri başta olmak üzere optik, sıvı kristallik gibi pek çok özelliği incelenmiş olan bu tip moleküllerin gaz algılama özellikleri de yine üstünde çok durulan bir araştırma konusudur. Gaz algılamada porfirin temelli bileşikler kullanılması 1992'lere dayanmaktadır. Sun Lyve

arkadaşlarının (1992) ortaya koyduğu çalışmada Langmuir-Blodgett (LB) film tekniğiyle hazırlanmış numunelerde toksik gaz ölçümleri gerçekleştirmişlerdir.

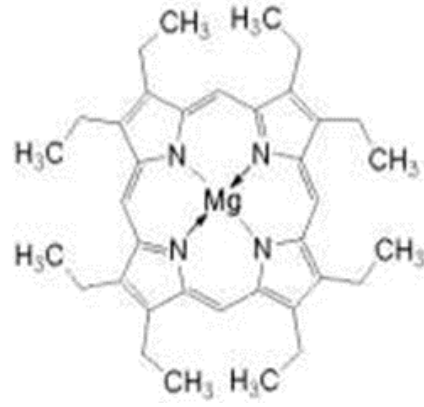
Kullanılan porfirin molekülleri 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl- 21H,23H-porphine, 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine iron(III) chloride, 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine magnesium, 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine cobalt(II) sırasıyla porp1, porp2, porp3 ve porp4 olarak kısaltılmıştır.



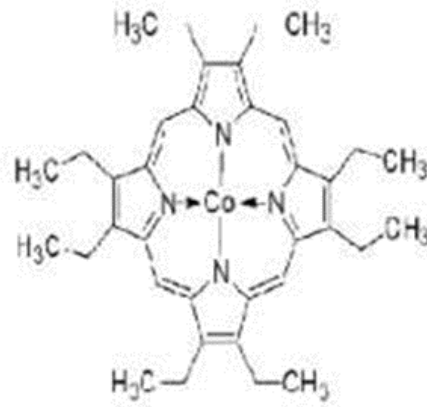
Şekil 3.3 : Porp1 maddesinin kimyasal gösterimi.



Şekil 3.4 : Porp2 maddesini kimyasal gösterimi.



Şekil 3.5 : Porph3 maddesinin kimyasal gösterimi.

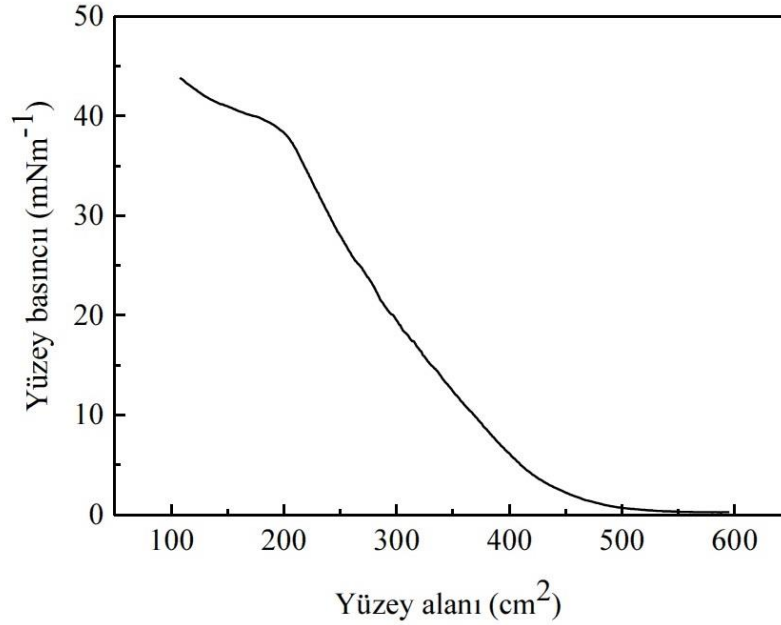


Şekil 3.6 : Porph4 maddesinin kimyasal gösterimi.

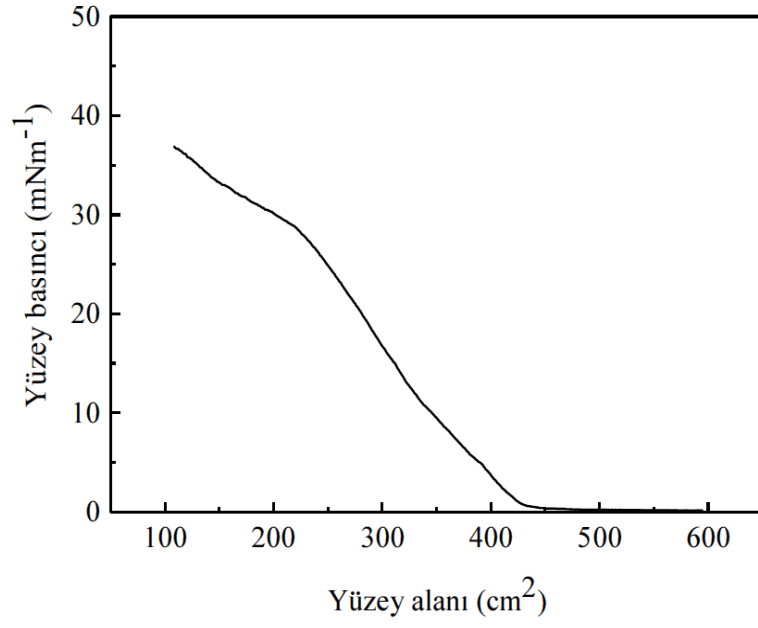
Porfirin maddelerinin önceden temizliği sağlanan balon jodelere 0.2 mg/ml derişiminde kloroform çözücüsü kullanılarak çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin tamamen çözünmesini sağlamak amacıyla Bandelin Solorex RK 100 model karıştırıcı kullanılmıştır[2].

3.2 İzoterm (Yüzey Basınç/Alan) Grafiğinin Çizimi

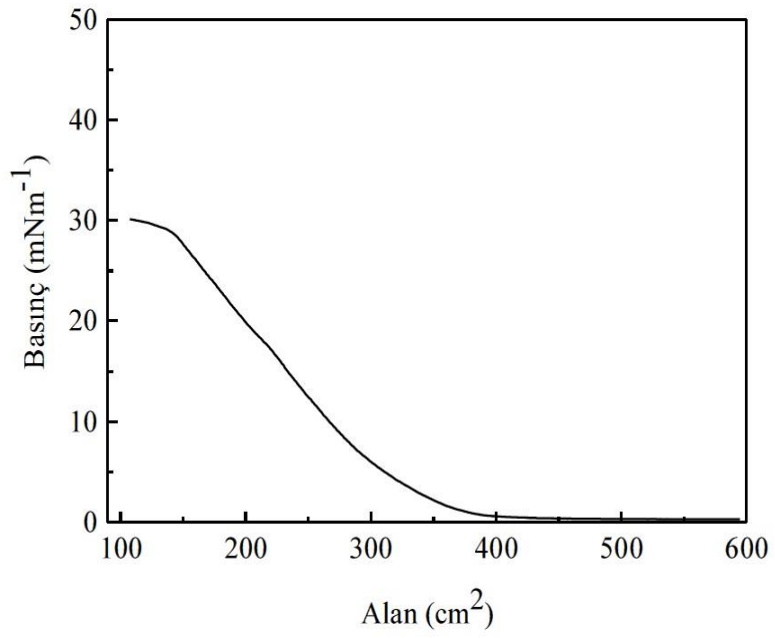
İzoterm grafiğini elde etmek için ilk önce çift vagonlu Langmuir-Blodgett (LB) ince film teknesini kloroform ile temizlendikten sonra saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan ince film teknesi saf su ile tekrardan doldurulmuştur. Çift vagonlu Langmuir-Blodgett (LB) ince film teknesinin temizlenip temizlenmediğini bakmak için basınç sensörü kullanılmıştır. Teknenin temizliğinden emin olunduktan sonra teknenin bariyerleri sonuna kadar açılarak saf su yüzeyine çözelti serpiştirilir. Çözeltisinin buharlaşmasını 15 dakika bekledikten sonra bariyerleri yavaş yavaş kapatılarak yüzey alanın azalmasıyla yüzey basıncı artması sağlanır. Bu şekilde izoterm (yüzey alan/basınç) grafiğini elde etmiş oluruz. Daha ayrıntılı olarak Derya Çaycı'nın tezinde bulunmaktadır. İzoterm grafiklerini Derya Çaycı'nın tezinden alınmıştır.



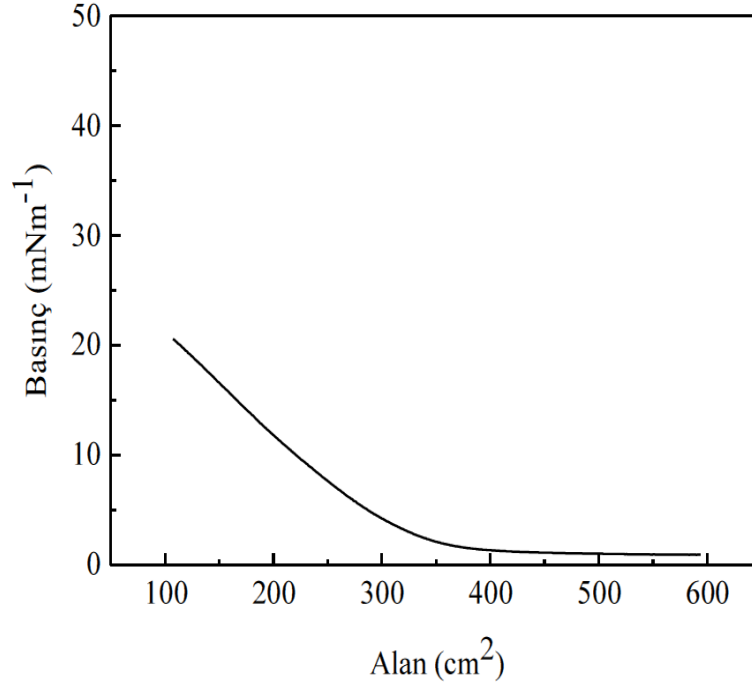
Şekil 3.7: Porp1 izoterm grafiği.



Şekil 3.8: Porp2 izoterm grafiği.



Şekil 3.9: Porp3 izoterm grafiği.



Şekil 3.10: Porp4 izoterm grafiği.

Yüzeye serpilene çözelti miktarları;

Porp1 275 μ l,

Porp2 375 μ l,

Porp3 100 μ l,

Porp4 500 μ l çözelti ile izoterm (yüze alan/basınç) grafikleri elde edilmiştir. İzoterm (yüze alan/yüze basınç) grafiklerinde katı, sıvı, gaz fazları gözlenmiştir. Dağılıma fazı gözlenmemiştir. Tablo 3.2.1’de izoterm grafiklerinden elde edilen faz aralıkları belirlenmiştir [2].

Tablo 3.1: Faz aralıkları.

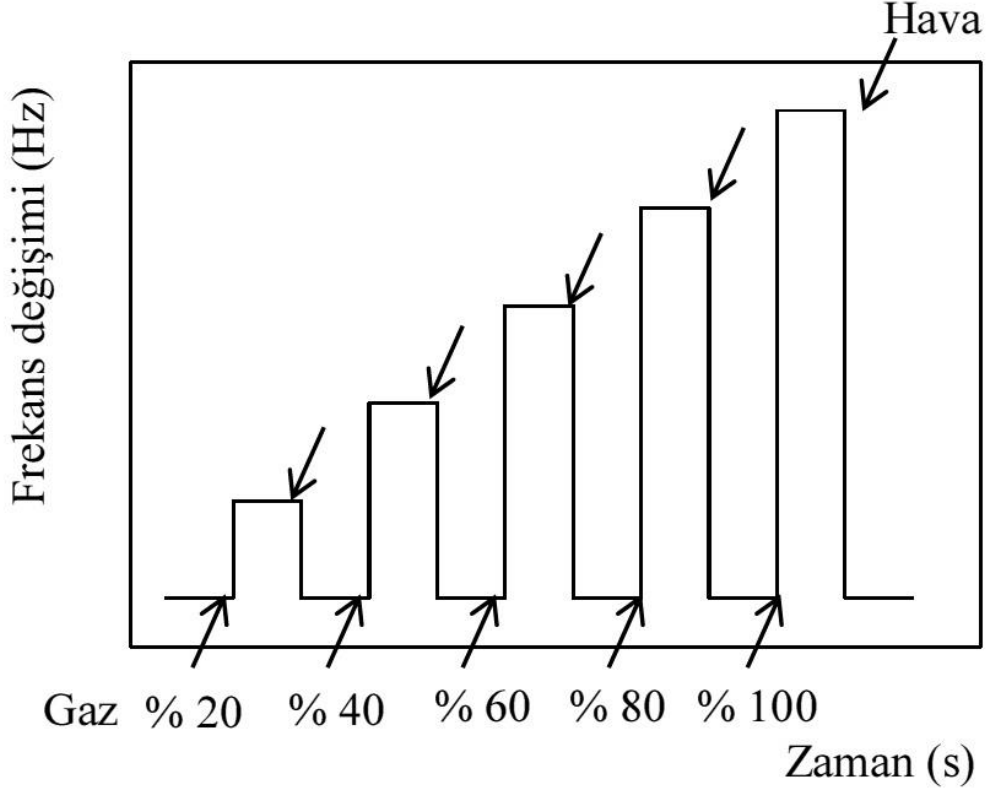
		Gaz Fazı	Sıvı Faz	Katı Faz	Dağılma
Yüzey	Porp1	~0-3	~3-10	~10-25	Gözlenemedi
Basıncı	Porp2	~0-2	~2-12	~12-25	Gözlenemedi
(mNm⁻¹)	Porp3	~0-3	~3-10	~10-18	Gözlenemedi
	Porp4	~0-5	~5-10	~10-20	Gözlenemedi

İnce film üretimleri su yüzeyinde en düzenli oldukları hal katı fazdır. Bundan dolayı ince filmlerin üretimi katı fazda gerçekleşmiştir.

3.3 Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Gaz Etkileşmeleri

Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) yöntemiyle ince film üretimi altaş üzerine kuartz kristal kullanılarak yapılmıştır. Porfirin maddesi kullanılarak 17.5 mN m⁻¹ basınçta ince film üretilmiştir. İnce filmler farklı gazlara maruz bırakılarak benzen, metanol, toluen ve kloroform gibi gazlara etkileşmeleri incelenmiştir.

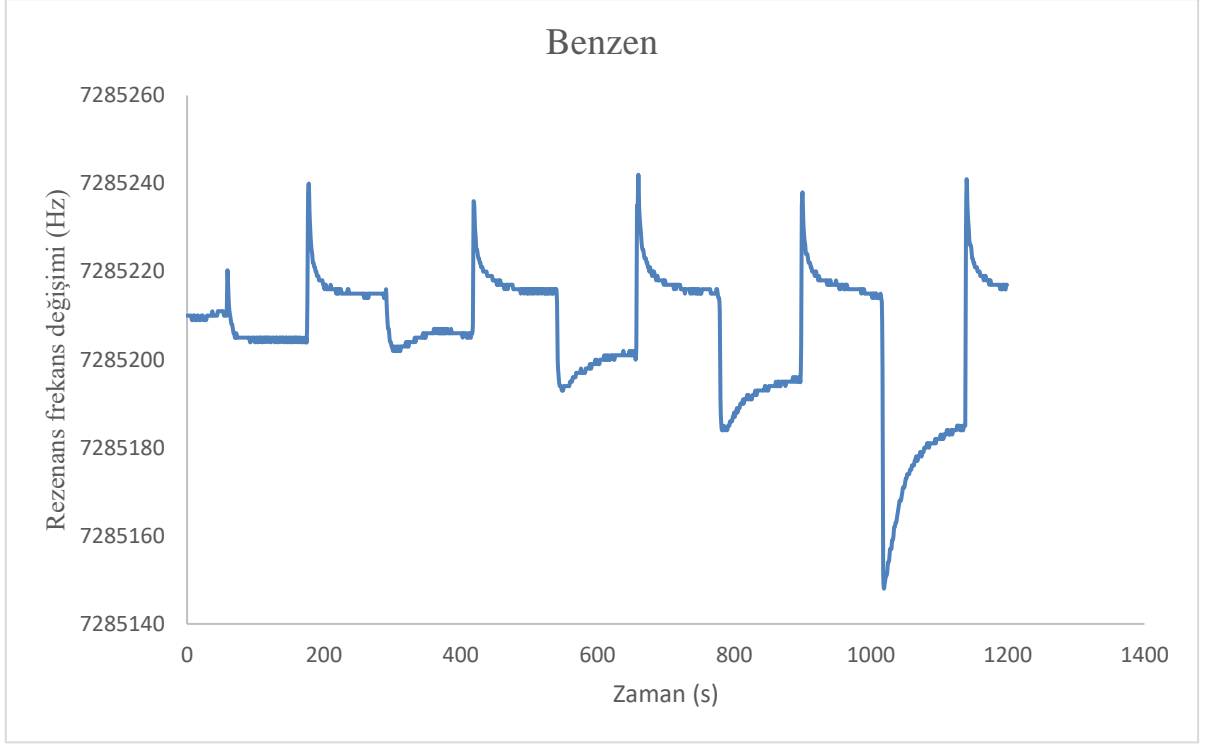
İdeal kinetik çalışma grafiği şekil 3.3.1 de verilmiştir. İnce filmler üzerine %20, %40, %60, %80 ve %100 oranında gaza maruz bırakılarak etkileşimi gözlenmiştir. İnce film sensör maddesine temiz hava verilerek normal hale gaz sensörü dönüştürülmüştür.



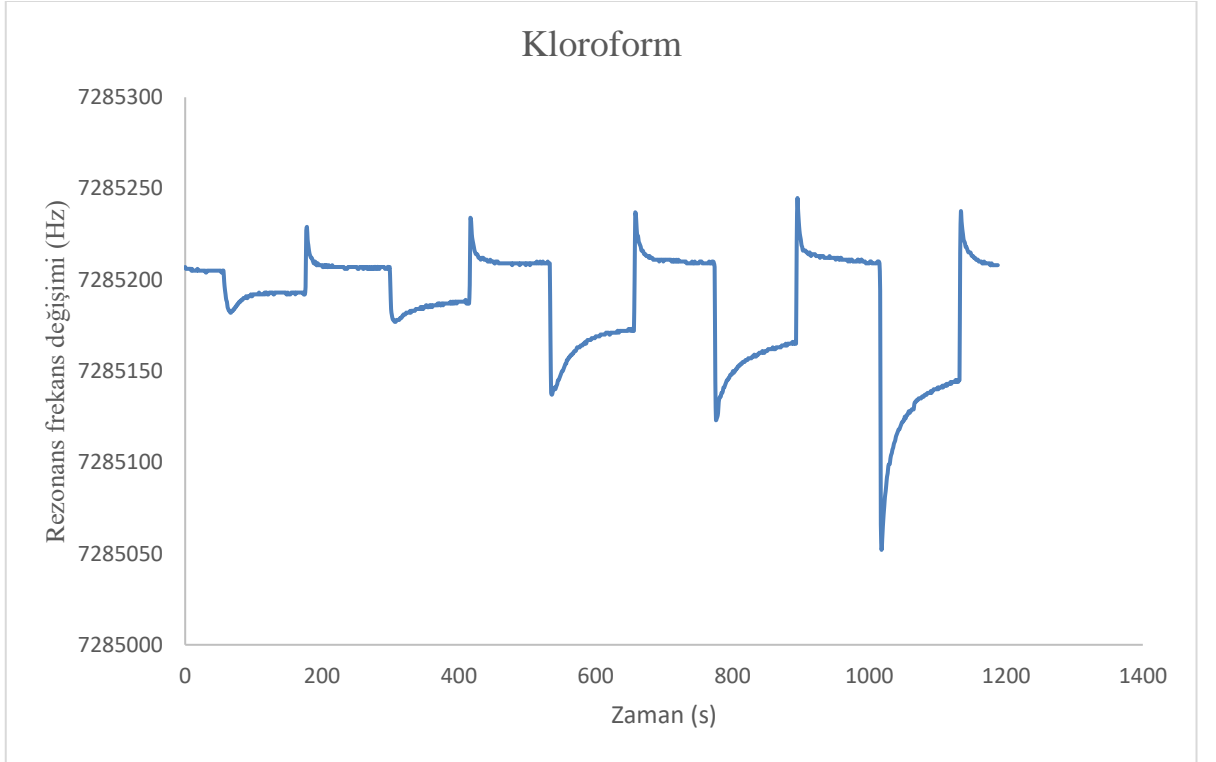
Şekil 3.11: İdeal kinetik çalışma grafiği.

3.3.1 Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Yöntemi İle Kinetik Çalışmalar

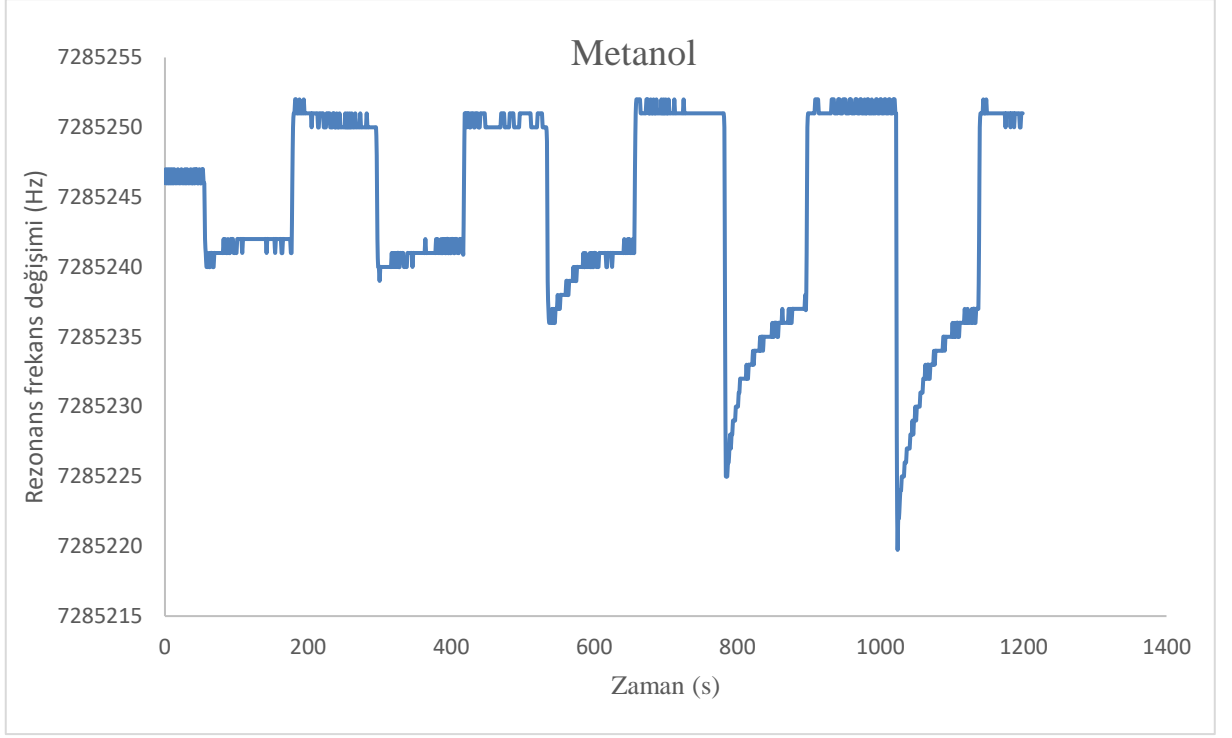
Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) yöntemi ile porfirin maddesini 17.5 mN m^{-1} basınçta kinetik çalışma grafikleri elde edilmiştir. Langmuir Blodgett (LB) ince filmi benzen, kloroform, metanol ve toluen buhar gazlarına maruz bırakılmıştır. Üretilen ince filmlerde en fazla tepkiyi kloroform gazına vermiştir. En az tepkiyi ise metanol ve toluen gazına karşı vermiştir.



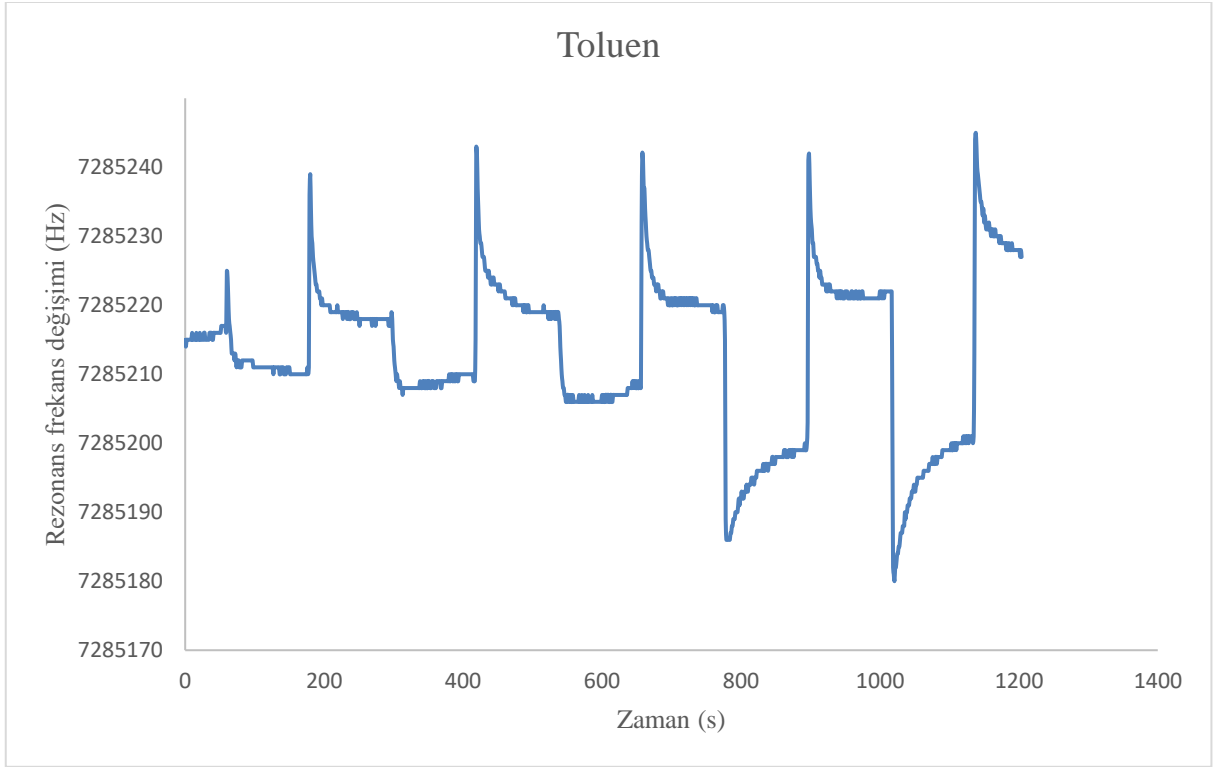
Şekil 3.12: Porp1 maddesinin benzen buharı ile 17.5 mN m^{-1} yüzey basınçta rezonans frekans grafiği.



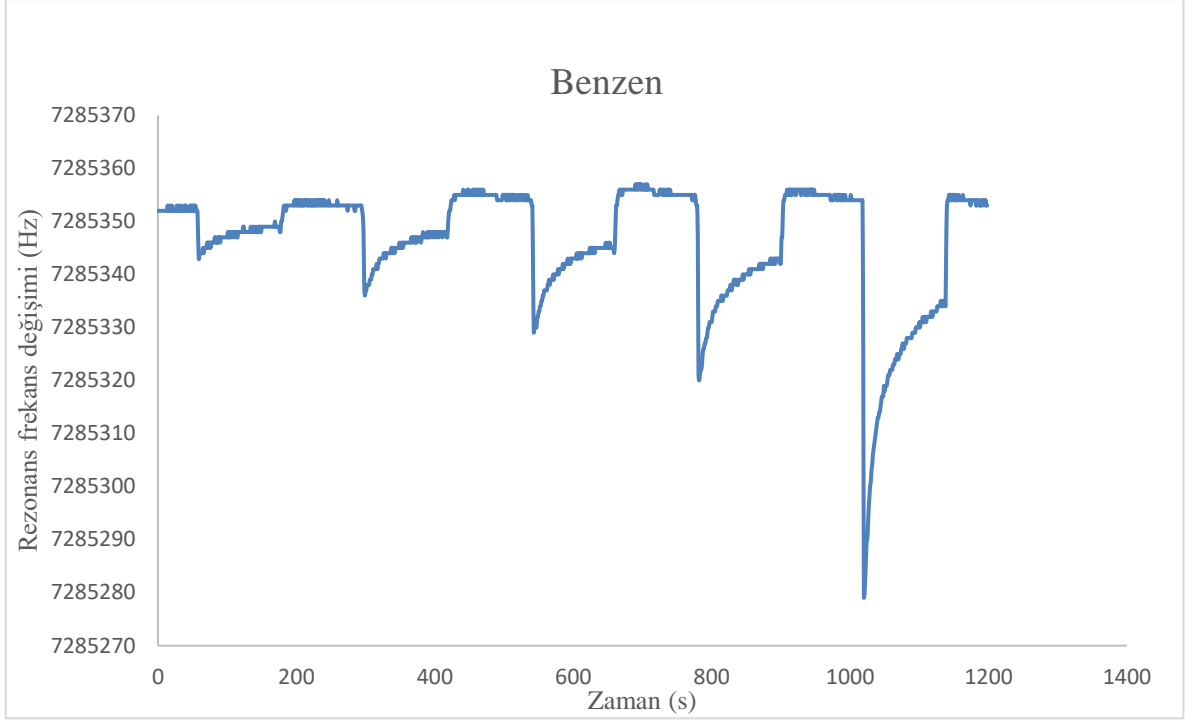
Şekil 3.13: Porp1 maddesinin kloroform buharı ile 17.5 mN m^{-1} yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.



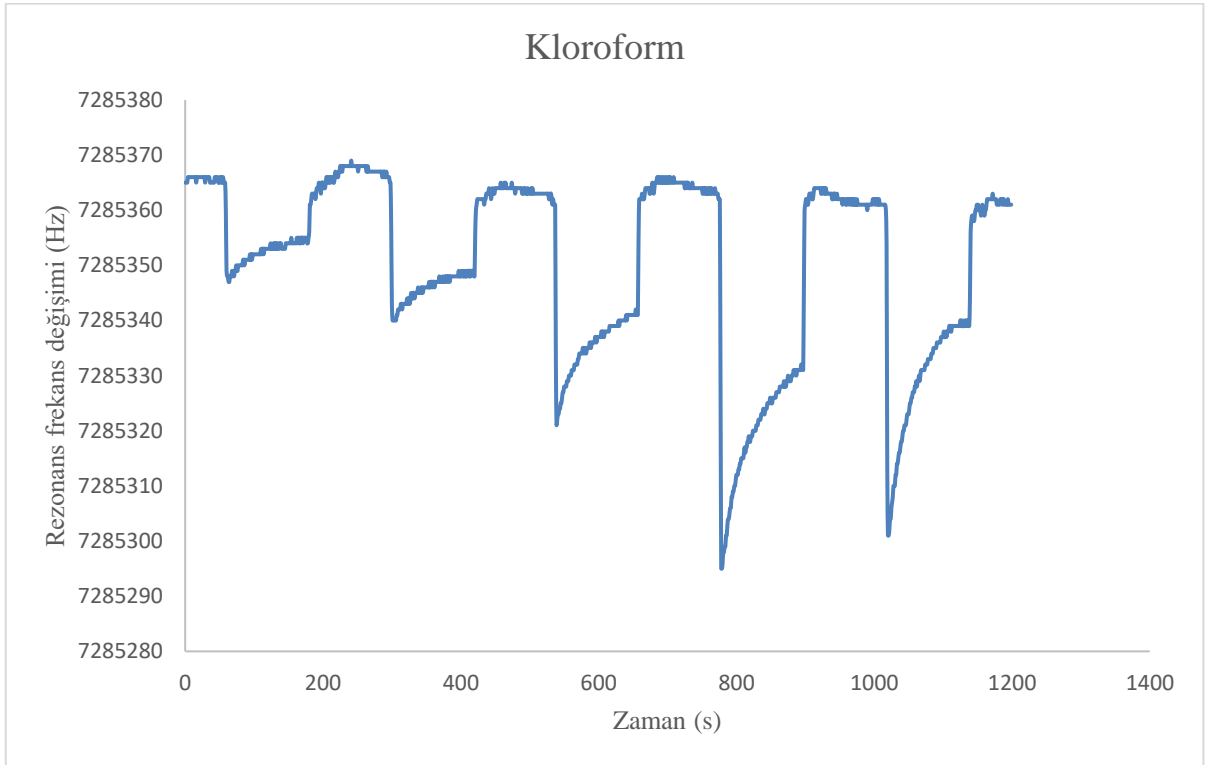
Şekil 3.14: Porp1 maddesinin metanol buharı ile 17.5 mN m^{-1} yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.



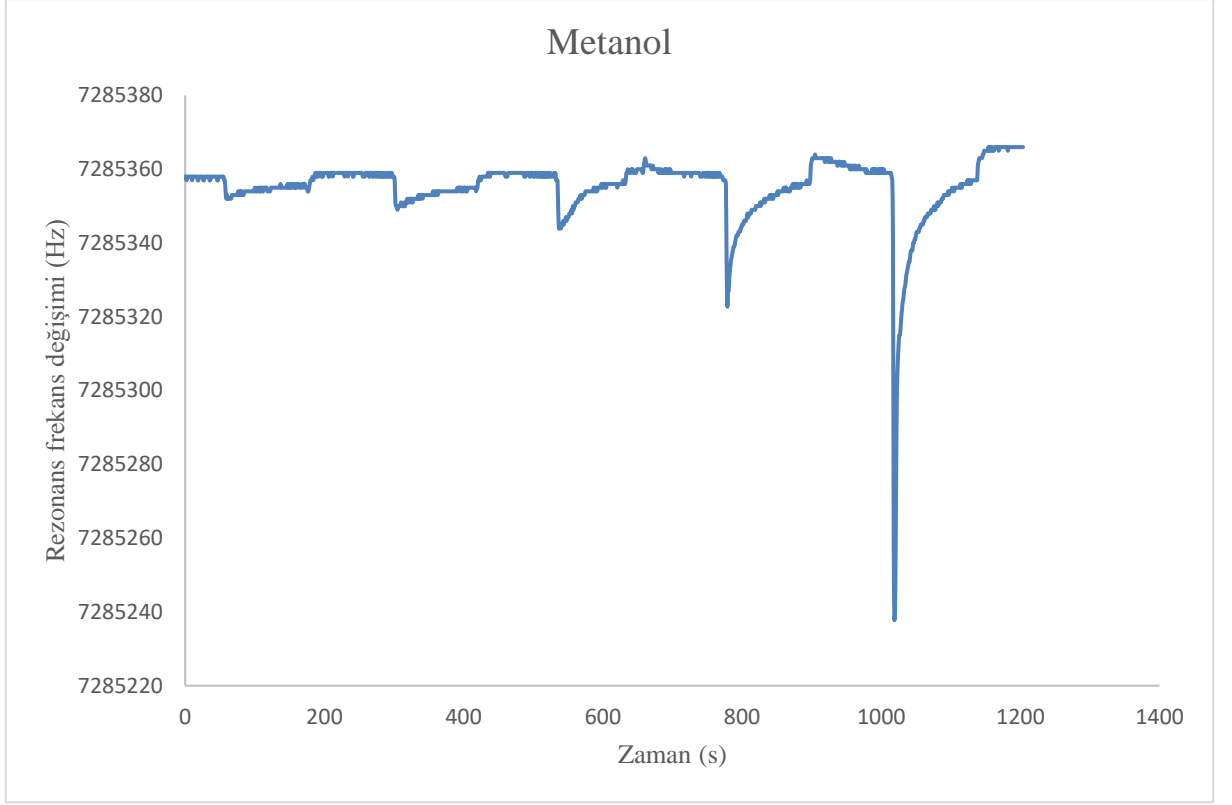
Şekil 3.15: Porp1 maddesinin toluen buharı ile 17.5 mN m^{-1} yüzey basınçta rezonans frekansı grafiği.



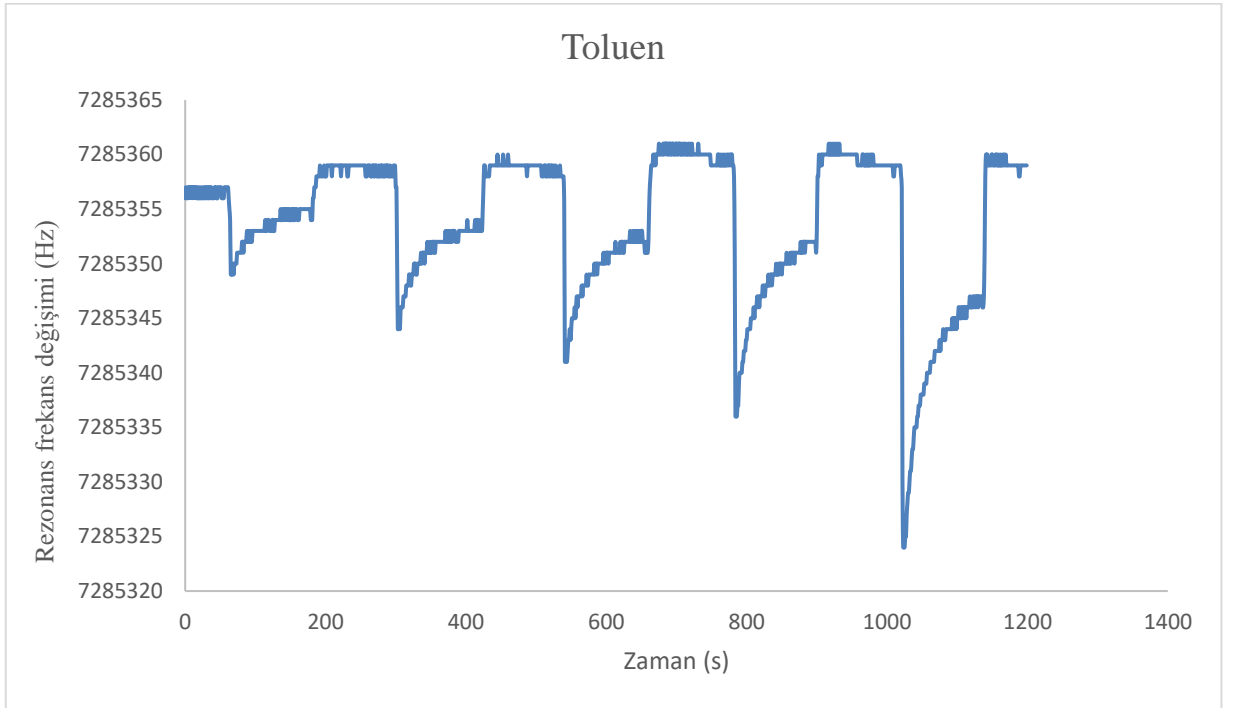
şekil 3.16: Porp2 maddesinin benzen buharı ile 17.5 mN m^{-1} yzey basınçta rezonans frekans grafiği.



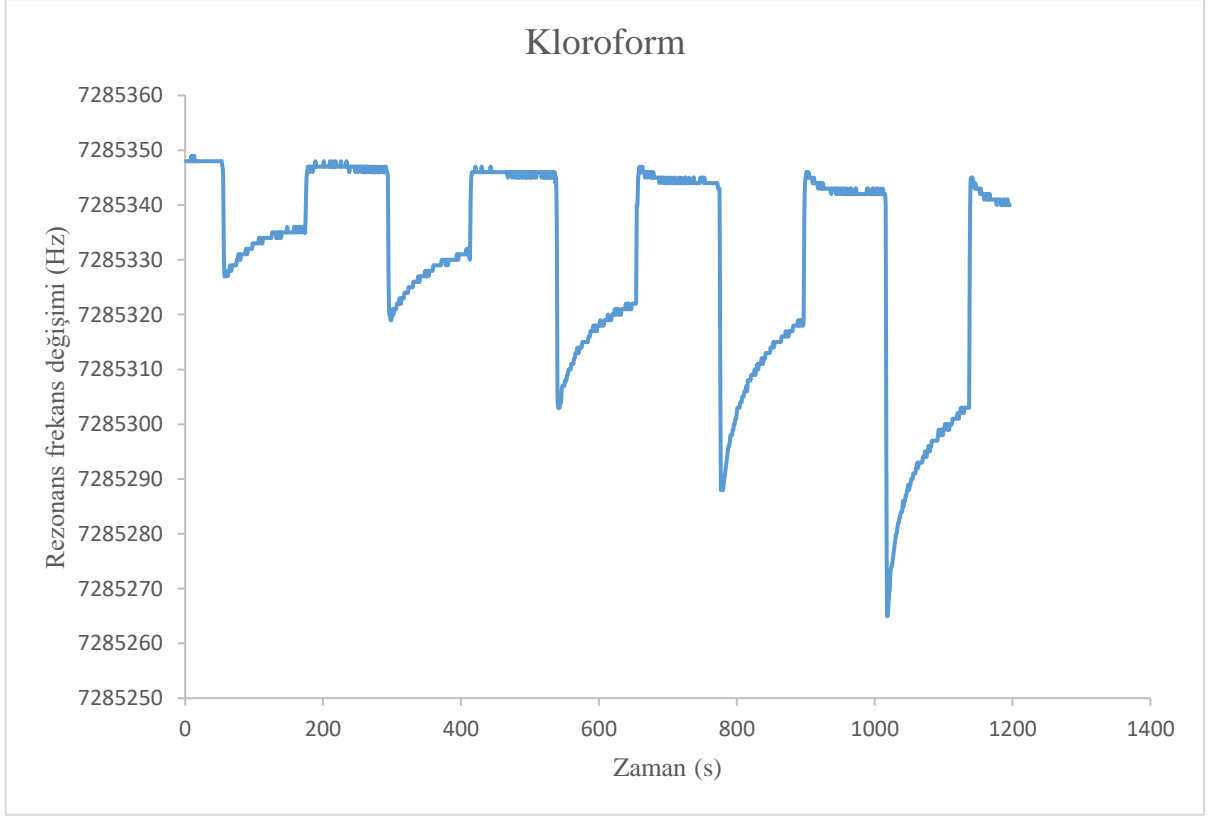
şekil 3.17: Porp2 maddesinin kloroform buharı ile 17.5 mN m^{-1} yzey basınçta rezonans frekans grafiği.



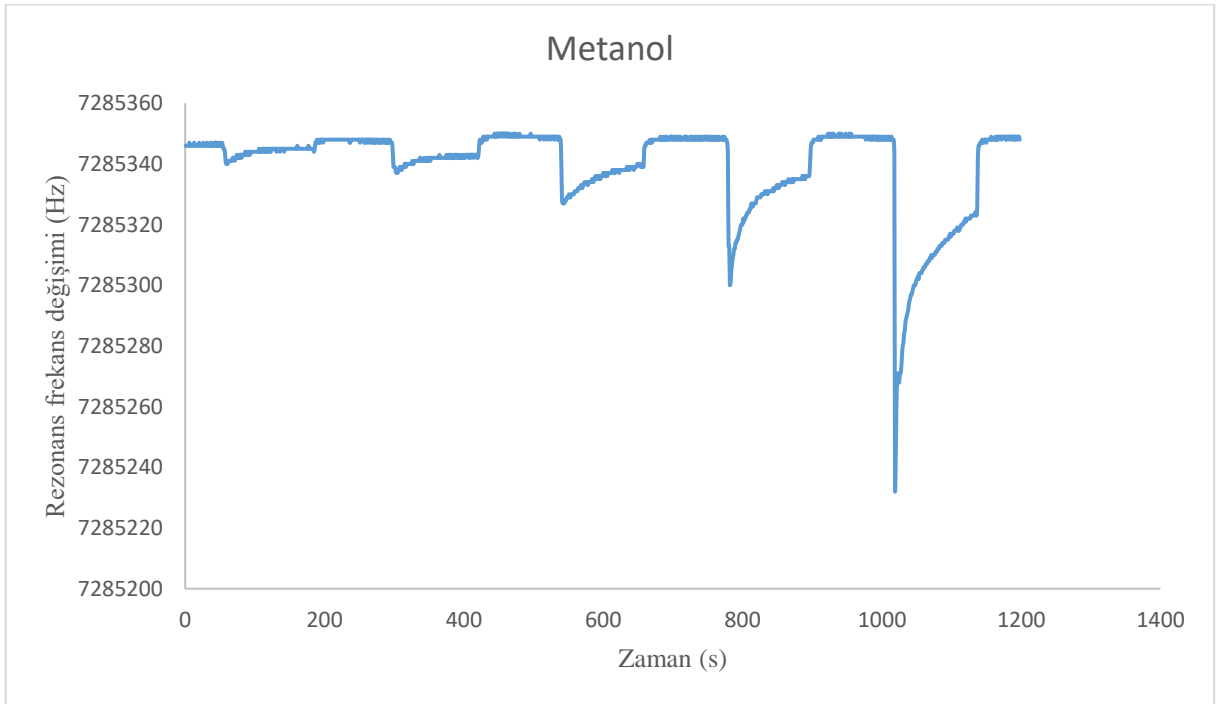
Şekil 3.18: Porp2 maddesinin metanol buharı ile 17.5 mN m^{-1} yüzey basınçta rezonans frekans grafiği.



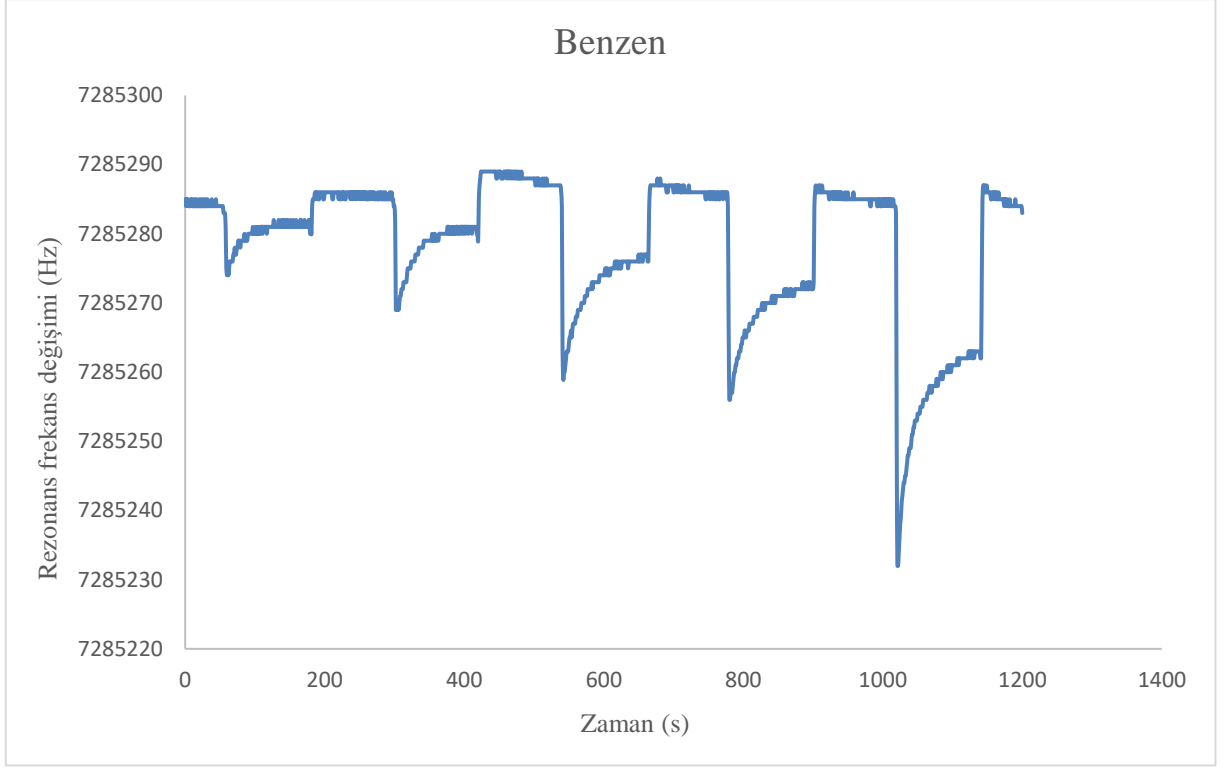
Şekil 3.19: Porp2 maddesinin toluen buharı ile 17.5 mN m^{-1} yüzey basınçta rezonans frekans grafiği



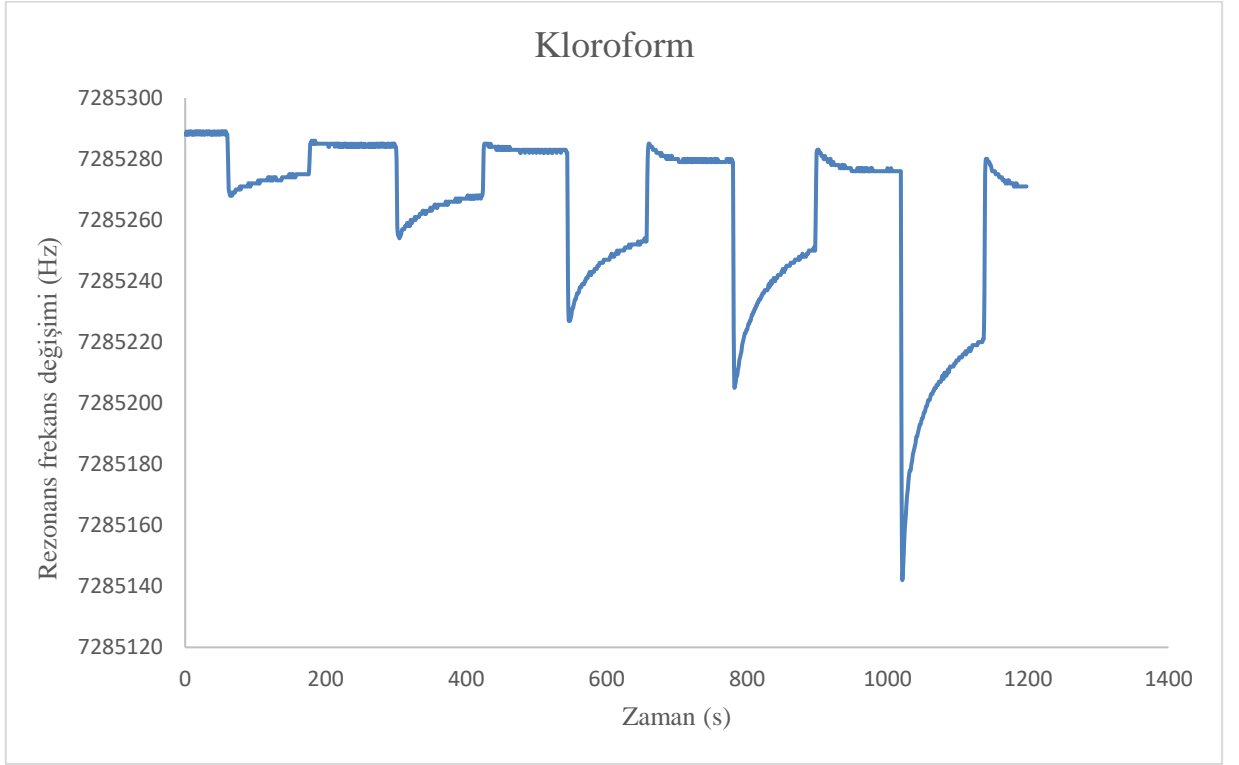
şekil 3.20: Porp3 maddesinin kloroform buharı ile 17.5 mN m^{-1} yüzey basınçta rezonans frekans grafiği



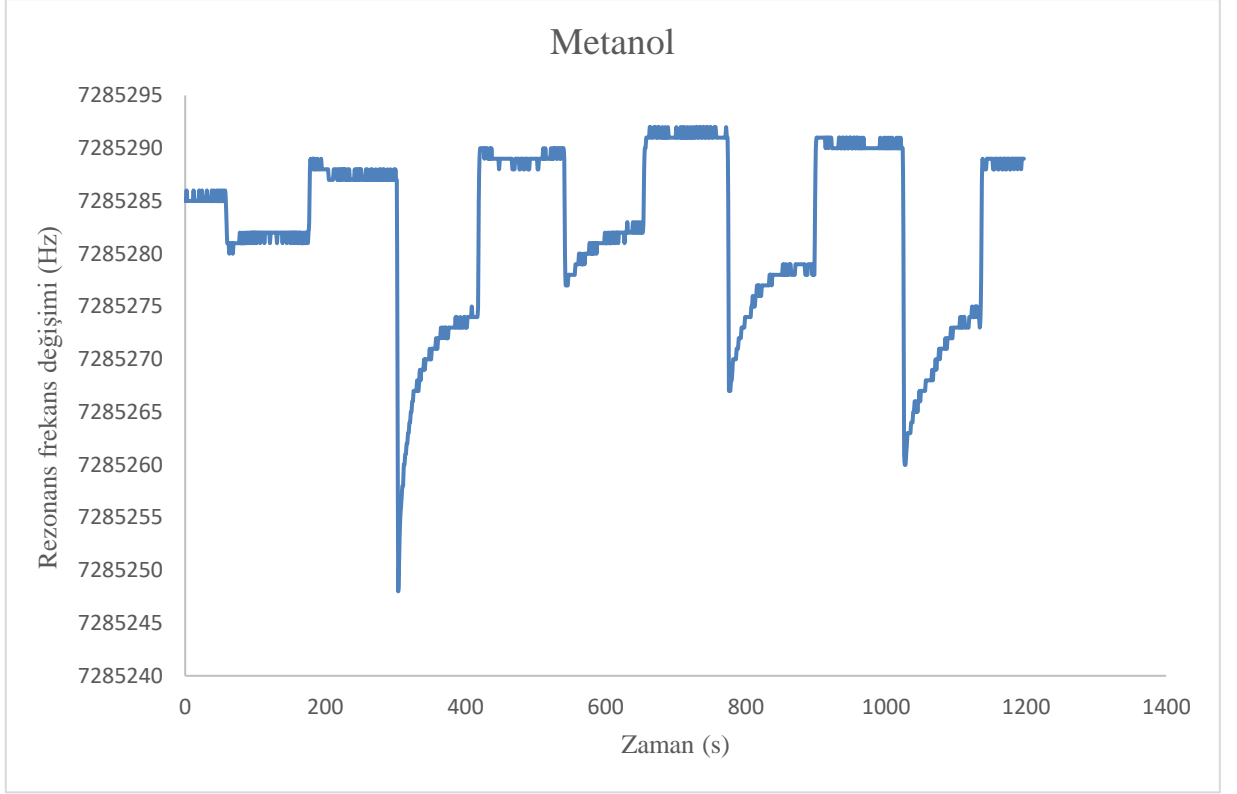
şekil 3.21: Porp3 maddesinin metanol buharı ile 17.5 mN m^{-1} yüzey basınçta rezonans frekans grafiği.



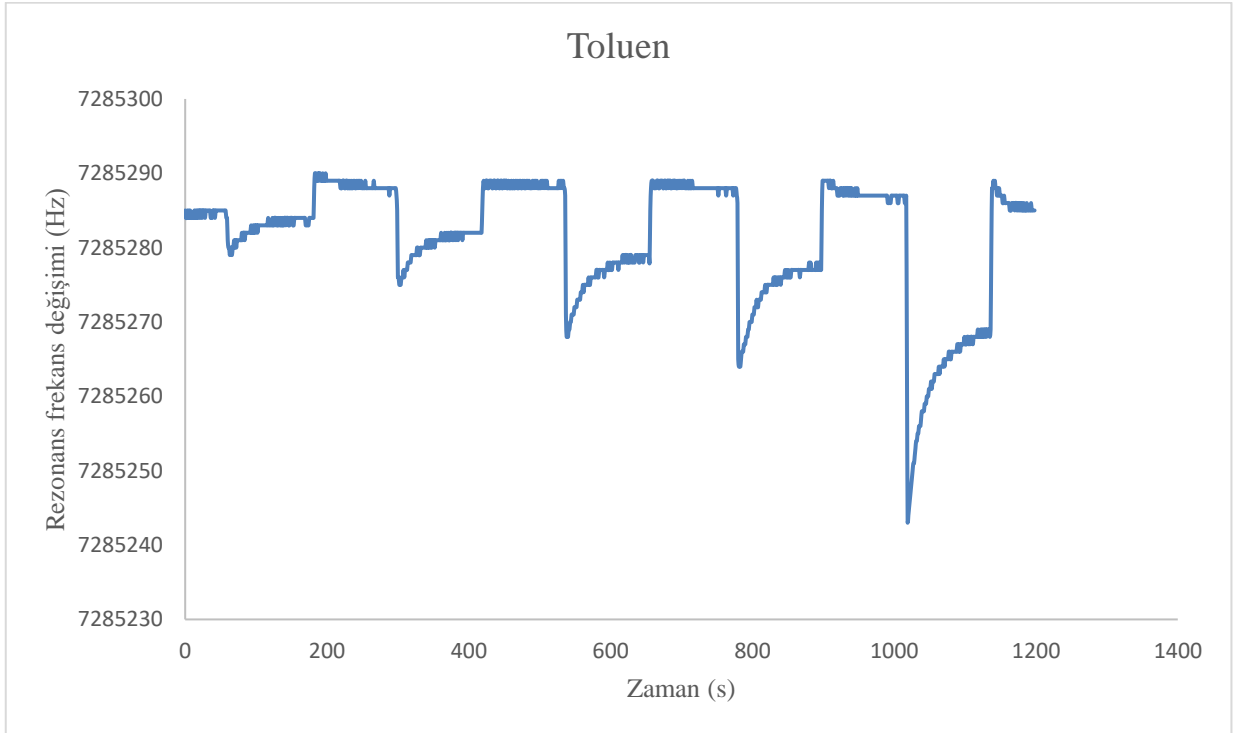
şekil 3.22: Porp4 maddesinin benzen buharı ile 17.5 mN m^{-1} yüzey basınçta rezonans frekans grafiği.



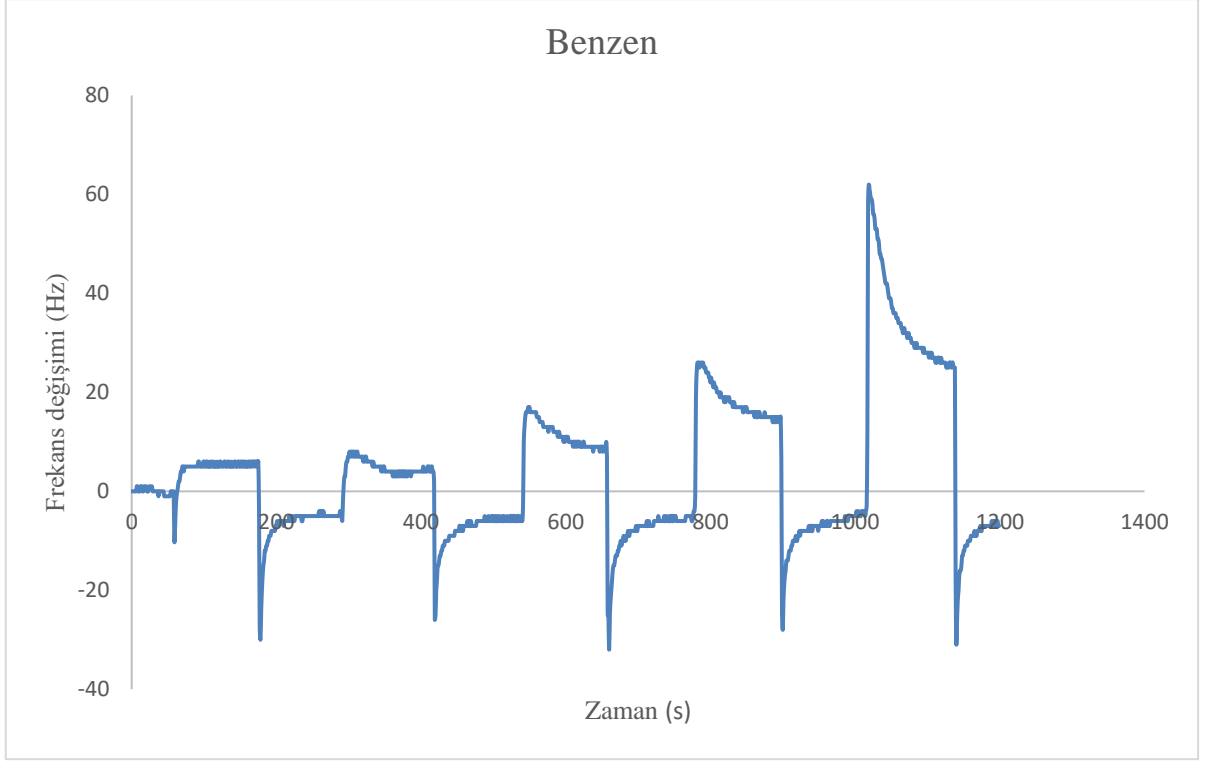
şekil 3.23: Porp4 maddesinin kloroform buharı ile 17.5 mN m^{-1} yüzey basınçta rezonans frekans grafiği.



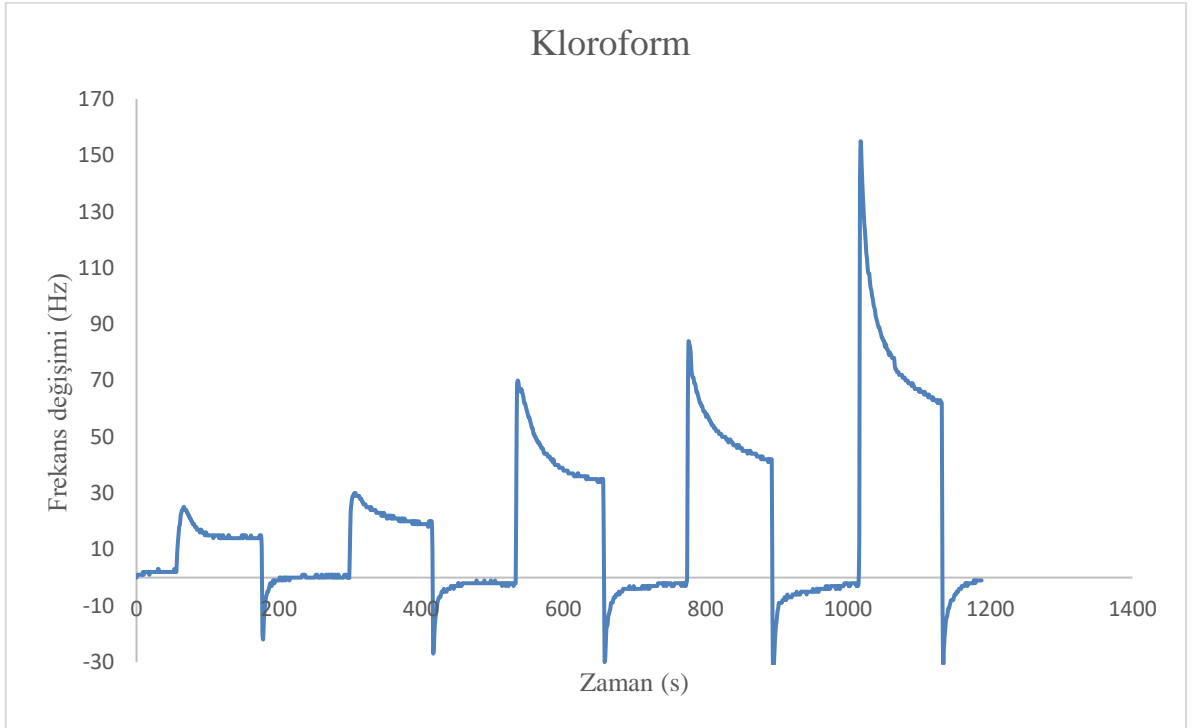
şekil 3.24: Porp4 maddesinin metanol buharı ile 17.5 mN m^{-1} yzey basınçta rezonans frekans grafiği.



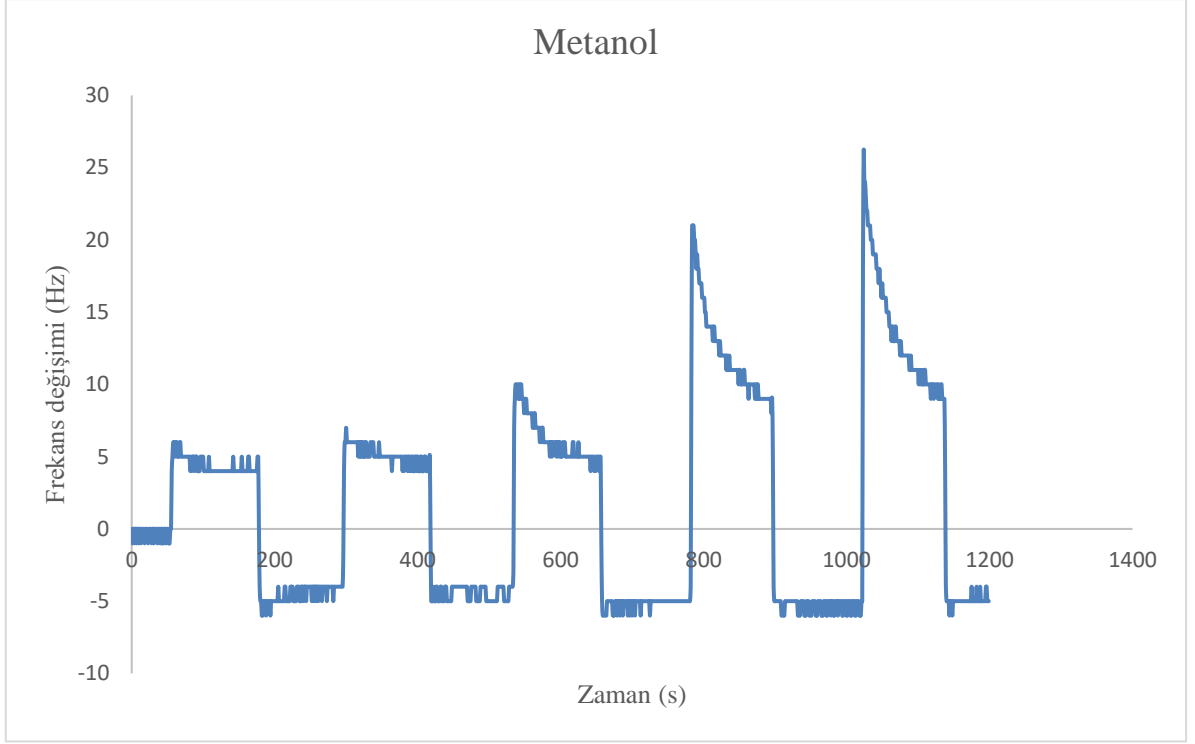
şekil 3.25: Porp4 maddesinin toluen buharı ile 17.5 mN m^{-1} yzey basınçta rezonans frekans grafiği.



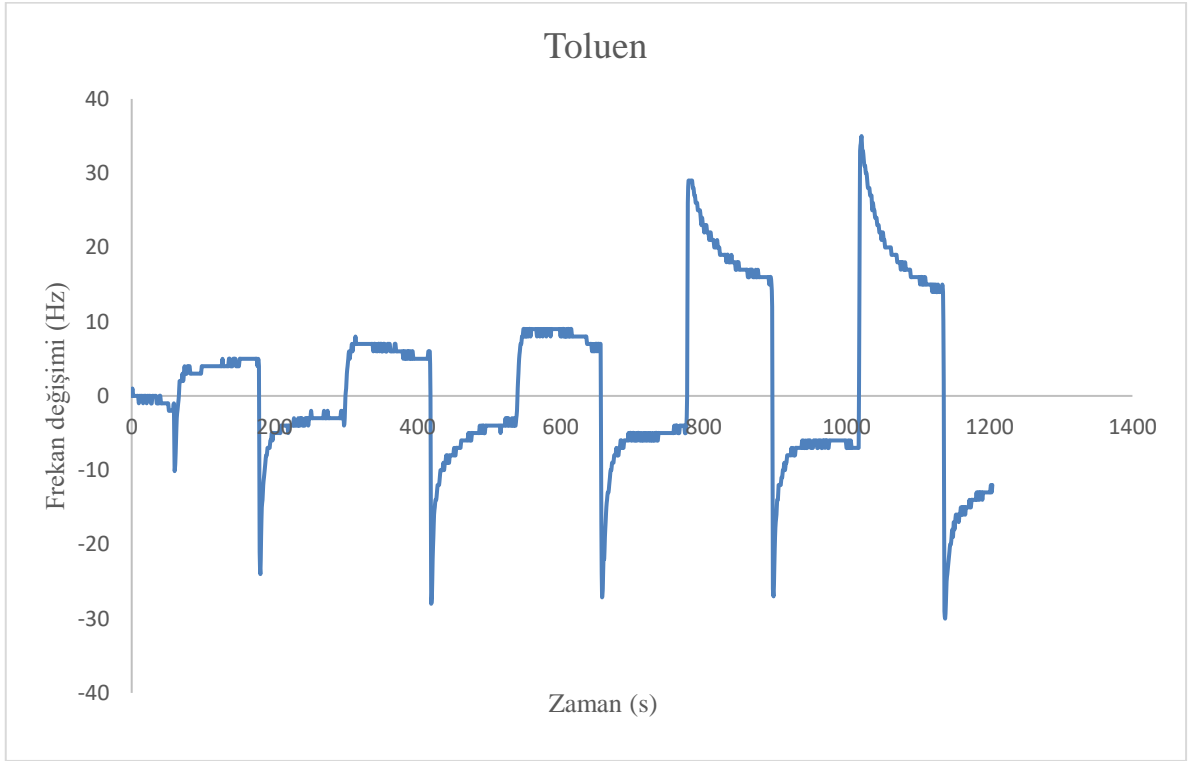
şekil 3.26: Porp1 maddesinin benzen buharı ile 17.5 mN m^{-1} yzey basıncağta kinetik grafiği.



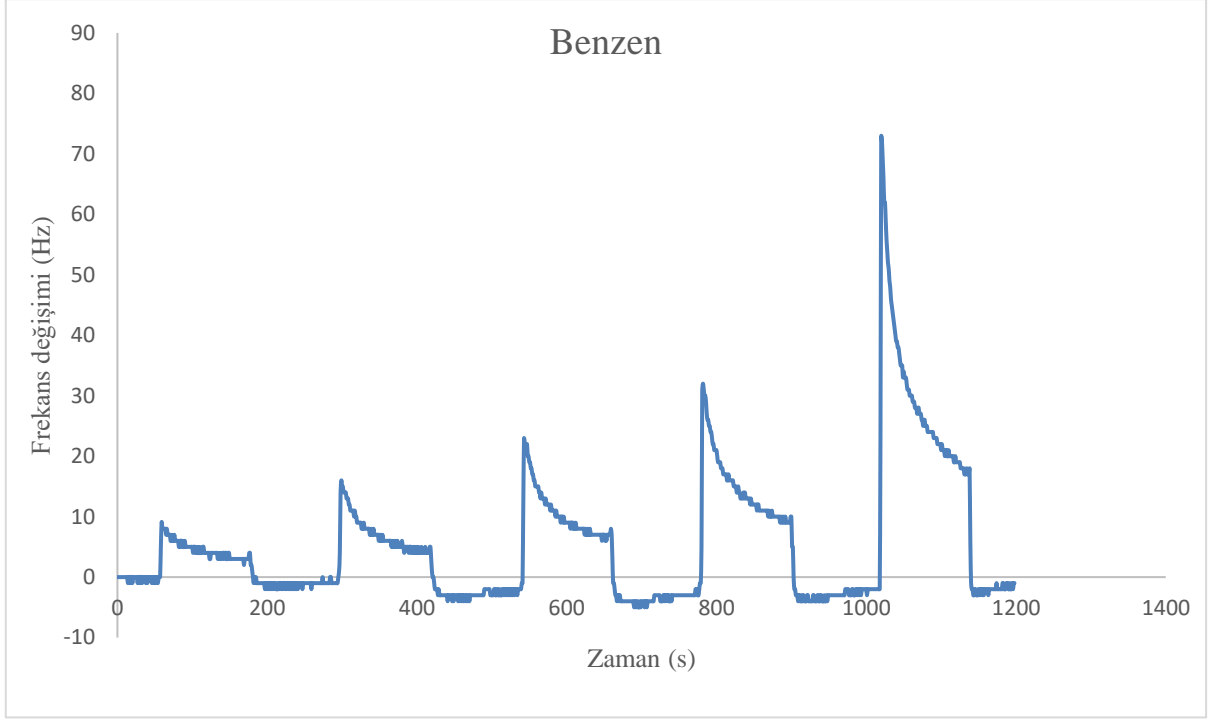
şekil 3.27: Porp1 maddesinin kloroform buharı ile 17.5 mN m^{-1} yzey basıncağta kinetik grafiği.



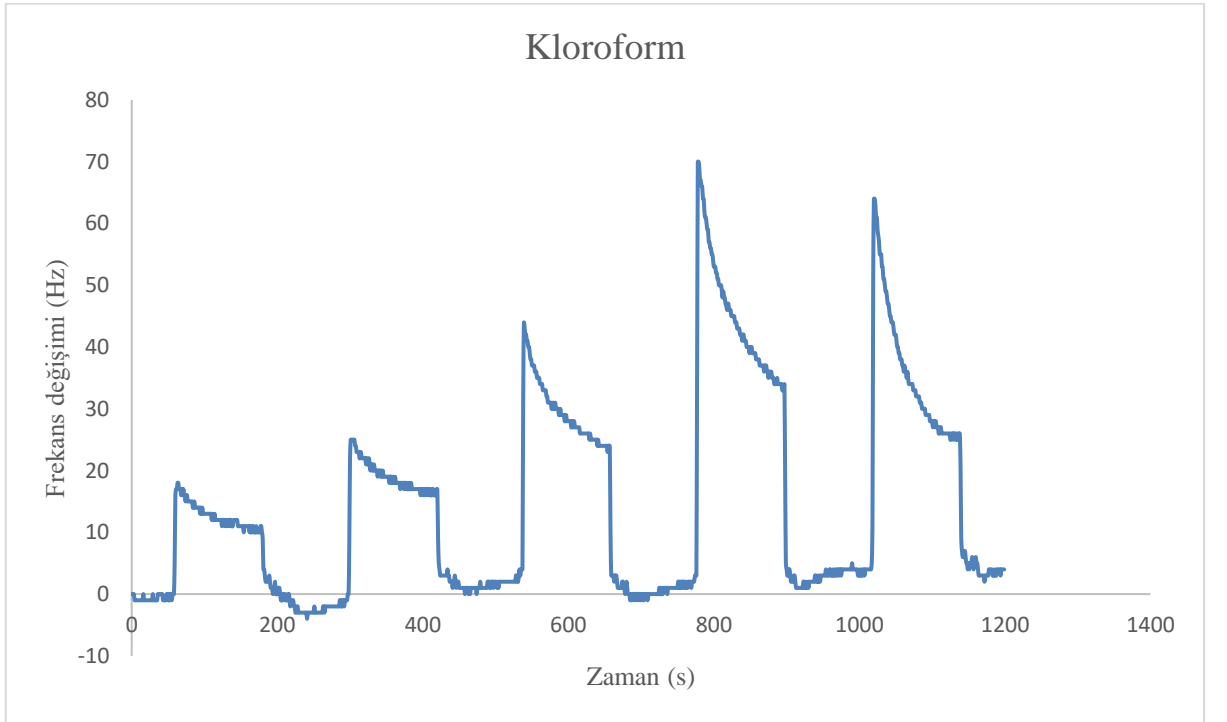
şekil 3.28: Porp1 maddesinin metanol buharı ile 17.5 mN m^{-1} yzey basıncağta kinetik grafiği.



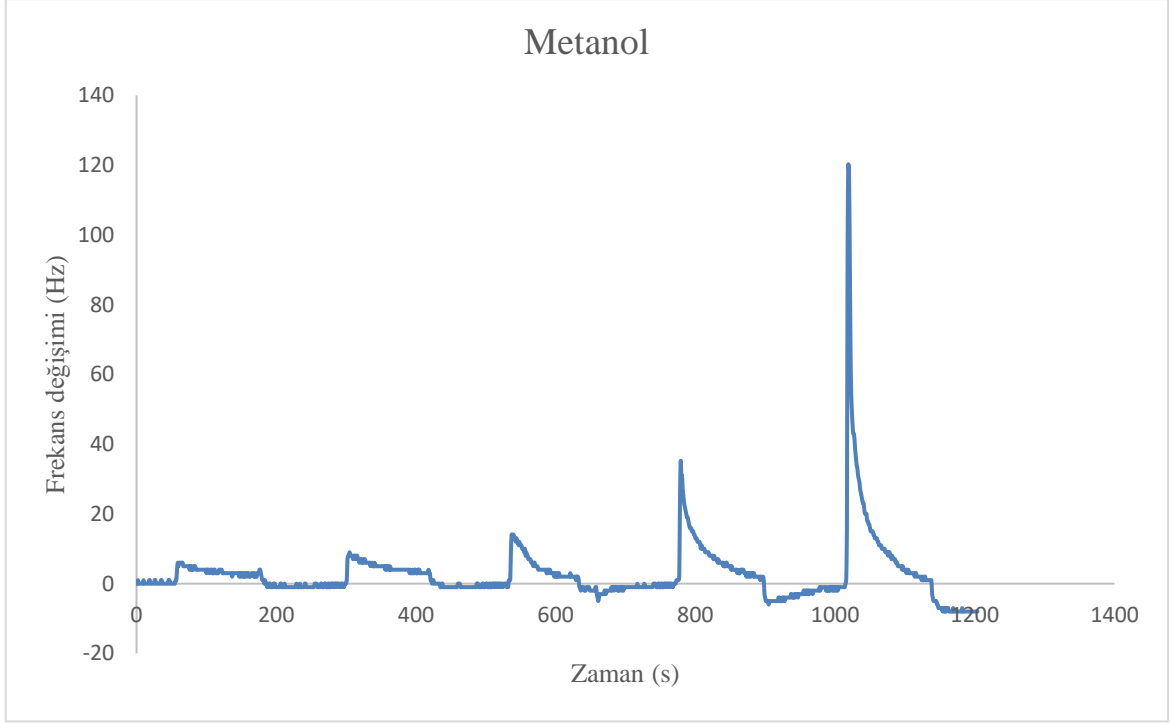
şekil 3.29: Porp1 maddesinin toluen buharı ile 17.5 mN m^{-1} yzey basıncağta kinetik grafiği.



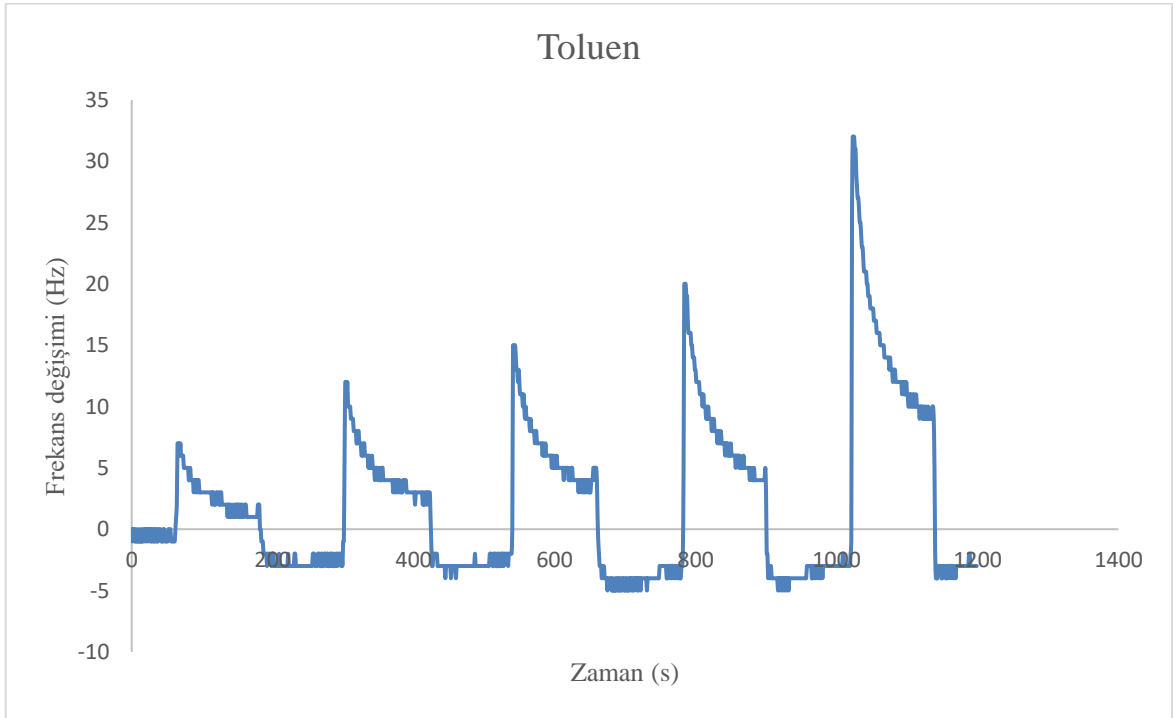
şekil 3.30: Porp2 maddesinin benzen buharı ile 17.5 mN m^{-1} yüzey basınçta kinetik grafiği.



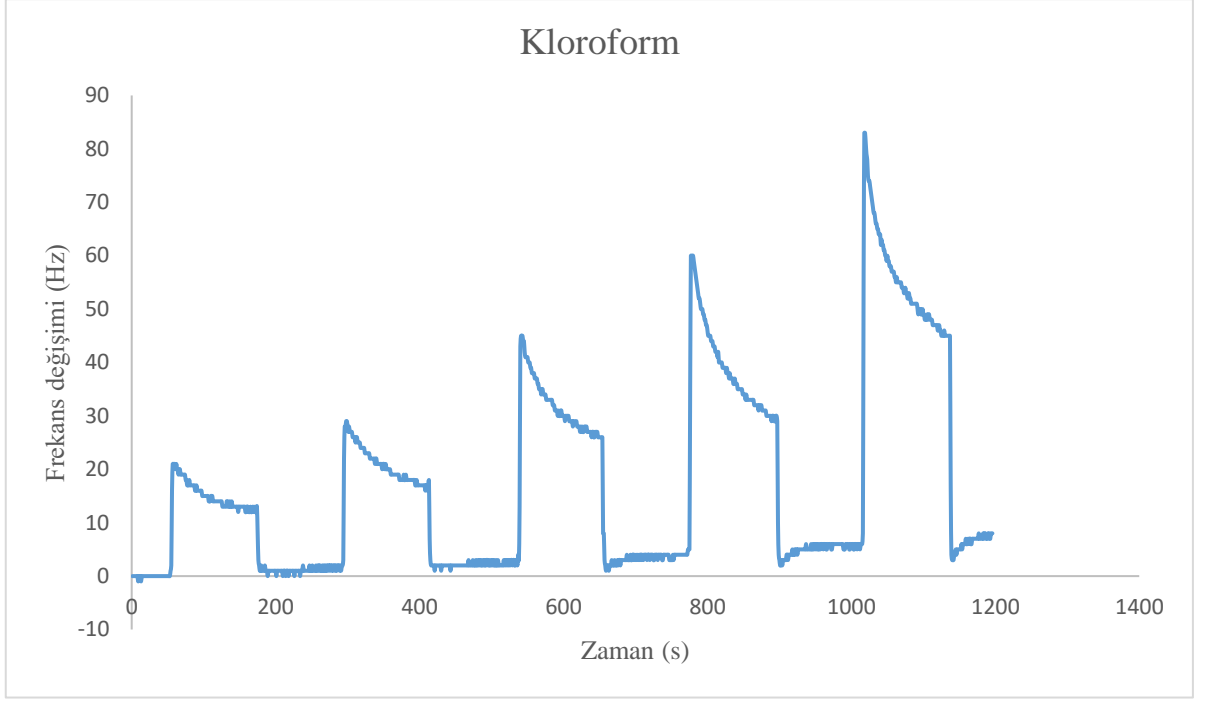
şekil 3.31: Porp2 maddesinin kloroform buharı ile 17.5 mN m^{-1} yüzey basınçta kinetik grafiği.



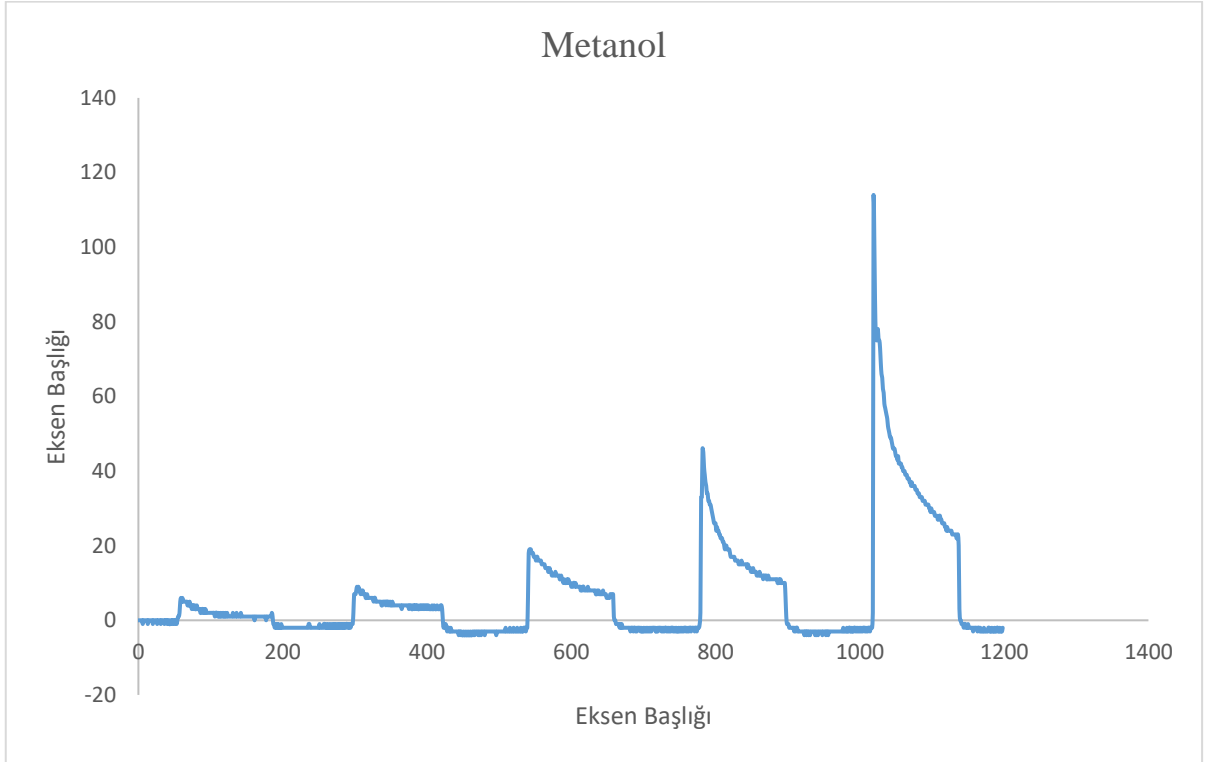
şekil 3.32: Porp2 maddesinin metanol buharı ile 17.5 mN m^{-1} yzey basınçta kinetik grafiği.



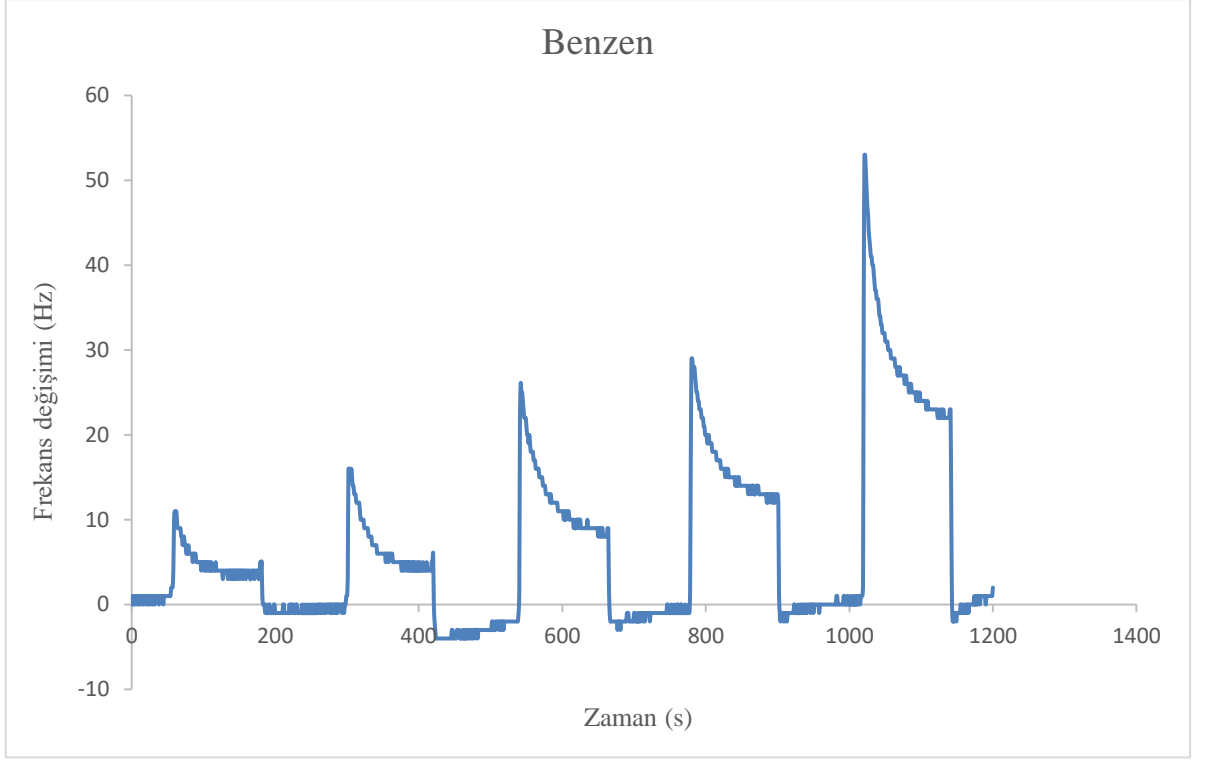
şekil 3.33: Porp2 maddesinin toluen buharı 17.5 mN m^{-1} yzey basınçta kinetik grafiği.



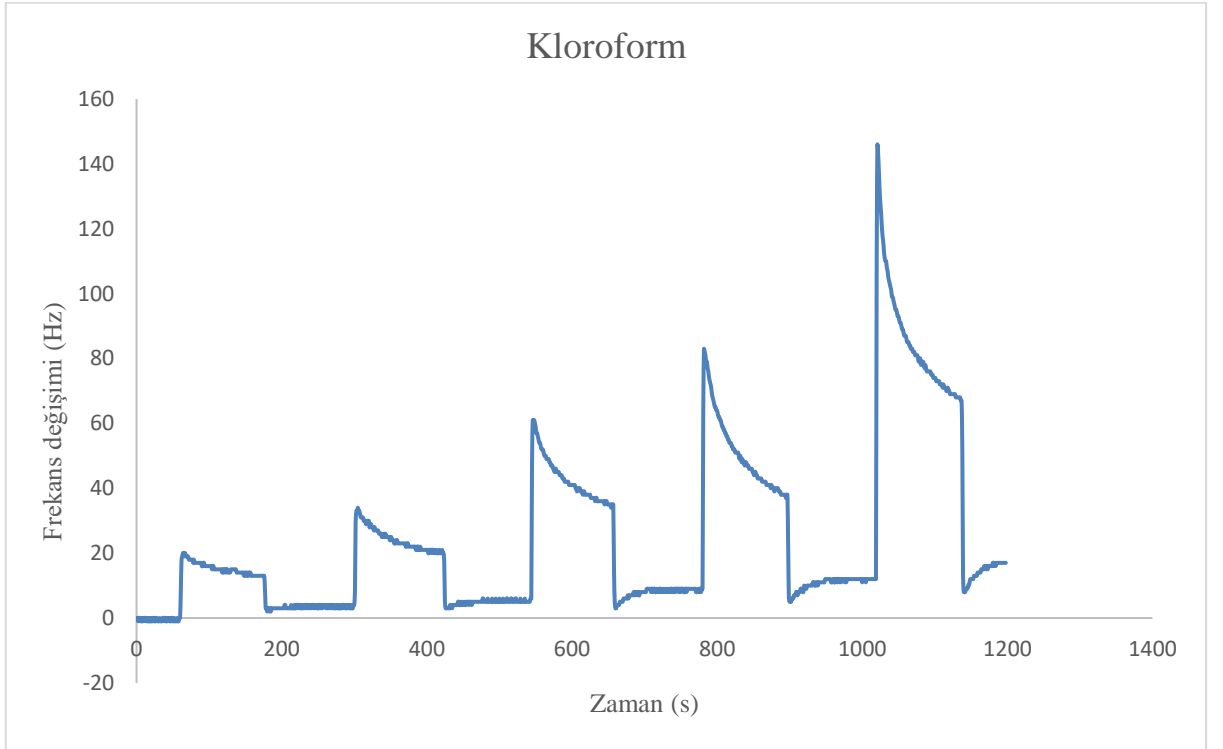
Şekil 3.34: Porp3 maddesinin kloroform buharı 17.5 mN m^{-1} yüzey basınçta kinetik grafiği.



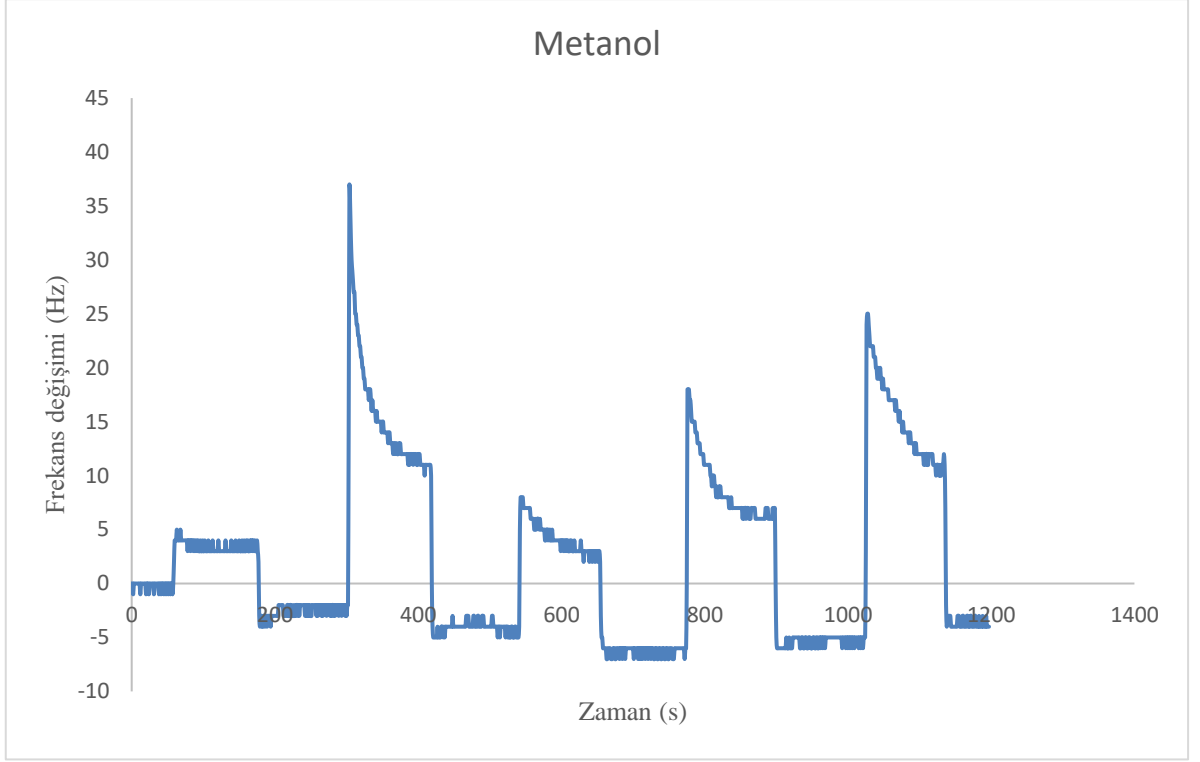
Şekil 3.35: Porp3 maddesinin metanol buharı 17.5 mN m^{-1} yüzey basınçta kinetik grafiği.



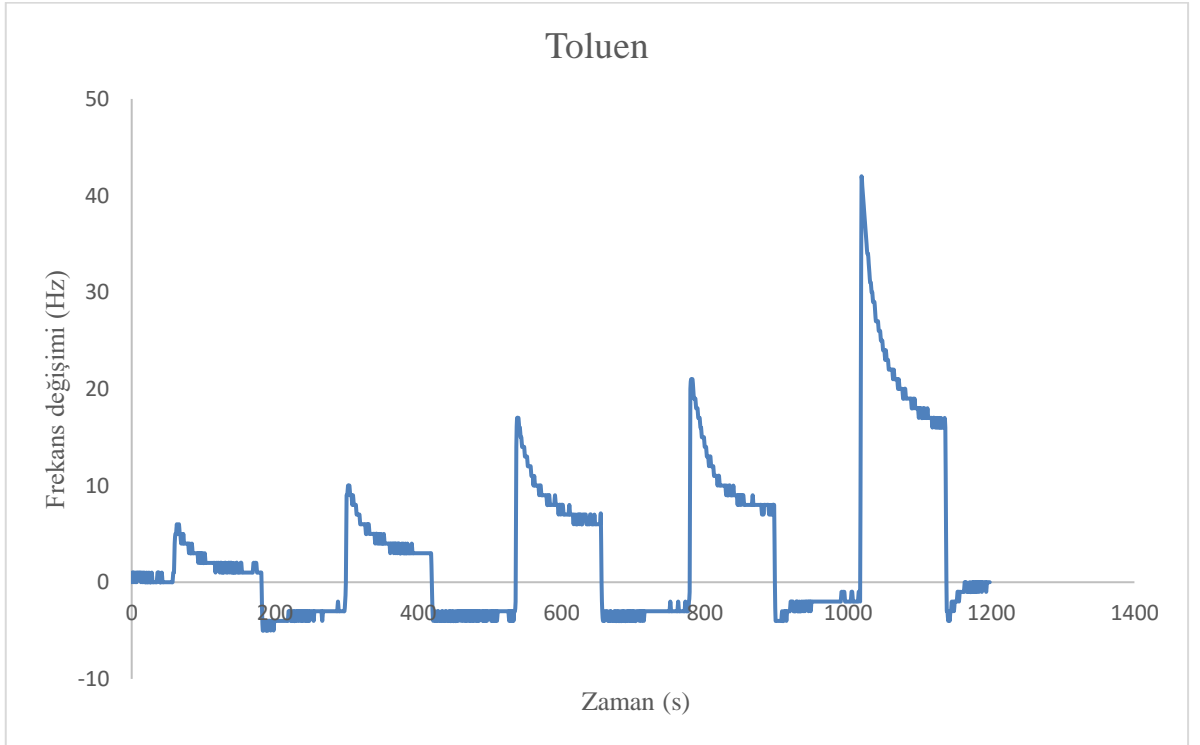
şekil 3.36: Porp4 maddesinin benzen buharı ile 17.5 mN m^{-1} yzey basıncaa kinetik grafiği.



şekil 3.37: Porp4 maddesinin kloroform buharı ile 17.5 mN m^{-1} yzey basıncaa kinetik grafiği.

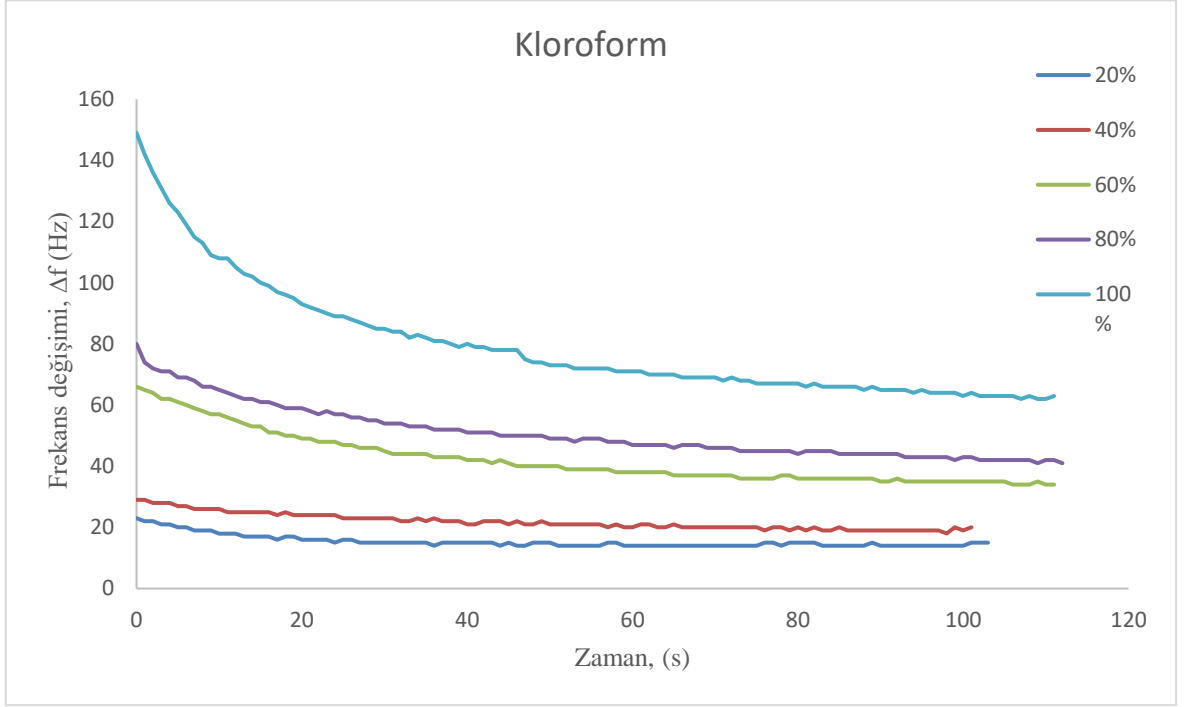


şekil 3.38: Porp4 maddesinin metanol buharı ile 17.5 mN m^{-1} yzey basınca ta kinetik grafiği.



şekil 3.39: Porp4 maddesinin toluen buharı ile 17.5 mN m^{-1} yzey basınca ta kinetik grafiği.

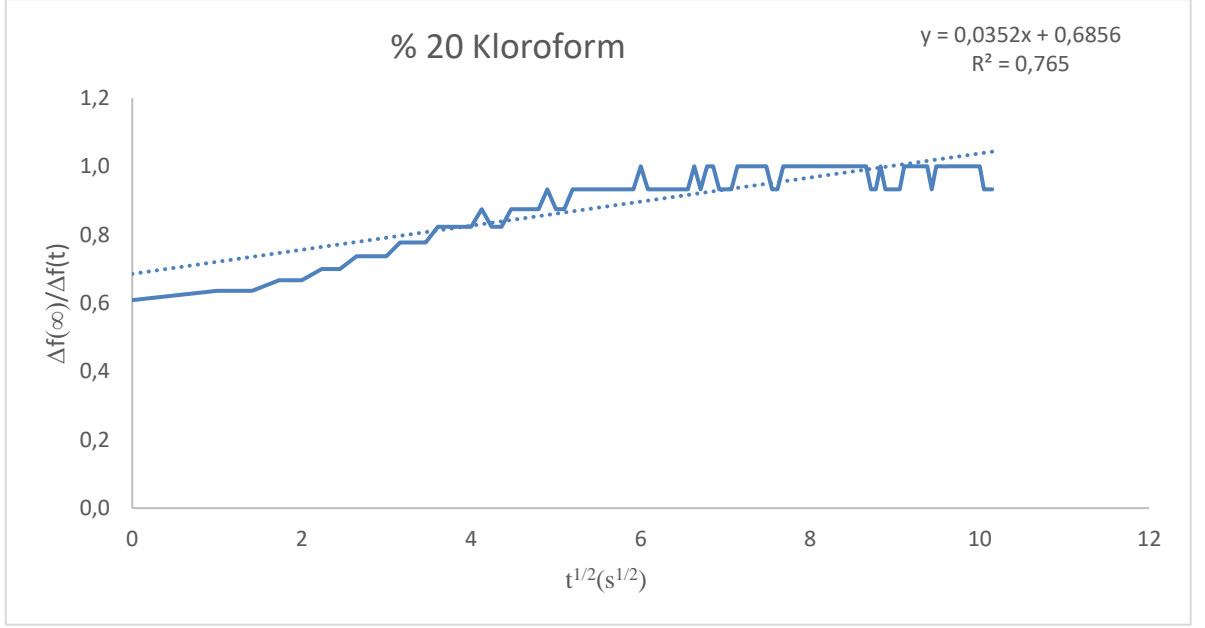
3.3.2 Porfirin Maddesinin Gaz Ölçümleri



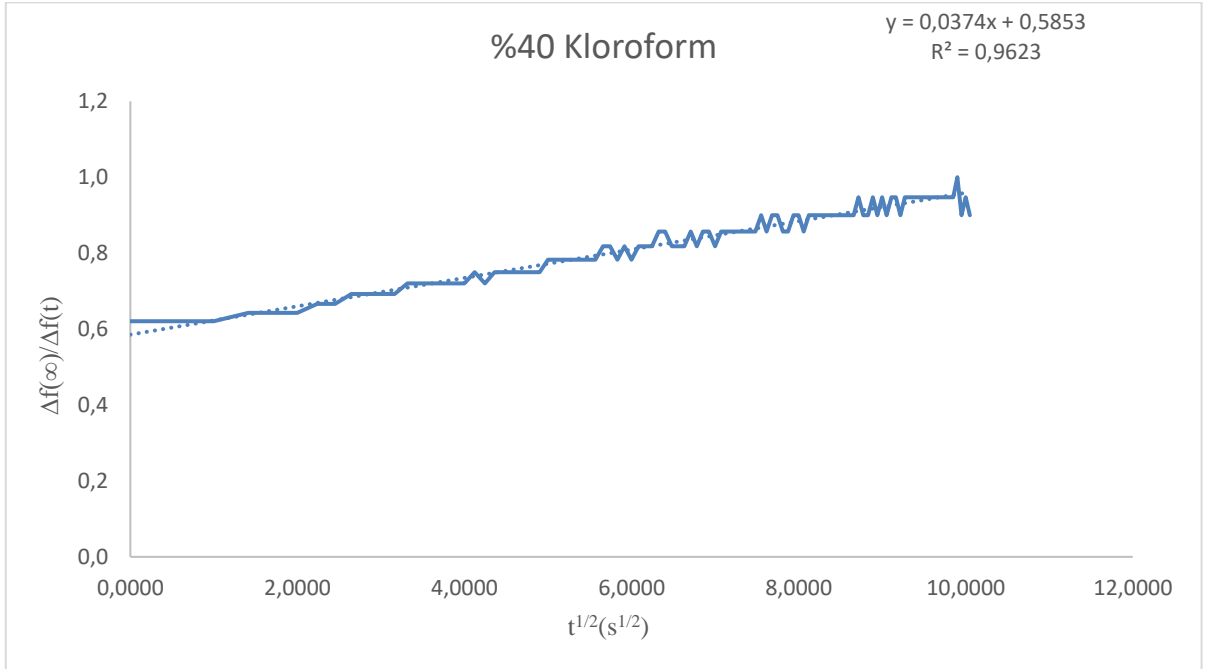
Şekil 3.40: Porp1 maddesinin kloroform buharı ile etkileşimi.



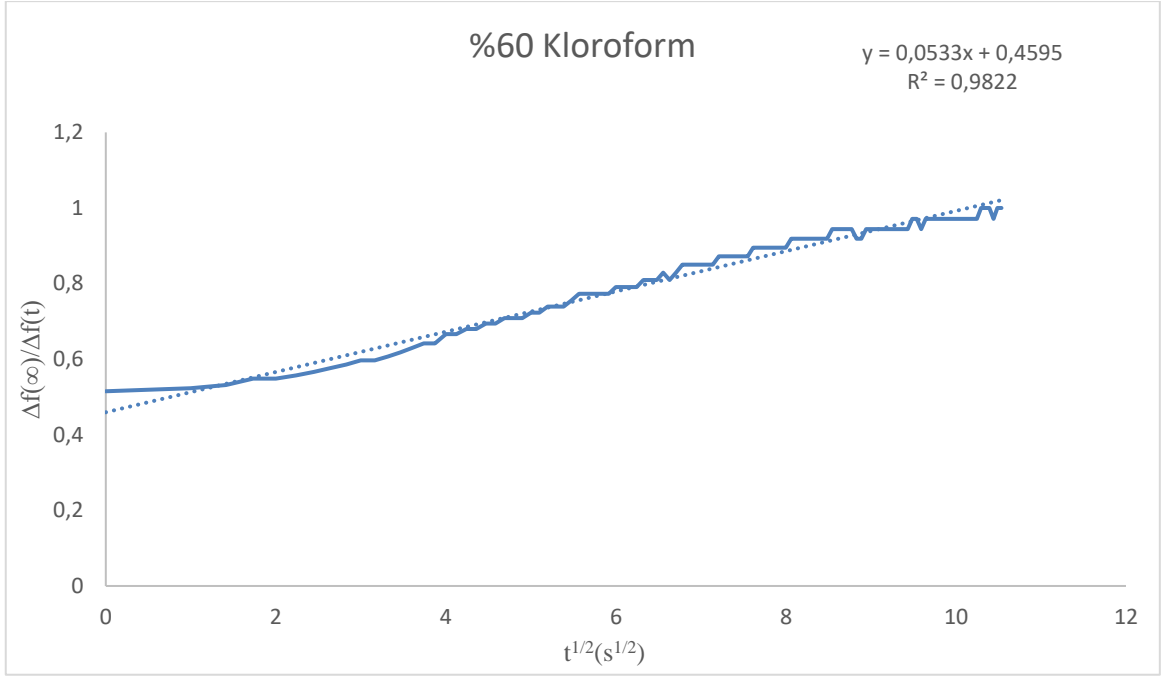
Şekil 3.41: Porp1 maddesinin kloroform buharının zamana karşı frekans grafiği.



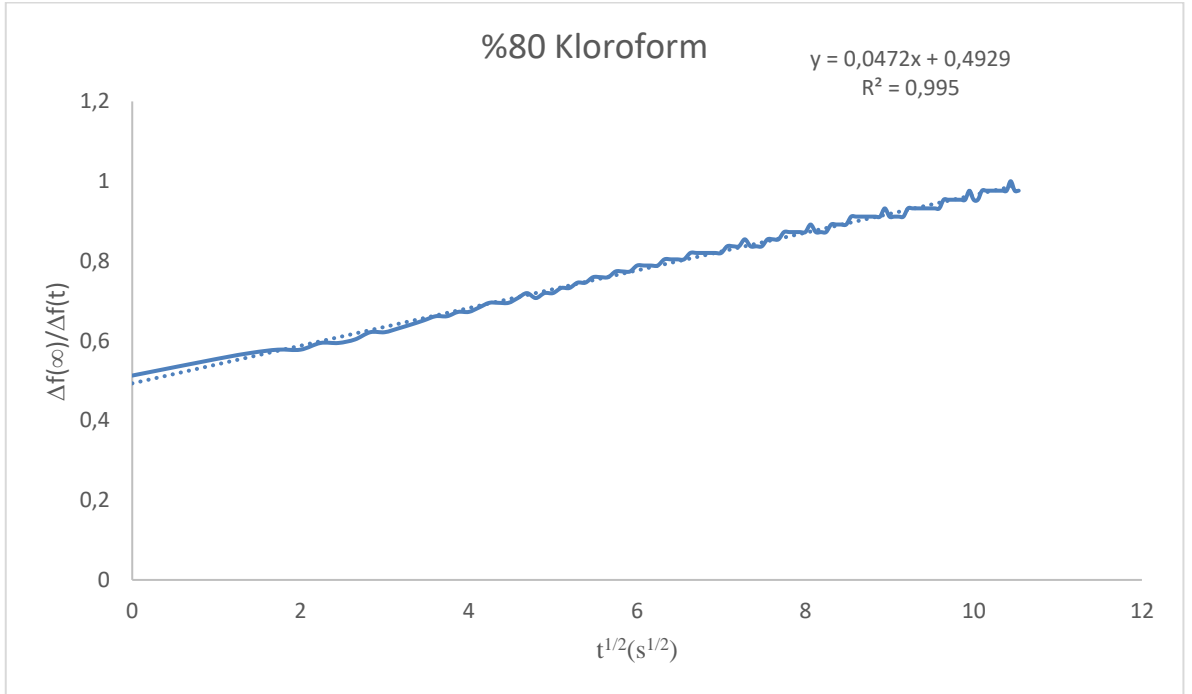
Şekil 3.42: Porp1 maddesinin %20 kloroform için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.



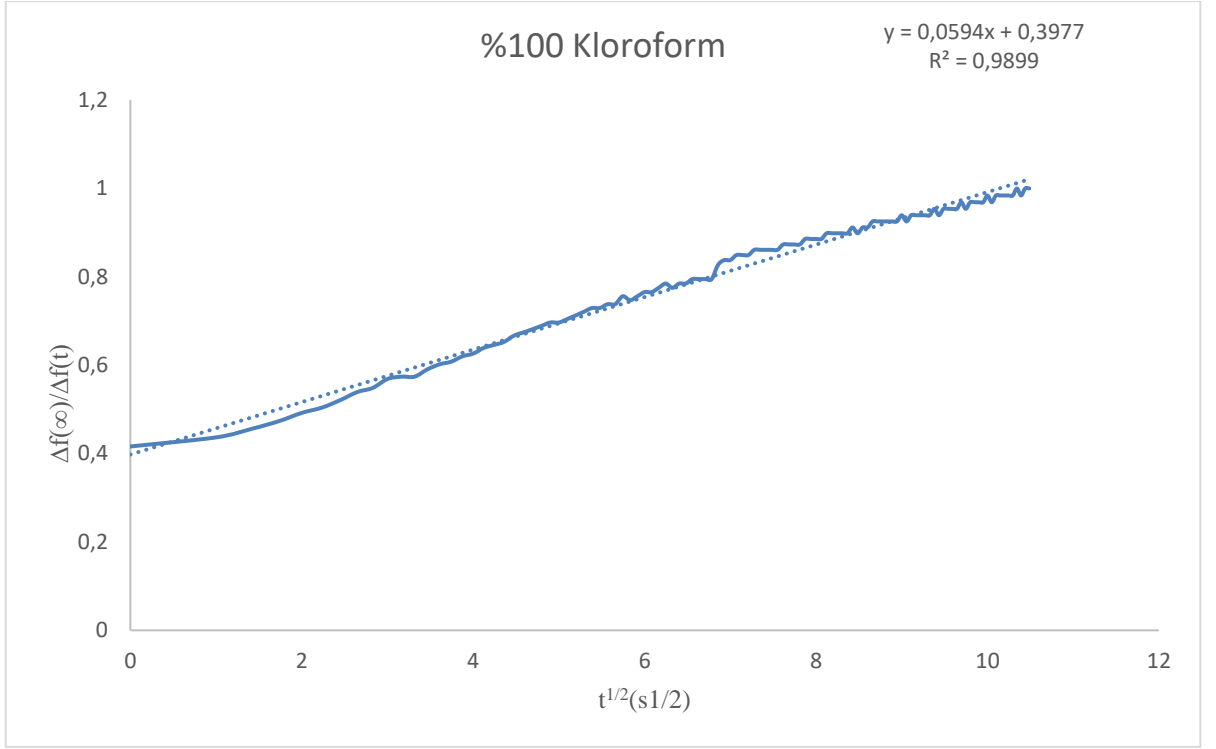
Şekil 3.43: Porp1 maddesinin %40 kloroform için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.



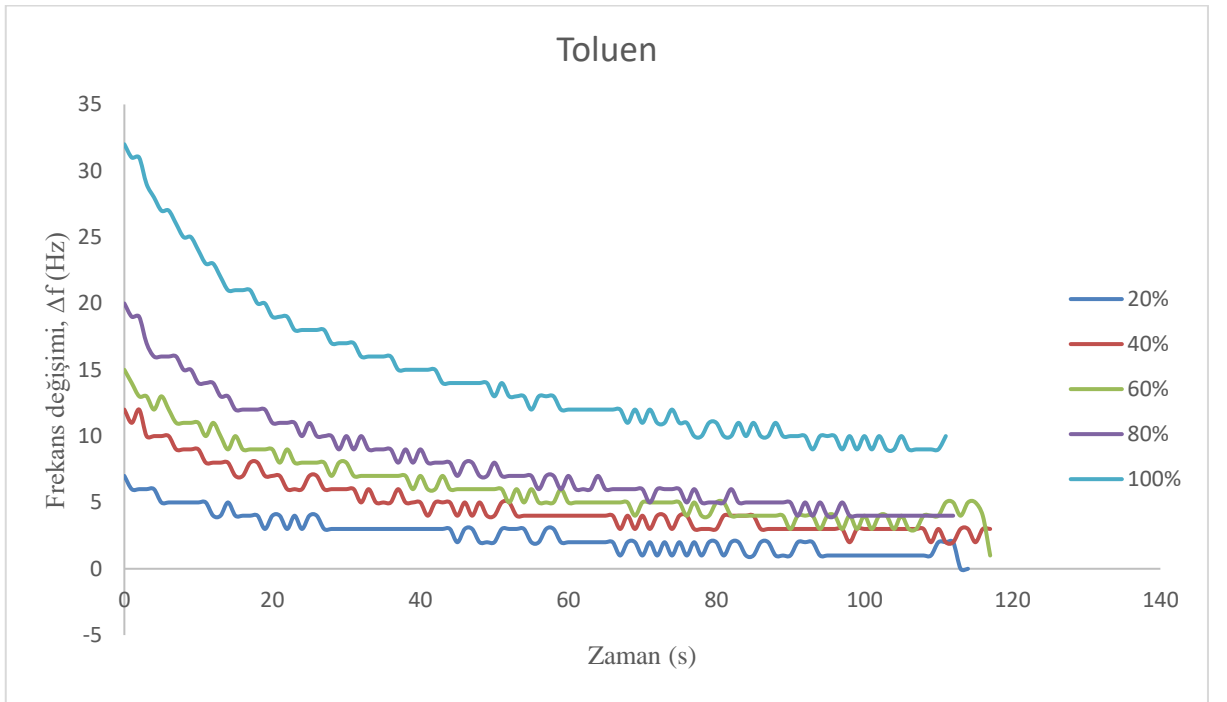
Şekil 3.44: Porp1 maddesinin %60 kloroform için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.



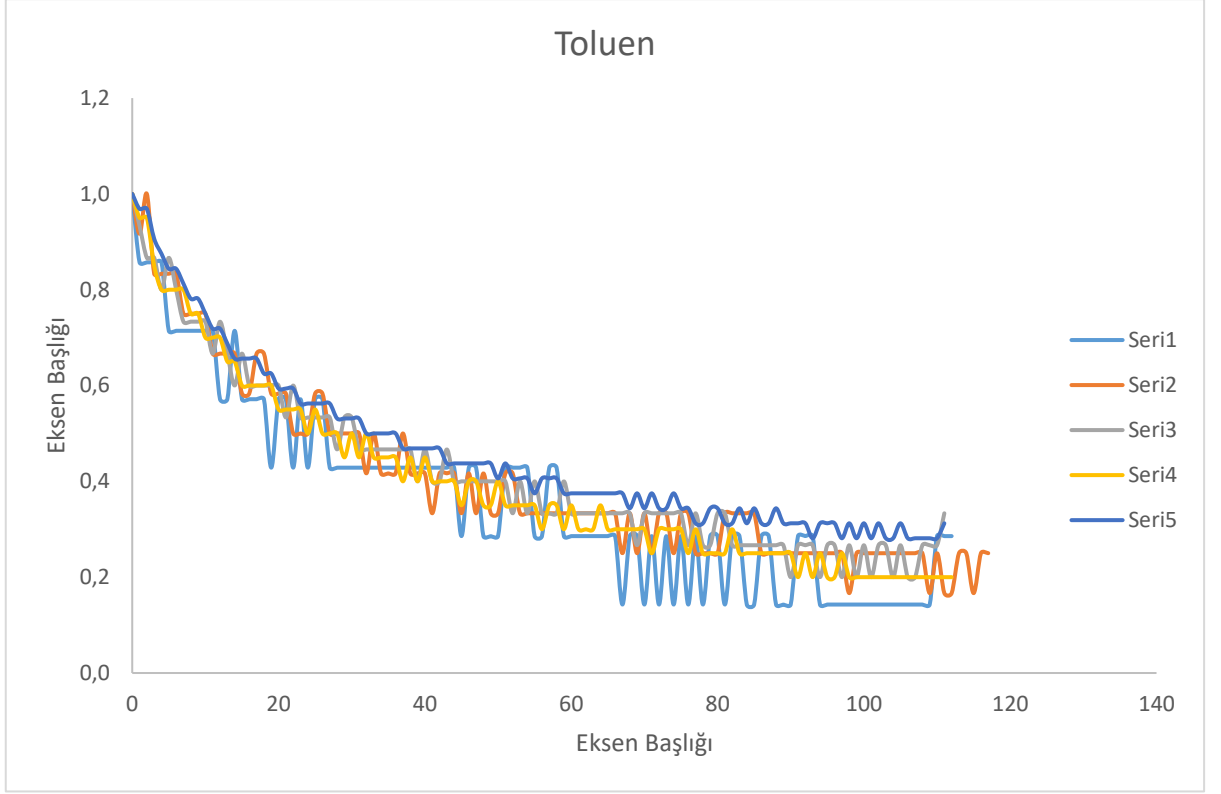
Şekil 3.45: Porp1 maddesinin %80 kloroform için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.



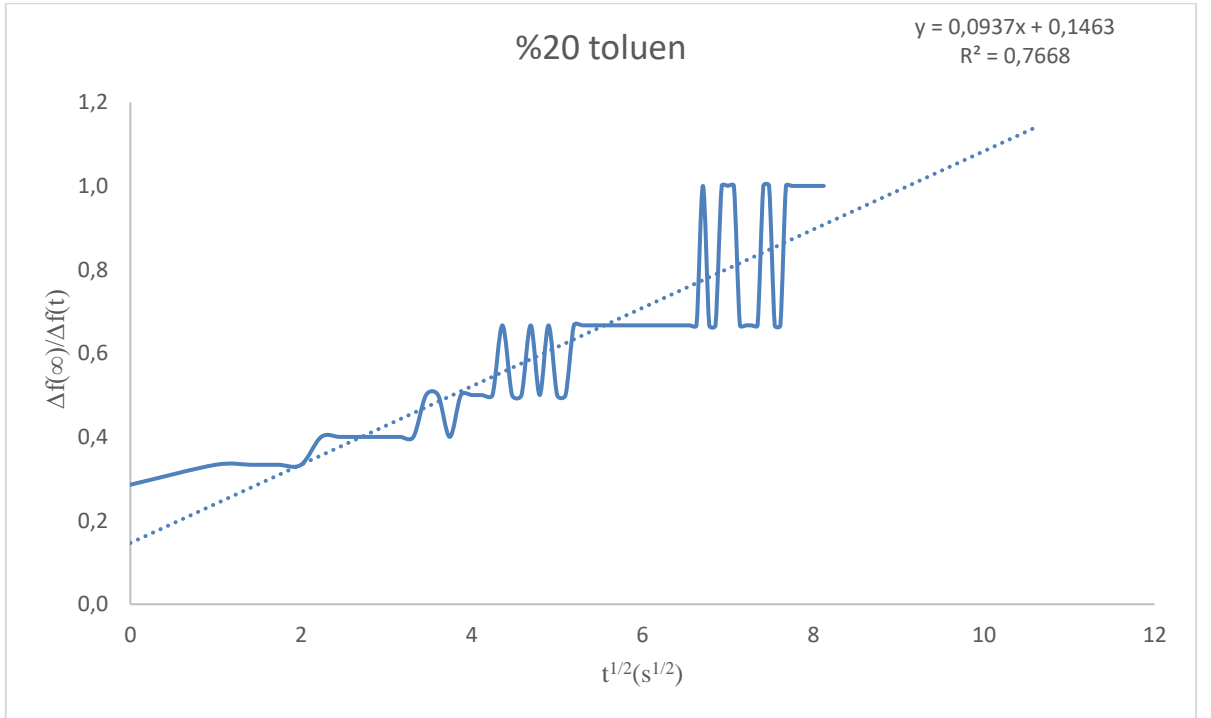
Şekil 3.46: Porp1 maddesinin %100 kloroform için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.



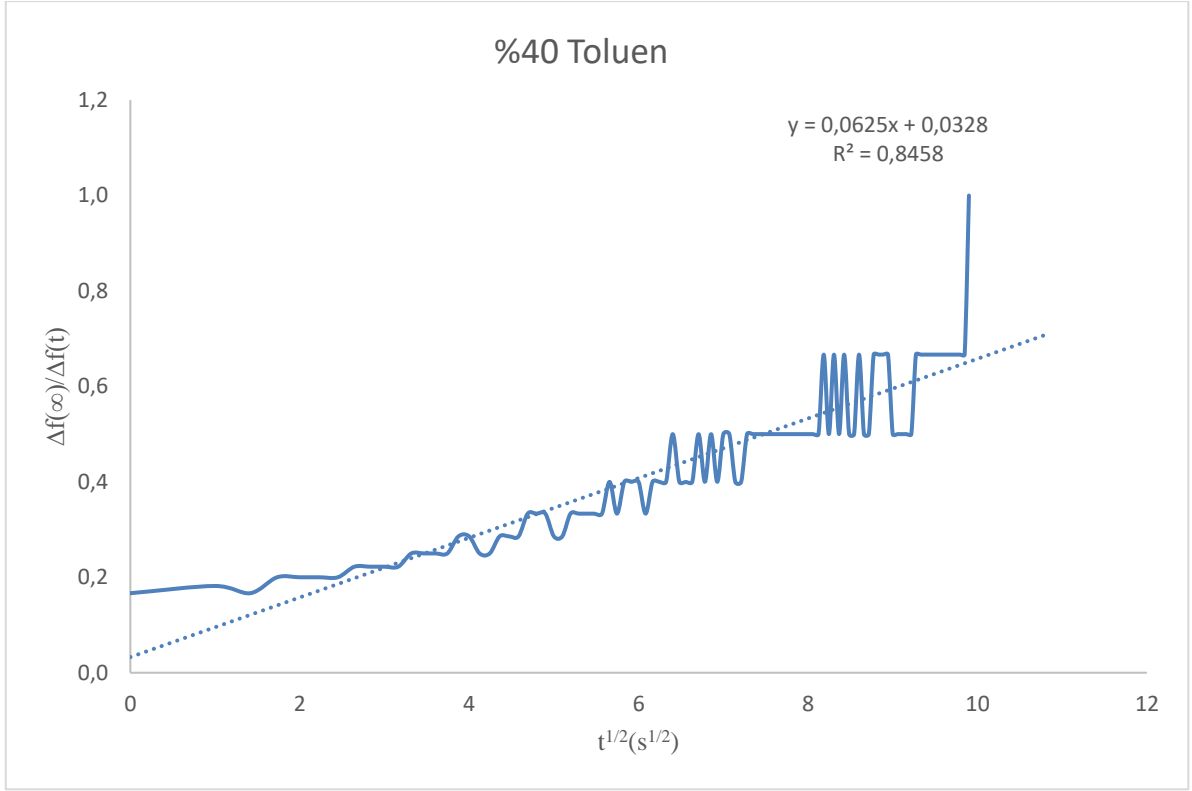
Şekil 3.47: Porp2 maddesinin toluen buharı ile etkileşimi.



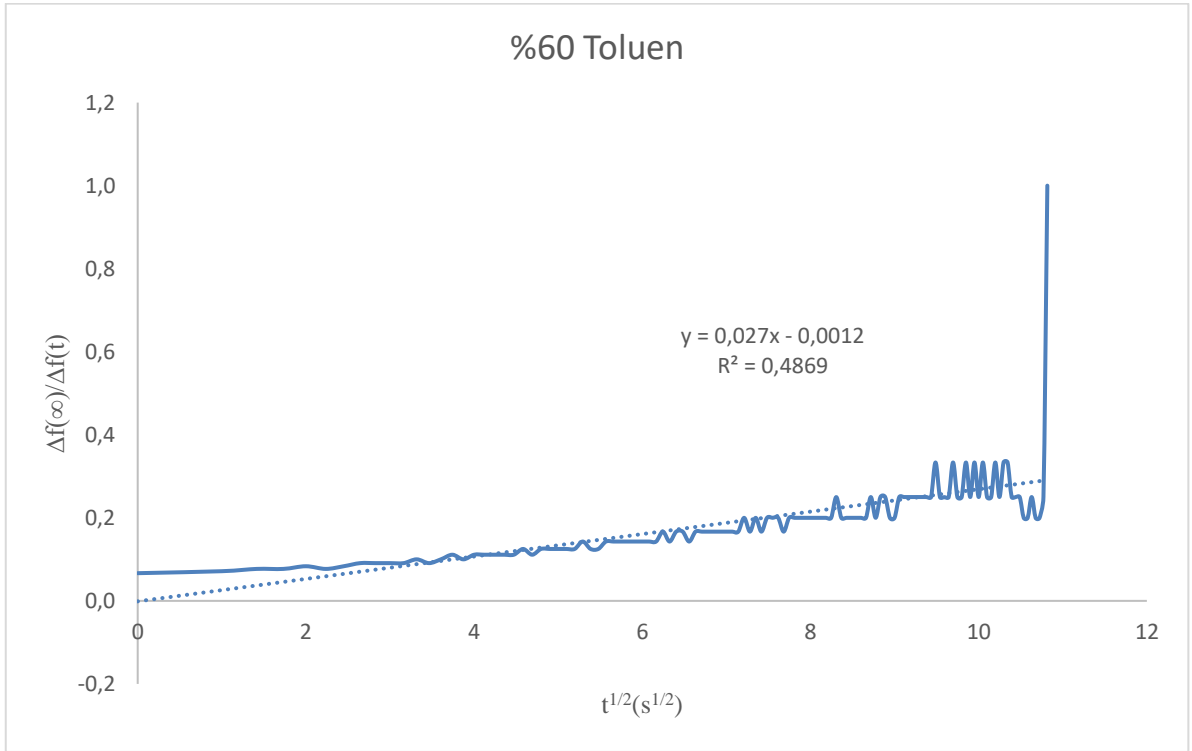
Şekil 3.48: Porp2 maddesinin toluen buharının zamana karşı frekans grafiği.



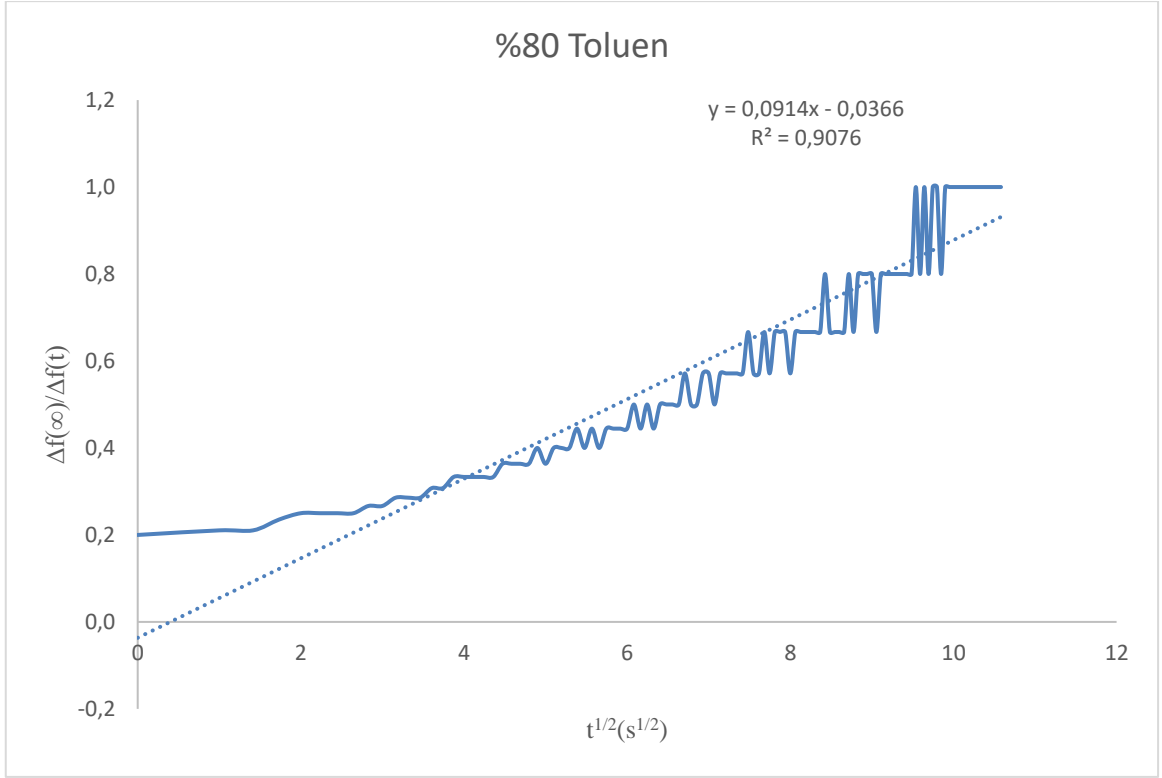
Şekil 3.49: Porp2 maddesinin %20 toluen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.



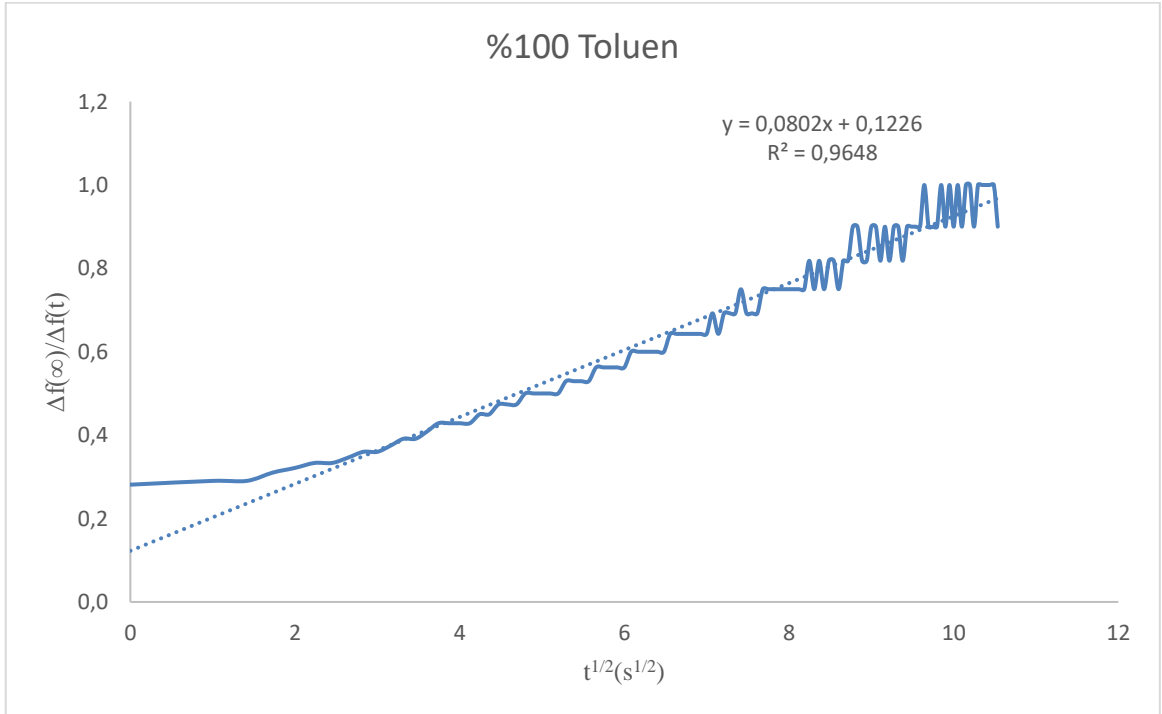
Şekil 3.50: Porp2 maddesinin %40 toluen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.



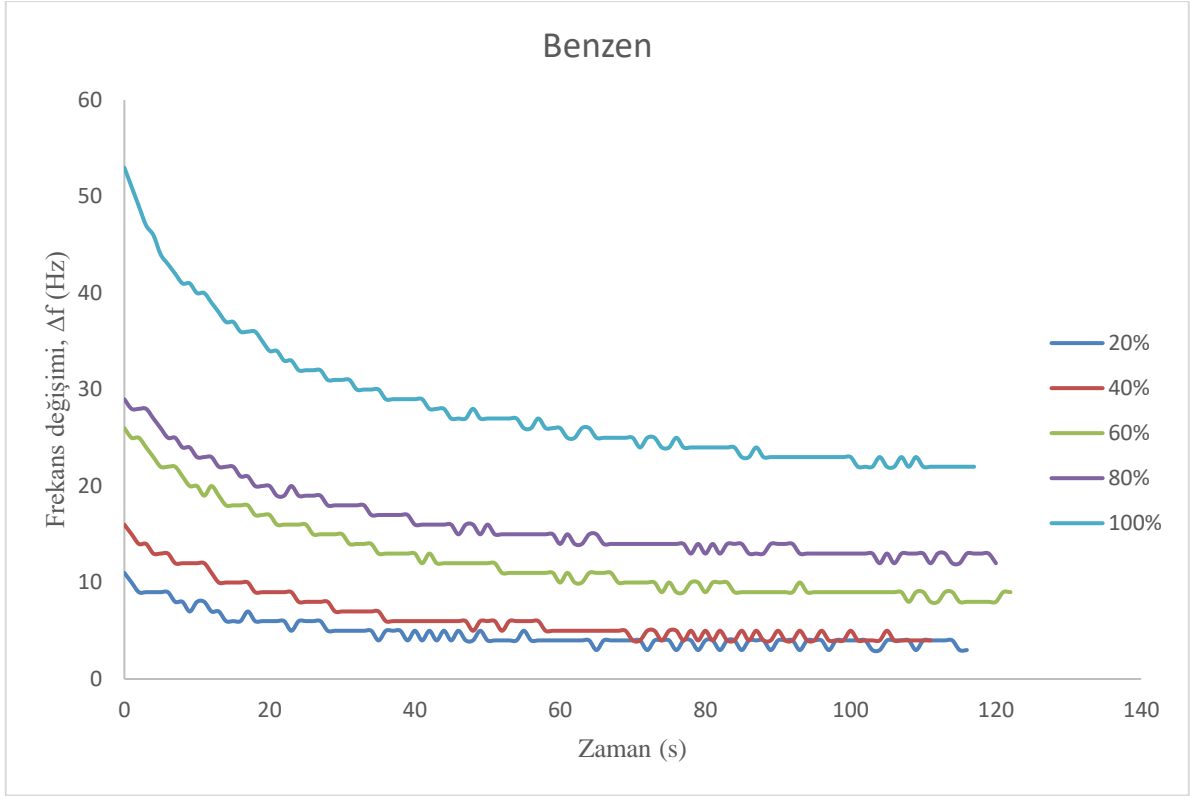
Şekil 3.51: Porp2 maddesinin %60 toluen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.



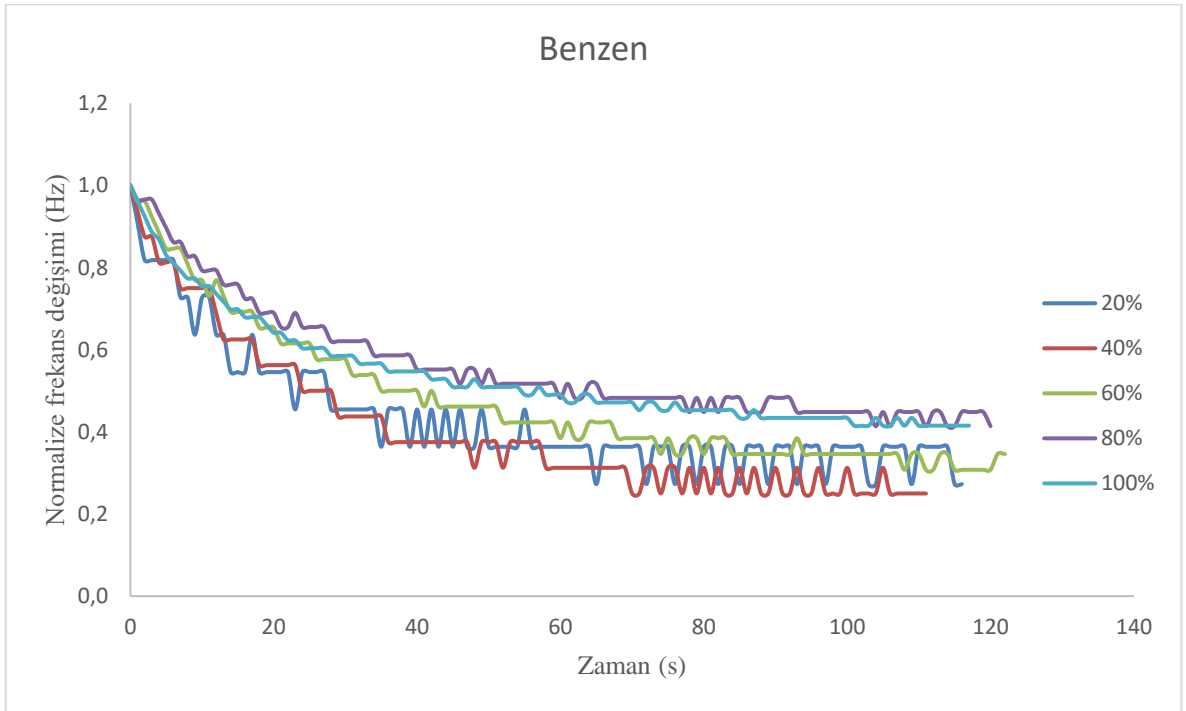
Şekil 3.52: Porp2 maddesinin %80 toluen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.



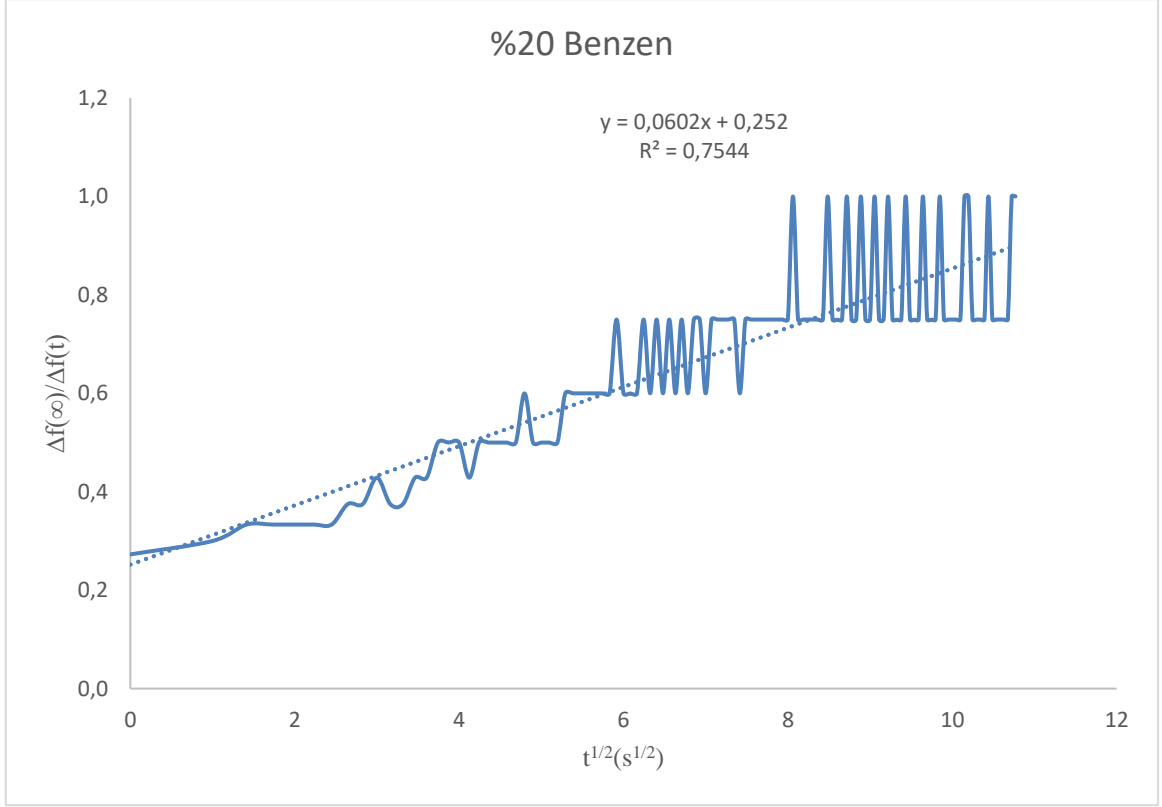
Şekil 3.53: Porp2 maddesinin %100 toluen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.



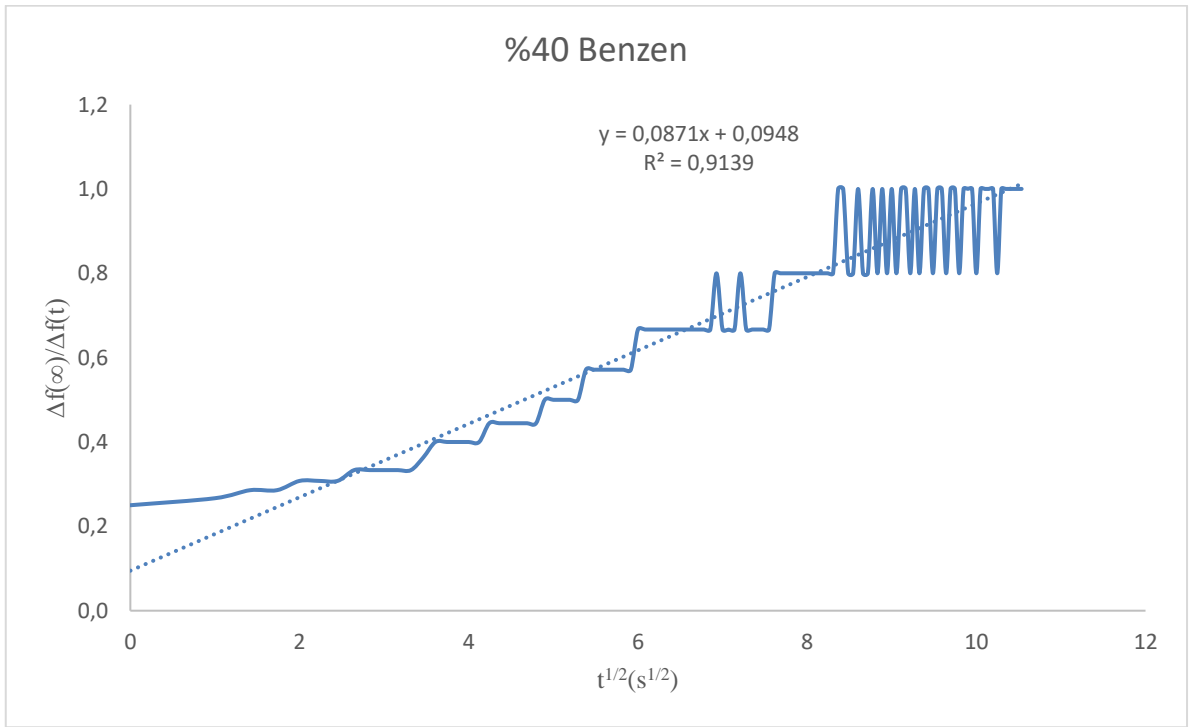
Şekil 3.54: Porp4 maddesinin benzen buharı ile etkileşimi.



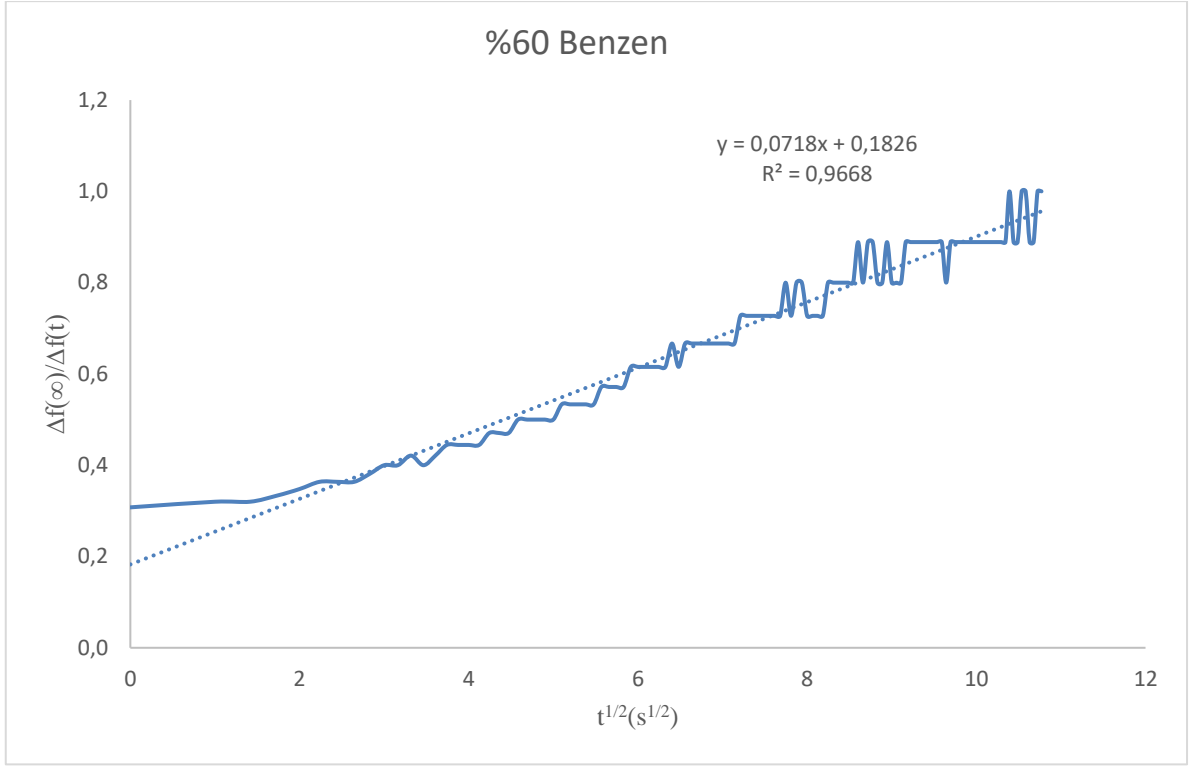
Şekil 3.55: Porp4 maddesinin benzen buharının zamana karşı frekans grafiği.



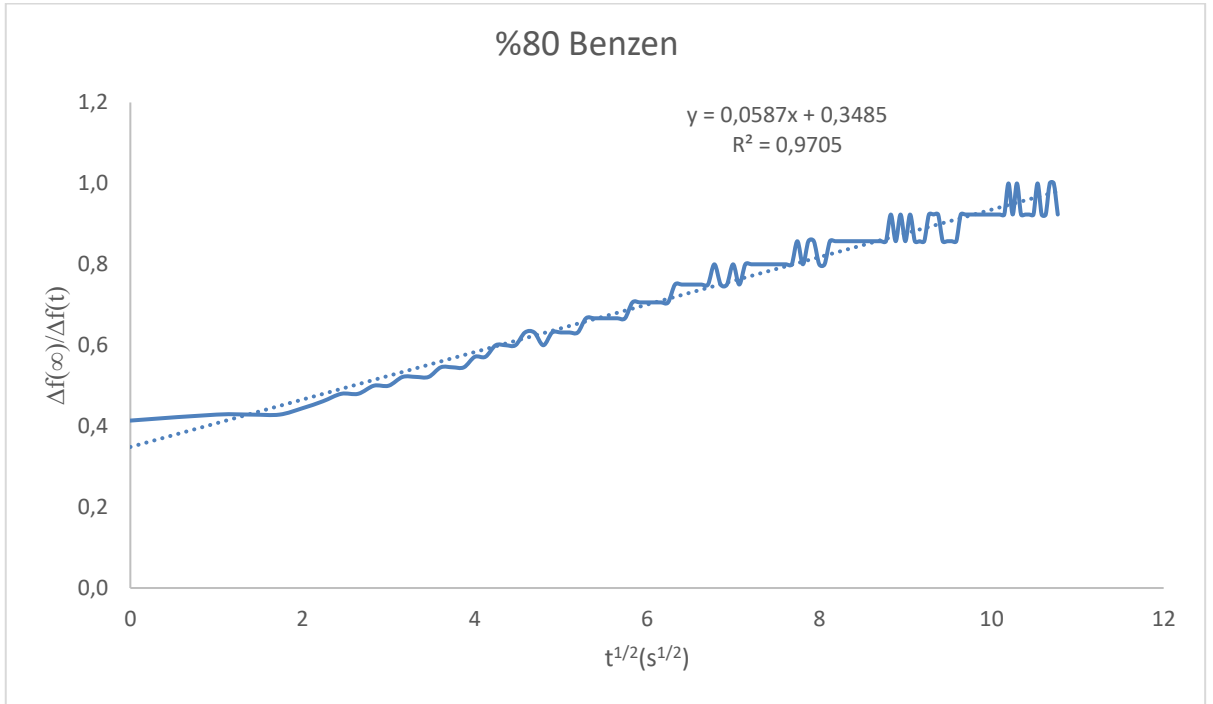
Şekil 3.56: Porp4 maddesinin %20 benzen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.



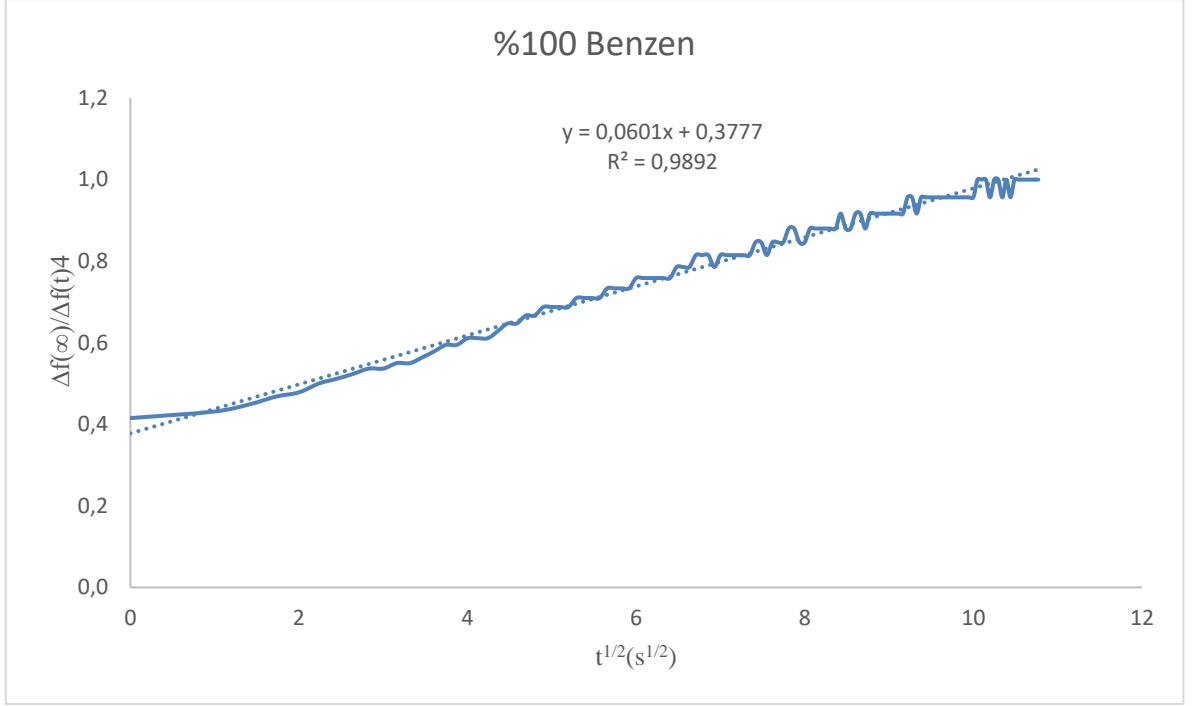
Şekil 3.57: Porp4 maddesinin %40 benzen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.



Şekil 3.58: Porp4 maddesinin %60 benzen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.



Şekil 3.59: Porp4 maddesinin %80 benzen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.



Şekil 3.60: Porp4 maddesinin % 100 benzen için zamanın karekökünün frekans değişimi grafiği.

Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği kullanılarak ince filmler hazırlanmış ve frekans değişimleri ölçülmüştür. Langmuir-Blodgett (LB) ince film transferinde Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) sistemi kullanılarak kuartz kristaller üzerine film kaplanmıştır. Her bir madde için farklı frekans değişimi gözlenmiştir.

Dört porfirin maddesi için ayrı ayrı benzen, toluen, metanol ve kloroform gazlarına maruz bırakılarak frekans değişimleri gözlenmiştir.

İnce filmlerin üzerine %20, %40, %60, %80 ve %100 olarak 5 farklı konsantrasyonda gaz buharları vererek frekans değişimlerini ele alarak difüzyonu incelenmiştir.

Porfirin maddesinin 5 farklı konsantrasyon gaz buharı (benzen, kloroform, metanol, toluen) verilerek, gaz buharının etkileşme sürecindeki frekans değişim verileri (f_t), gaz buharı verildiğinde ince filmle etkileştiği andaki ilk frekansı (f_0) değerine oranlanmıştır.

f_t/f_0 , t sıfırdan başlatılarak 1'e normalize edilir. Konsantrasyon artıkça frekans t^{-7} zaman karşı zamanın kareköküne karşı frekans değişimini inceleriz.

Arsquer (R^2) 1'e yaklaştıkça fiti çok güzel demektir. Yani yapılan hesaplamaların kesinliğini ve netliğini doğrular.

Konsantrasyon artıkça difüzyon katsayısının artışı gözlenmektedir.

Perkin Elmer Chem3D programını kullanarak ince film üretiminde her bir molekülün ayrı ayrı çizilip minimum enerji konferigasyoları da elde edildikten sonra kalınlıkları hesaplanmıştır.

Por1 : 2 Angström

Porp2 : 6 Angström

Porp3 : 6,67 Angström

Porp4 : 8,5 Angström olarak hesaplanmıştır.

Filmler 11 kat kaplandığı için 11 ile çarpılıp cm mertebesine dönüştürüldü.

Porp1 kalınlıkları $d = 2,2 \times 10^{-7}$ cm

Porp2 kalınlıkları $d = 6,6 \times 10^{-7}$ cm

Porp3 kalınlıkları $d = 7,34 \times 10^{-7}$ cm

Porp4 kalınlıkları $d = 9,35 \times 10^{-7}$ cm olarak hesaplandı.

Buradan porfirin maddesinin kalınlıkları hesaplanarak, Fick yasasından yararlanarak difüzyon katsayılarını (D) hesaplanmıştır.

Tablo 3.2: Porp1 maddesinin difüzyon hesapları.

Porp1	Benzen	Eğim	R ²	Difüzyon (cm ² /s)
d=2,2x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,0961	0,05270	87,72x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,0249	0,04720	5,88x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,044	0,09171	18,38x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,0211	0,96840	4,22x10 ⁻¹⁸
	%100	m = 0,0584	0,98140	32,39x10 ⁻¹⁸

Porp1	Kloroform	Eğim	R ²	Difüzyon(cm ² /s)
d=2,2x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,715	1	48,55x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,0374	0,9623	13,28x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,0533	0,9822	26,98x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,0472	0,9950	21,16x10 ⁻¹⁸
	%100	m =0,0594	0,9899	33,514x10 ⁻¹⁸

Porp1	Metanol	Eğim	R ²	Difüzyon (cm ² /s)
d=2,2x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,0301	0,5100	8,60x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,0285	0,4701	7,71x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,0523	0,8627	25,98x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,0588	0,9679	32,84x10 ⁻¹⁸
	%100	m =0,031	0,9628	9,12x10 ⁻¹⁸

Porp1	Toluen	Eğim	R ²	Difüzyon (cm ² /s)
d=2,2x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,1522	0,08417	2,20x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,0396	0,68430	14,99x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,0217	0,28330	4,47x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,0419	0,94400	16,67x10 ⁻¹⁸
	%100	m =0,0643	0,98280	39,27x10 ⁻¹⁸

Tablo 3.3: Porp2 maddesinin difüzyon hesapları.

Porp2	Benzen	Eğim	R ²	Difüzyon (cm ² /s)
d=6,6x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,0265	0,7720	60,03x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,0206	0,8880	36,27x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,0367	0,9537	115,14x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,0394	0,9704	132,70x10 ⁻¹⁸
	%100	m = 0,0795	0,9813	540,29x10 ⁻¹⁸

Porp2	Kloroform	Eğim	R ²	Difüzyon (cm ² /s)
d=6,6x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,0405	0,9221	140,21x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,0352	0,9466	105,32x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,0468	0,9876	187,23x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,0555	0,9849	263,31x10 ⁻¹⁸
	%100	m = 0,0704	0,9809	423,68x10 ⁻¹⁸

Porp2	Metanol	Eğim	R ²	Difüzyon (cm ² /s)
d=6,6x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,0347	0,6987	102,93x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,0711	0,8532	432,15x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,0695	0,7530	412,92x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,574	0,6530	255,78x10 ⁻¹⁸
	%100	m = 0,0815	0,05536	567,82x10 ⁻¹⁸

Porp2	Toluen	Eğim	R ²	Difüzyon(cm ² /s)
d=6,6x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,0937	0,7668	750,54x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,0625	0,8458	5342,90x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,0237	0,8868	48,016x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,0914	0,9076	714,15x10 ⁻¹⁸
	%100	m = 0,0802	0,9648	549,85x10 ⁻¹⁸

Tablo 3.4: Porp3 maddesinin difüzyon hesapları.

Porp3	Benzen	Eğim	R ²	Difüzyon (cm ² /s)
d=7,34x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,1544	0,3155	2520,55x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,1077	0,5348	1223,40x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,124	0,6210	1625,71x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,071	0,6978	532,98x10 ⁻¹⁸
	%100	m = 0,0863	0,7860	787,45x10 ⁻¹⁸

Porp3	Kloroform	Eğim	R ²	Difüzyon (cm ² /s)
d=7,34x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,0451	0,9465	215,05x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,0445	0,9661	209,37x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,0454	0,9808	217,92x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,0536	0,9878	303,76x10 ⁻¹⁸
	%100	m = 0,0461	0,9945	224,70x10 ⁻¹⁸

Porp3	Metanol	Eğim	R ²	Difüzyon (cm ² /s)
d=7,34x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,1159	0,7570	14,20x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,0649	0,7830	445,53x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,0682	0,9105	491,77x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,0858	0,9737	778,35x10 ⁻¹⁸
	%100	m = 0,0712	0,9638	535,99x10 ⁻¹⁸

Porp3	Toluen	Eğim	R ²	Difüzyon (cm ² /s)
d=7,34x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,1363	0,8628	19,64x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,0004	0,0016	0,16x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,0668	0,9578	471,71x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,065	0,0034	446,71x10 ⁻¹⁸
	%100	m = 0,0969	0,0543	992,77x10 ⁻¹⁸

Tablo 3.5: Porp4 maddesinin difüzyon hesapları.

Porp4	Benzen	Eğim	R ²	Difüzyon (cm ² /s)
d=9,35x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,0602	0,7544	621,76x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,0871	0,9139	1301,57x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,0718	0,9668	884,46x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,0587	0,9705	591,16x10 ⁻¹⁸
	%100	m = 0,0601	0,9862	619,70x10 ⁻¹⁸

Porp4	Kloroform	Eğim	R ²	Difüzyon (cm ² /s)
d=9,35x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,0366	0,9315	229,82x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,0389	0,9694	259,61x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,0453	0,9919	352,07x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,059	0,9890	597,22x10 ⁻¹⁸
	%100	m = 0,0531	0,9927	483,75x10 ⁻¹⁸

Porp4	Metanol	Eğim	R ²	Difüzyon (cm ² /s)
d=9,35x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,043	0,3845	317,22x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,0691	0,9740	819,19x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,0609	0,7623	636,30x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,0751	0,9302	967,63x10 ⁻¹⁸
	%100	m = 0,0697	0,9331	833,48x10 ⁻¹⁸

Porp4	Toluen	Eğim	R ²	Difüzyon (cm ² /s)
d=9,35x10 ⁻⁷ cm	%20	m = 0,0584	0,8039	585,13x10 ⁻¹⁸
	%40	m = 0,0731	0,8540	1019,86x10 ⁻¹⁸
	%60	m = 0,0699	0,9301	838,27x10 ⁻¹⁸
	%80	m = 0,0681	0,9509	795,65x10 ⁻¹⁸
	%100	m = 0,0663	0,9839	754,15x10 ⁻¹⁸

4.SONUÇ

Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretimi için kullanılan porfirin maddesinin çözücü ve çözeltileri hazırlanarak Langmuir-Blodgett (LB) ince film teknesinde üretilmiştir.

Su yüzeyindeki porfirin moleküllerinin davranışlarını incelemek için izoterm grafikleri elde edilmiştir. İzoterm grafikleri, dört madde için katı faz aralıkları bulunmuş, üretim için uygun basınç değerleri saptanmıştır. Dört madde için basınç değerleri 17.5 mN m^{-1} kullanılmıştır.

Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretimi kuartz kristal altaş kullanılmıştır. Dört maddede (Porp1, Porp2, Porp3, Porp4) ince film üretimi izoterm grafiği ile belirlenen 17.5 mN m^{-1} basınç değerinde gerçekleşmiştir.

İnce film üretimi kuartz kristal üzerine kinetik çalışmalar yapılmıştır. Üretilen ince filmler benzen, toluen, kloroform ve metanol gazlarına maruz bırakılmıştır. İnce filmler kloroform gazına yüksek tepki göstermiştir.

Yüzey alanının artması gaz ile ince film maddelerinin etkileşmesini olumlu yönde etkilediği söylenebilir.

Fick difüzyon yasasının bu sistemde çalıştığı gözlenmiştir.

%100 doymuş gaz buharlarında daha hızlı difüzyon olduğu gözlenmiştir. Difüzyon en hızlı %100'lerde gerçekleştiği gözlenmiştir.

Küçük hacimlerde çalışıyoruz dolayısıyla oransal olarak gazın hücre içerisinde az olması difüzyonunun daha yavaş gerçekleşmesini sağlıyor.

Gaz buharlarının çözünürlük parametreleri porfirin maddesine yakın olan daha iyi etkileşiyor.

Difüzyon katsayıları kullanılan her bir gaz için ayrı ayrı hesaplanmış ve gazların konsantrasyonları arttıkça difüzyon katsayıları arttığı görülmüştür.

İnce filmlere %20 - %40 - %60 - %80 - %100 gaza maruz bırakılarak elde edilen difüzyon katsayıları porfirinlere metal grupları eklendikçe difüzyon katsayılarının arttığı gözlenmiştir.

5.KAYNAKLAR

- [1] <http://www.merriam-webster.com/dictionary/> pollution, (2010)
- [2] Çaycı, D., Porfirin Langmuir Blodgett (LB) İnce Filmlerin Gaz Etkileşme ve Yüzey Özellikleri Arasındaki İlişkinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2010)
- [3] Yıldırım, G., Benzoik Asit Türevi Langmuir Blodgett İnce Filmlerin Elektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2014)
- [4] <http://www.ksvltd.com/content/index/keylbfilm>, (.0104.2019)
- [5] Richardson, T. H., *Functional Organic and Polymeric Materials*, John Wiley Sons, Sheffield, (2002)
- [6] Goss, K. U. And R. P. Schwarzenbach, ‘‘Rules of Thumb for Assessing Equilibrium Partitioning of Organic Compounds: Successes and Pitfall’’, *Journal of Chemical Education* 80(4): 450-455, (2003)
- [7] Özbek, Z., Organik İnce Filmlerin Gaz Sensör Karakterizasyonu ve Kinetik Mekanizmalarının İncelenmesi, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2011)
- [8] Çapan, R., Başaran, İ., Richardson, T. H., Lacey D., ‘‘Materials Science and Engineering’’, 245-239, (2002)
- [7] Petty, M. C., *Film deposition, Langmuir Blodgett Films*, Cambridge University Press, Cambridge, (1996)

- [8] Evyapan, M., Organik Gaz Sensörlerinin Langmuir Blodgett İnce Film Tekniği ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilimdalı, Balıkesir, (2005)
- [9] Ulman, A., *An Introduction to Ultrathin Organic Film From Langmuir Blodgett to Self Assembly*, Academic Press, New York, (1991)
- [10] Alp, İ., *Langmuir Blodgett (LB) İnce Filmlerin Pyroelektrik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, (2004)
- [11] Holler, F. J., Skoog, D. A., Crouch, S. R., ‘‘Principles of Instrumental Analysis (6th ed.), Cengage Learning’’, (2007)
- [12] Erdoğan, M., Açıkbaş, Y., Soykan, N., Çankaya, R., Çapan, R., ‘‘Optical and chemical sensor properties of Langmuir Blodgett thin films coated with N cyclohexylmethacrylamide monomer’’, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 20, 520-525, (2018)
- [13] www.mustafaaltinisik.org. Uk/89-1-11 pdf (01.04.2019)
- [14] <http://en.wikipedia.org/wiki/Porphyrin> (01.04.2019)
- [15] Altınışık, M., Porfirinler. Yapıları, Sınıflandırmaları ve Genel Özellikleri, Sunum. Adnan Menderes Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyokimya Anabilim Dalı, Aydın, (2009)
- [16] Çapan, İ., Tarımcı, Ç., Çapan, R., ‘‘Fabrication of Langmuir Blodgett Thin Films of Porphyrin and Investigation on Their Gas Sensing Properties, Sensors and Actuators,’’ B, 126-130 (2010)
- [17] Brittle, S. A., Richardson, T. H., Hutchinson, J., Hunter, C.A.,’’ Comparing Zinc and Manganese Porphyrin LB Films as Amine Vapour Sensing Materials’’, *Collo, Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 321, 29-33 (2008)

- [18] Akrajas, A. U., Salleh, M. M., Yahaya, M., ‘‘Self Assembly Monolayer of Cepper(II) meso-tetra(4-sulfanatophenyl)Porphyrin as an Optical Gas Sensor, Sensors and Actuators’’ B, 101, 231-235 (2004)
- [19] Richardson, T. H., Dooling, C. M., Jones, L. T., Brook, R. A., ‘‘Development and Optimization of Porphrin Gas Sensing LB Films, Advances in Colloid and Interface Science,’’ 116, 81-96 (2005)
- [20] Pavinatto, F. J., Gameiro Jr., A. A., Dinelli, L. R., Romualdo, L. L., Batist, A. A., Barbosa Neto, N. M., Oliveira Jr., O. N., ‘‘Langmuir and Langmuir Blodgett (LB) Films of Tetrapyridyl Metalloporphyrins,’’ Appl. Surf. Sci., 254, (2008)
- [21] Li, X., Xu, W., Itoh, T., Ikehata, A., Zhao, B., Li, B., Ozaki, Y., ‘‘Effect of a Central Metal on the Organization of 5,10,15,20-tetra-(p-chlorophenyl)-rare Earth Porphyrin Hydroxyl Compound at the Air/Water Interface and in Langmuir Blodgett Films,’’ J. Colloid Interface Sci., 284, (2005)
- [22] Çapan, İ., Kendiliğinden Yığılma ve Dönel Kaplama Yöntemleri ile Üretilen Organik İnce Filmlerin Gaz Algılayıcı Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2008)
- [23] Ulman, A. Langmuir Blodgett Films, *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir Blodgett to Self Assembly*, Academic Press Inc, San Diego, (1991)
- [24] <http://en.wikipedia.org/wiki/Piezoelectricity>
- [25] Shen, D., Kang, Q., Wang, Y., Hu, Q., Du, J., ‘‘New Cut Angle Quartz Crystal Microbalance with Low Frequency Temperature Coefficients in an Aqueous Phase,’’ Talanta 76, 803-808 (2008)
- [26] Çınar, M. O., Ülgen, Ş. D., Çubukçu, E., Koçum, İ. Ç., Molekül Algılama Amaçlı Ayomik Kuvvet Mikroskobu Tasarımı ve Üretilmesi, Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı, İstanbul, (2005)

- [27] Çubukçu, H. E., *Atomik Kuvvet Mikroskobu Tasarımı, İmalatı ve Biyosensör Olarak Modifikasyonu*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, (2005)
- [28] http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy, (2016)
- [29] Heriot, S. Y., Zhang H-L., Evans, Evans, S. D., ‘‘Multilayers of 4-methylbenzenethiol functionalized gold nanoparticles fabricated by Langmuir Blodgett and Langmuir Schaefer deposition’’,*Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.* (2005)
- [30] Miura Y. F., Kurashige, Y., Hirano, Y., Kawata, J., Sugi, M., ‘‘Thin Solid Films’’, 327-329, 443-445, (1998)
- [31] Kang, K. H., Kim, D. K., Kim, J. M., Jung, S. B., Chang, J. S., Kwon, Y. S., ‘‘Sensors and Actuators’’ B77,293-296, (2001)
- [32] Kanazava, K., Cho N. J., ‘‘Quartz Crystal Microbalance as a Sensor to Characterize Macromolecular Assembly Dynamics’’, Vol. Journal of Sensors, (2009)
- [33] Erdem Z., Gürgen, F., Ebeoğlu, M.A., Taşaltın, C., Öztürk, Z. Z., ‘‘Kuartz Kristal Mikrobalsan Algılayıcı Dizisi Sinyalleri için Öznitelik Çıkarma’’, (2001)
- [34] Nakamura, K., Nakamoto, T., Moriumi, T., ‘‘Sensors and Actuators’’, B61, 6-11, (1999)
- [35] Apaydın, F., *Magnetik Rezonans*, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ankara, Ders Kitapları No:3, (1996)
- [36] Petty, M.C., *Monolayer Materials, Langmuir Blodgett Films*, Cambridge University Press, Cambridge, (1996)

- [37] Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üni. Yayınları, A-64, (1997)
- [38] Parry, D. AÇ, Sallah, M. M., Miller, L. S., Peterson, I. R., and Hollyoak, R., *Supramolecular Science*, 4, 427-435, (1997)
- [39] www.fizik.itu.edu.tr/mfl/mfl_foy/06absrb_spektroskopisi.doc, (01.04.2019)
- [40] Haliza Abd. Majid, W., *Pyroelectric Activity in Cyclic and Linear Polysilozane Langmuir Blodgett Films*, PhD. Thesis, Department of Physics, University of Sheffield, (1994)
- [41] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitapevi, Ankara (1998)
- [42] www.islamidavet.com/kutuphane/2011/07/12/porfirin-nedir/, (01.04.2019)
- [43] İlhan, B., Merkez Metal Atomu İçeren ve İçermeyen Oktakis Ftalosiyanın Maddeleri Kullanarak Üretilen İnce Filmlerin Uçucu Organik Buhar ile Etkileşme Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2015)
- [44] <https://prezi.com/zfn-mpslkmu-/ince-film-kaplama/> (01.04.2019)
- [45] Büyükçelebi, T., Bazı Porfirin Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışları ve Yüzey Absorpsiyonlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya, (2009)
- [46] Saraoğlu, H. M., Çakmak, N., ‘‘Nefes Kokusundan Hastalık Tanısı için Nefes Neminin QCM Sensörlere Etkisinin Yapay Sinir Ağı ile İncelenmesi’’, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, 435-441, (2008)